

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES REDOX EN
TRE COMPLEXOS DE FERRO COM O LIGANTE HE
XADENTADO AMINO-IMINO-OXIMA E POLICARBO
XILATO DE COBALTO.

TESE SUBMEDIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS".

MANOEL LIMA DE MEDEIROS

FLORIANÓPOLIS

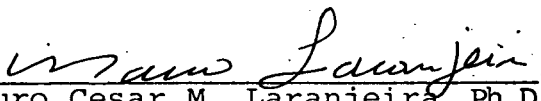
SANTA CATARINA - BRASIL

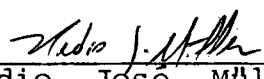
MARÇO - 1987

ESTUDOS CINÉTICOS DAS REAÇÕES REDOX EN
TRE COMPLEXOS DE FERRO COM O LIGANTE HE
XADENTADO AMINO-IMINO-OXIMA E POLICARBO
XILATOS DE COBALTO.


MANOEL LIMA DE MEDEIROS

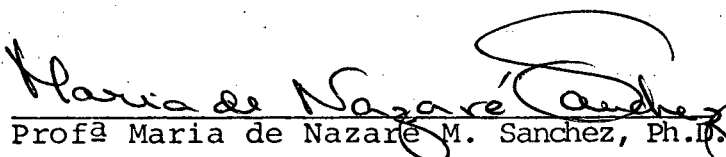
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA
BANCA EXAMINADORA.


Prof. Mauro Cesar M. Laranjeira, Ph.D.
Orientador


Prof. Hedio José Müller, Ph.D.
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Mauro Cesar M. Laranjeira, Ph.D.


Profª Maria de Nazare M. Sanchez, Ph.D.


Prof. Cesar Vitorio Franco, Ph.D.

"Uma teoria pode ser verificada pela experiência , mas não existem maneiras de sair-se da experiência para a construção de uma teoria(...). A tarefa do cientista é a de atingir as leis elementares universais, a partir das quais, o cosmos possa ser construído com base na pura dedução. Ele é levado a isso por nenhum caminho lógico, mas pela intuição. Seu esforço cotidiano brota diretamente do coração"

Albert Einstein

"A vida é a busca incessante de pontos de apoio ,
que definam com precisão o centro de equilíbrio do nosso próprio
ser"

À minha esposa, pelo carinho, compreensão e presença constante e aos nossos três filhos. Ela, ponto de apoio do meu presente. Eles, pontos de apoio da esperança de novos amanhã.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Mauro C.M. Laranjeira, pela orientação competente, amizade e disponibilidade a todos os momentos demonstrados, tornando possível a concretização deste trabalho.

- Aos Prof.^{OS} Drs. César Vitório Franco e Maria de Nazaré de M. Sanchez pelo apoio e colaboração durante a realização e discussão deste trabalho.

- Aos Prof.^{OS} Ademir Neves e Antônio Carlos Joussef, pela amizade, apoio e colaboração no decorrer deste trabalho.

- Aos professores e colegas, pelo apoio cultural e moral a nós prestados.

- A todos os amigos e colegas de Pós-Graduação, em especial ao grupo de Inorgânica pela valiosa contribuição e amizade recebidas no dia a dia dos trabalhos experimentais.

- Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação e às bibliotecárias por toda a colaboração.

- Aos colegas do Depto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, pela amizade, e à CAPES pelo apoio financeiro.

- À UFSC, pelo ambiente saudável e cordial acolhida.

- A meus pais; a meu sogro (in-memoria) e minha sogra; a meus irmãos e cunhados, por todo bem que lhes quero e pelo apoio e incentivo de todos recebidos.

ÍNDICE GERAL

PAG.

CAPÍTULO I - Introdução

1.1 - Objetivo deste trabalho.....	1
1.2 - Tunelamento eletrônico.....	3
1.3 - Teoria de Marcus.....	8
1.4 - Reações com transferência de elétrons. Aspectos teóricos.....	14
1.4.1 - Mecanismo de transferência de elétron por esfera interna.....	14
1.4.2 - Mecanismo de transferência de elétron por esfera externa.....	17
1.5 - Parâmetros de ativação termodinâmicos.....	20
1.6 - Efeito da força iônica.....	25
1.7 - Complexos de ferro.....	27
1.7.1 - Química dos complexos de ferro-oxima.....	27
1.8 - Química dos complexos de cobalto.....	37
1.8.1 - Química dos carboxilatos de cobalto.....	40

CAPÍTULO II - Parte experimental

2.1 - Instrumentação.....	47
2.2 - Materiais.....	47
2.3 - Sínteses.....	48
2.3.1 - Síntese do ferro(II)-amino-imino-oxima.....	48
2.3.1.1 - Preparação de ligante LH ₂	48
2.3.1.2 - Preparação do complexo Fe ^{II} LH ₂ (ClO ₄) ₂	49
2.3.2 - Síntese do complexo etilenodiaminotetraacetatocobaltato(III).....	49
2.3.3 - Síntese do carbonato de cobalto.....	51
2.3.4 - Síntese do complexo tris(oxalato) cobaltato(III) de potássio.....	54

2.3.5 - Síntese do complexo bis(dipicolinato cobaltato(III)).....	57
2.3.6 - Preparação do complexo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$	60
2.3.7 - Oxidação do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$	60
2.4 - Obtenção e tratamento dos dados cinéticos.....	62
2.5 - Equação geral da Lei de Velocidade.....	63
2.6 - Estequiometria.....	64
2.7 - Identificação dos produtos de reações.....	66

CAPÍTULO III - Resultados

3.1 - Estequiometria.....	67
3.2 - Cinética das reações.....	71
3.2.1 - Cinética da oxidação do complexo ferro(II)- amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	71
3.2.1.1 - Dependência de pH.....	74
3.2.1.2 - Determinação dos parâmetros de ativação termodinâmicos da reação de oxidação do complexos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$ pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	77
3.2.1.3 - Efeito da força iônica.....	80
3.2.1.4 - Análise de produtos.....	80
3.2.2 - Cinética da redução do complexo ferro(III)- amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$	85
3.2.3 - Cinética da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$..	88
3.2.3.1 - Dependência do pH.....	95
3.2.3.2 - Parâmetros de ativação termodinâmicos da reação de oxidação do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$ pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	102
3.2.3.3 - Efeito da força iônica.....	105

3.2.3.4 - Análise dos produto da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	110
3.2.4 - Cinética da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	112
3.2.4.1 - Dependência das concentrações de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	112
3.2.4.2 - Dependência de pH	112
3.2.4.3 - Parâmetros de ativação termodinâmicos da reação de oxidação do $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$ pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	117
3.2.4.4 - Efeito da força iônica	117
3.2.4.5 - Análise dos produtos da reação de oxidação do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$ pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	122

CAPÍTULO IV - Discussão

4.1 - Estequiometria e análise dos produtos de reação	124
4.2 - Parâmetros de ativação termodinâmicos	124
4.3 - Cinética da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	126
4.4 - Cinética da reação de redução do complexo ferro(III)-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$	127
4.5 - Cinéticas da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	135
4.6 - Cinéticas da reação de oxidação do complexo ferro-amino-imino-oxima pelo complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	136
4.7 - Considerações de Marcus	143
4.8 - Correções eletrostáticas para os valores das constantes de auto troca k_{11}	156

CAPÍTULO V - Conclusões.....165

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....167

ÍNDICE DE TABELAS

	PAG.
Tabela 1 - Potenciais (V versus ENH, 25°C) dos pares redox do complexo ferro-amino-imino-oxima.....	36
Tabela 2 - Constantes de velocidade redox (k , $M^{-1}s^{-1}$) para algumas reações de esfera externa de cobalto e de rutênio.....	38
Tabela 3 - Potenciais dos pares redox: etilenodiaminotetraacetatocobaltato, tris(oxalato) cobaltato e bis(dipicolinato) cobaltato.....	46
Tabela 4 - Comprimento de onda maxima (γ) e coeficiente de absorvidade molar (ϵ) dos complexos de Fe^{II} , Co^{III} e de Co^{II} (aq).....	65
Tabela 5 - Estequiometria da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo Co^{III} (EDTA) $^-$, pH = 7,00; temp. = 25°C; 0,10 M de $NaNO_3$	68
Tabela 6 - Estequiometria da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo Co^{III} (OX) $_3^{3-}$, pH = 7,00, 25°C e 0,10 M $NaNO_3$	69
Tabela 7 - Estequiometria da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo complexo Co^{III} (dipic) $_2^-$, pH = 3,00 30°C e 0,10 M de $NaNO_3$	70
Tabela 8 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo Co^{III} (EDTA) $^-$ a diferentes concentrações; pH = 6,00, 25°C e 0,10 M de $NaNO_3$	72
Tabela 9 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo Co^{III} (EDTA) $^-$, obtidas a partir das	

- constantes de velocidades observadas; a 25°C e 0,10 M NaNO_3 75
- Tabela 10 - Constantes de velocidade de segunda ordem, a diferentes temperaturas para a reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$; pH = 6,20; 0,10 M de NaNO_3 78
- Tabela 11 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, em função da variação da força iônica; pH = 6,90, 25°C..... 81
- Tabela 12 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de redução do ferro(III)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, obtidas a partir das constantes de velocidades observadas; 25°C; 0,10 M de NaNO_3 .. 86
- Tabela 13 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxi ma pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$; 25°C; 0,10 M de NaNO_3 90
- Tabela 14 - Constantes de velocidade de segunda ordem e constantes de protonação para a reação entre o complexo ferro(II)-amino-imino-oxima e o complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$; 25°C; 0,10 M de NaNO_3 98
- Tabela 15 - Constantes de velocidade de segunda ordem, obtidas a partir da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$; 25°C; 0,1 M de NaNO_3 99
- Tabela 16 - Constantes de velocidade de segunda ordem, obtidas a partir da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$; 25°C; 0,1 M NaNO_3 ... 100

- Tabela 17 - Constantes de velocidade de segunda ordem, a diferentes temperaturas para a reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$; pH = 6,20; 25°C; 0,10 M de NaNO_3 103
- Tabela 18 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ em função da variação da força iônica pH = 5,60; 25°C..... 106
- Tabela 19 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ em função da variação da força iônica; pH = 4,40; 25°C..... 108
- Tabela 20 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$ a diferentes concentrações; pH = 2,0; 25°C; 0,10 M de NaNO_3 113
- Tabela 21 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$; 11°C; 0,20 M, nos pH's 1,00; 1,50 e 2,00; 0,10 M até pH = 4,00..... 115
- Tabela 22 - Constantes de velocidade de segunda ordem a diferentes temperaturas, para a reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$; 0,10 M de NaNO_3 ; pH = 4,00..... 118
- Tabela 23 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$ em função da variação da força iônica; pH = 2,20; 25°C..... 120

Tabela 24 - Parâmetros de ativação termodinâmicos para a reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima; 0,1 M de NaNO ₃	125
Tabela 25 - Constantes de ionização e constantes de velocidade de segunda ordem para os sistemas Fe ^{II} _L - Co ^{III} (EDTA) ⁻ e Fe ^{III} _L ⁺ - Co ^{II} (EDTA) ²⁻	131
Tabela 26 - Razões das constantes de velocidade de segunda ordem calculadas e medidas experimentalmente para a oxidação do complexo de ferro(II)-amino-imino-oxima.....	146
Tabela 27 - Constantes de velocidade de segunda ordem, equilíbrio e auto-troca para as reações redox das espécies (Fe ^{III/II} _L) ⁺⁰	148
Tabela 28 - Constantes de velocidade de segunda ordem, equilíbrio e de auto-troca para as reações redox das espécies (Fe ^{III/II} _{LH}) ^{+2/+}	149
Tabela 29 - Constantes de velocidade de auto troca para as reações entre a espécie Fe ^{II} _{LH} ²⁺ e alguns complexos de cobalto(III).....	150
Tabela 30 - Dados obtidos a partir dos valores na tabela 27, para a reação redox da espécie (Fe ^{III/II} _L) ^{+1/0}	152
Tabela 31 - Dados obtidos, a partir dos valores contidos na tabela 28, para a reação redox da espécie (Fe ^{III/II} _{LH}) ^{+2/+1}	153
Tabela 32 - Efeitos das interações eletrostáticas sobre as constantes de velocidade para a reação de auto-troca de elétron do par redox (Fe ^{III/II} _L) ⁺⁰ a 25°C, 0,10 M de NaNO ₃	162

Tabela 33 - Efeitos das interações eletrostáticas sobre as constantes de velocidade para a reação de auto-troca de elétron do par redox (Fe ^{III/II} _{LH}) ^{+2/+} a 25°C; 0,10 M de NaNO ₃	163
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

PAG.

- Figura 1 - Perfil da superfície de energia potencial dos reagentes R ($O_{x_1} + Red_2$) e dos produtos, P ($Red_1 + O_{x_2}$) de uma reação de auto-troca de elétrons ($\Delta G^0 = 0$) como uma função da configuração mucelar de todos os átomos do sistema ¹ 4
- Figura 2 - Diagrama esquemático de um orbital exibindo o de crêscimo do potencial de energia e o aumento da afinidade eletrônica com a excitação de uma molécula¹³ 24
- Figura 3 - Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^6 28
- Figura 4 - Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^5 29
- Figura 5 - 5a = ligante hexadentado H_2L onde L = oxima-imino amino. 5b = complexo $Fe(H_2L)^{2+}$ (ferro-oxima-imino diprotonado) 30
- Figura 8 - 8a = μ -carboxilato)-di- μ -hidroxo-bis[triaminocobalto(III)] ; 8b = intermediário com ligações pi. [..... 42
- Figura 9 - 9a = $Co^{III}(EDTA)^-$; 9b = $Co^{III}(OX)_3^{3-}$ e
9c = $Co^{III}(dipic)_2^-$ 43

- Figura 10 - Espectro de absorção do complexo de Ferro(II) - oxima-imino-amino ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2$)²⁺ em solução aquosa.. 50
- Figura 11 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ em solução aquosa..... 52
- Figura 12 - Espectro infravermelho do complexo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ em pastilhas de KBr..... 53
- Figura 13 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ em solução aquosa..... 55
- Figura 14 - Espectro infravermelho do complexo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ em pastilha de KBr..... 56
- Figura 15 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ em solução aquosa..... 58
- Figura 16 - Espectro infravermelho do complexo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ em pastilhas de KBr..... 59
- Figura 17 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de oxidação do $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$, vs. concentrações de $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$; pH = 6,00 (tampão fosfato); temperatura = 25°C; I = 0,10 M de NaNO_3 73
- Figura 18 - Plote das constantes de velocidade de segunda ordem vs. pH, obtidos a partir da reação de oxidação do $\text{Fe}(\text{II})\text{L}$ pelo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$, a 25°C; I = 0,10 M (NaNO_3) \odot = pontos experimentais, linha cheia = curva teórica..... 76

- Figura 19 - Plote da variação da constante de segunda ordem em função da temperatura, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$
 $I = 0,10 \text{ M } (\text{NaNO}_3)$; $\text{pH} = 6,20$; tampão fosfato... 79
- Figura 20 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$; $\text{pH} = 6,90$ (tampão fosfato); temperatura = 25°C 82
- Figura 21 - Espectro de absorção na região do visível, do Fe(III)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente Ferro(II) com o $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ em solução aquosa..... 83
- Figura 22 - Espectro de absorção na região do visível dos complexos:
 1 - $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, gerado em água destilada.
 2 - $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, produto da reação entre o complexo correspondente de cobalto(III) e o complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima..... 84
- Figura 23 - Plote das constantes de velocidade de segunda ordem vs. pH , obtidos a partir da reação de redução do Fe(III)L pelo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, a 25°C ; força iônica = $0,10 \text{ M } (\text{NaNO}_3)$; \odot = pontos experimentais; linha cheia = curva teórica..... 87

- Figura 24 - Plote das constantes de velocidade observadas da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima vs. concentrações de $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$; temperatura = 25°C ; $I = 0,10 \text{ M}$ (NaNO_3); \circ , pH = 3,00; \square , pH = 4,10; Δ , pH = 4,25; \blacktriangle , pH = 4,40, (tampão ftalato)..... 93
- Figura 25 - Plote dos recíprocos das constantes de velocidade observadas da reação de oxidação do complexo de Fe(II)L vs. os recíprocos das concentrações de $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$, temperatura = 25°C ; $I = 0,10 \text{ M}$ (NaNO_3); \circ , pH = 3,00; \square , pH = 4,10; Δ , pH = 4,25; \bullet , pH = 4,40; (tampão ftalato)..... 94
- Figura 26 - Plote das constantes de segunda ordem, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima, pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$; $I = 0,10 \text{ M}$ (NaNO_3); temperatura = 25°C ; pH de 3,00 - 6,40..... 101
- Figura 27 - Plote da variação da constante de velocidade de segunda ordem, em função da temperatura, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$. $I = 0,10 \text{ M}$ (NaNO_3) pH = 6,20 (tampão fosfato)..... 104
- Figura 28 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ pH = 5,60 (tampão ftalato) temperatura = 25°C 107

- Figura 29 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-oxima-imino-amino, pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$; pH = 4,40 (tampão ftalato) temperatura = 25°C..... 109
- Figura 30 - Espectro de absorção na região do visível, do complexo de Fe(III)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente Fe(II) vs. $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ em meio aquoso..... 111
- Figura 31 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira-ordem da reação de oxidação do Fe(II)L, vs. concentrações de $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; pH = 2,00 (tampão ftalato); temperatura = 25°C; I = 0,10M (NaNO_3)..... 114
- Figura 32 - Plote das constantes de velocidade de segunda ordem vs. pH, obtidos a partir da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; I = 0,20 M (nos pH's 1,00; 1,50; 2,00) e 0,10 M nos pontos restantes; temperatura = 11°C; b = curva teórica; a = pontos experimentais..... 116
- Figura 33 - Plote da variação da constante de velocidade de segunda ordem, em função da temperatura, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; I = 0,10 M (NaNO_3); pH = 4,00 (tampão ftalato)..... 119
- Figura 34 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do Ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; pH = 2,20 (tampão ftalato); temperatura = 25°C..... 121

- Figura 35 - Espectro de absorção na região do visível, do complexo Fe(III)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente de Fe(II) vs. $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$, em solução aquosa..... 123
- Figura 36 - Gráfico do $\log (k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}$ versus $\log K_{12}$ para a reação redox das espécies $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+1/0}$, a 25°C , $I = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 154
- Figura 37 - Gráfico do $\log (k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}$ versus $\log K_{12}$ para a reação redox das espécies $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{+2/+}$; a 25°C ; $I = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 155

RESUMO

Os complexos $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$, e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}_2^{2+}$ onde LH_2 é um ligante hexadentado, 3,14-dimetil-4,7,10,13-tetraazahexedeca-3,13-dieno-2,15-diona dioxima, foram estudados através das reações cruzadas com os complexos, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$. Para as reações com o $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$ e $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, em condições de pseudo-primeira ordem as cinéticas exibiram um comportamento linearmente dependente das concentrações dos oxidantes, enquanto que para as reações com o $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, as cinéticas apresentaram um desvio no comportamento linear com relação as concentrações do oxidante.

Com um potencial variável de 0,12 V a 0,90 V, o complexo de ferro pode ser usado, tanto como redutor, ou como oxidante. No sistema de reação com o $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, foi determinada uma dependência de pH para o complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$, em uma faixa compreendida entre 5,60 e 9,50 unidades de pH e um pKa de 7,83.

A redução do complexo de ferro(III) foi conduzida através do complexo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ numa faixa compreendida entre 3,0 e 5,0 unidades de pH. Para este sistema foi determinada cineticamente a constante de equilíbrio termodinâmica com um valor de $1,41 \times 10^4$, para a região onde a reação ocorre com a espécie completamente deprotonada do complexo de ferro. Foi determinada, também cineticamente a constante de equilíbrio termodinâmica onde predomina a espécie monoprotonada igual a 28,78, confirmando-se também o potencial da espécie monoprotonada, $(\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}\text{LH})^{+2/+}$, 0,47 V. Para o sistema de reação com o complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, foi detectada a formação de um par iônico na faixa compreendida entre 2,60 e 4,50 unidades de pH, com uma constante de formação de par iônico de $22,77 \text{ M}^{-1}$. A reação para este sistema foi realizada

entre 2,60 e 6,98 unidades de pH, na qual foram observadas duas dependências de pH, a primeira branda e a segunda bastante acentuada, sendo determinado o primeiro pKa do complexo de ferro, igual a 4,97. Para o sistema com o $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2$, a reação foi realizada na faixa entre 1,0 e 4,0 unidades de pH, na qual foi também detectada uma dependência de pH.

As reações são discutidas nos termos da Teoria de Marcus, onde para a espécie deprotonada $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$, a transferência de elétron ocorre por um mecanismo de esfera externa, com um valor para k_{11} médio de $3,23 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Entretanto, o mecanismo de reação para a espécie monoprotonada não está em total concordância com a Teoria de Marcus, onde a transferência de elétrons, provavelmente ocorre por um mecanismo diferente daquele verificado com a espécie deprotonada.

Já para a espécie diprotonada $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$, a concordância apresentada entre os valores calculados através das equações de Marcus e os obtidos experimentalmente, para as razões das constantes de velocidade de segunda ordem entre as reações com $\text{Co}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$ e $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$, indica que o provável mecanismo de reação seja realizado por esfera - externa.

ABSTRACT

The $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ and $\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}_2^{2+}$ complexes, where LH_2 is a hexadentate ligand, 3,14-dimethyl-4,7,10-13-tetraazahexadeca-3-13-diene-2,15-diona dioxime, were studied by the cross-reactions with the $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ and $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})^-$, complexes. The kinetics for the reactions with $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$ and $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})^-$, under pseudo-first-order conditions, showed a linear dependence on concentrations of oxidants, whereas for the reactions with $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, the kinetics showed a deviation from linear behaviour in relation to concentration of oxidant.

The iron complex, with a variable potential between 0.12 V and 0.90 V, can be used as much as reductant, or as oxidant. In the reaction system with $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, over the pH range 5.60-9.50, a pH dependence was determined for $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ complex with a pKa of 7.83.

The reduction of iron(III) complex by $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ complex was performed over the pH range 3.0 - 5.0. For this system, a thermodynamic equilibrium constant was kinetically determined with a value of 1.41×10^4 for the range where the reaction occurs with the iron complex as a completely deprotonated species. Also, a thermodynamic equilibrium constant of 28,78 was kinetically determined where the monoprotonated species predominates, in which confirms as well the potential of monoprotonated species, $(\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{LH})^{+2/+}$, of 0.47 V. For the reaction system with $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ complex, a formation of ionic pair was detected over the pH range 2.60 - 4.50, with a formation constant of ionic pair of $22,77 \text{ M}^{-1}$. The reaction for this system was performed between 2.60 and 6.98 unities of pH, in which was observed two dependences

on pH, the first light and the second quite accentuated, so that the first pKa of iron complex determined was 4.97. For the $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$ system, the reaction was performed over the pH range 1.0 - 4.0, in which was also detected a pH dependence.

The reactions are discussed based on Marcus theory, where for the deprotonated species $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$, the electron transfer occurs by a outer-sphere mechanism, with an average value for k_{11} of $3.23 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. However, the reaction mechanism for the monoprotonated species is not in total agreement with the Marcus theory, where the electron transfer, probably occurs by a distinct mechanism from that verified with the deprotonated species.

Now for the diprotonated species $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$, the agreement showed between the values calculated by the Marcus equations and those obtained experimentally, for the ratios of second-order rate constants between the reactions with $\text{Co}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$ and $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$, indicates that the probable reaction mechanism is realized by outer-sphere.

CAPÍTULO I

1 - Introdução

1.1 - Objetivo deste Trabalho

Todos os fenômenos que ocorrem ao nosso redor, seja químico, físico ou biológico, obedecem às leis naturais e universais. Leis estas verificadas intuitivamente. A função do homem de ciência é a de agrupar os fenômenos em estruturas ordenadas, dentro das quais as descrições ficam infinitamente elegantes, lógicas e compactas.

A Teoria de Marcus, no campo da química inorgânica, no capítulo que trata das reações químicas com transferências de elétrons, nada mais foi do que essa percepção intuitiva da interdependência, entre as leis cinéticas e termodinâmicas existentes entre os reagentes, numa determinada reação. Teoria atualmente confirmada, por inúmeros trabalhos experimentais.¹ Essa teoria, a partir da segunda metade deste século, trouxe extraordinária contribuição ao estudo da química inorgânica. Outro fator que contribuiu decisivamente, na decifração dos mistérios que envolvem as reações químicas, foi o avanço tecnológico na área da eletrônica, oferecendo meios para se medir fenômenos químicos até então impossíveis de fazê-lo.

O objetivo deste trabalho, é estudar o comportamento cinético das reações químicas, entre o complexo de Ferro(II) - amino-imino-oxima e alguns complexos carboxilatados de Cobalto(III), em meio aquoso, bem como, estabelecer se possível, algumas relações com a Teoria de Marcus.

As reações de transferência de elétron se constituem de suma importância, tanto para a química pura, como para sistemas biológicos e catálise das reações redox de substratos orgânicos de interesse para a química fina.

1.2 - Tunelamento Eletrônico e Adiabaticidade

Tunelamento do elétron (Tunnelling) nada mais é que uma expressão metafórica atribuída a um processo possível em mecânica quântica, mas não na mecânica clássica, pelo qual uma partícula pode penetrar em uma barreira de energia potencial e aparecer do outro lado, sem elevação suficiente da barreira de energia cinética. Pode-se pensar disto como uma manifestação da natureza de onda da partícula. Mas nem sempre estão envolvidos, uma simples partícula ou uma barreira bem definida. A barreira pode ser simplesmente um arranjo de um bloco fixo de moléculas e átomos, cuja energia potencial é maior do que a energia total medida no sistema.

O processo de transferência de elétrons entre átomos ou moléculas desempenha funções extremamente importantes, tanto nos sistemas químicos puros, como nos sistemas físicos e biológicos, motivo pelo qual, logo após o surgimento da mecânica quântica moderna, a idéia do tunelamento eletrônico já foi formulada por Horiuti & Polanyi em 1935. Eles usaram um diagrama (figural), para discutir as exigências do movimento nuclear.

Na figura (1), a energia potencial do movimento nuclear, de um sistema completo (doador, receptor e circunvizinhança) é plotado contra a "configuração nuclear". Esta teria que apresentar uma infinidade de dimensões, da mesma maneira que há graus de liberdade para o movimento nuclear no sistema. Porém a função da

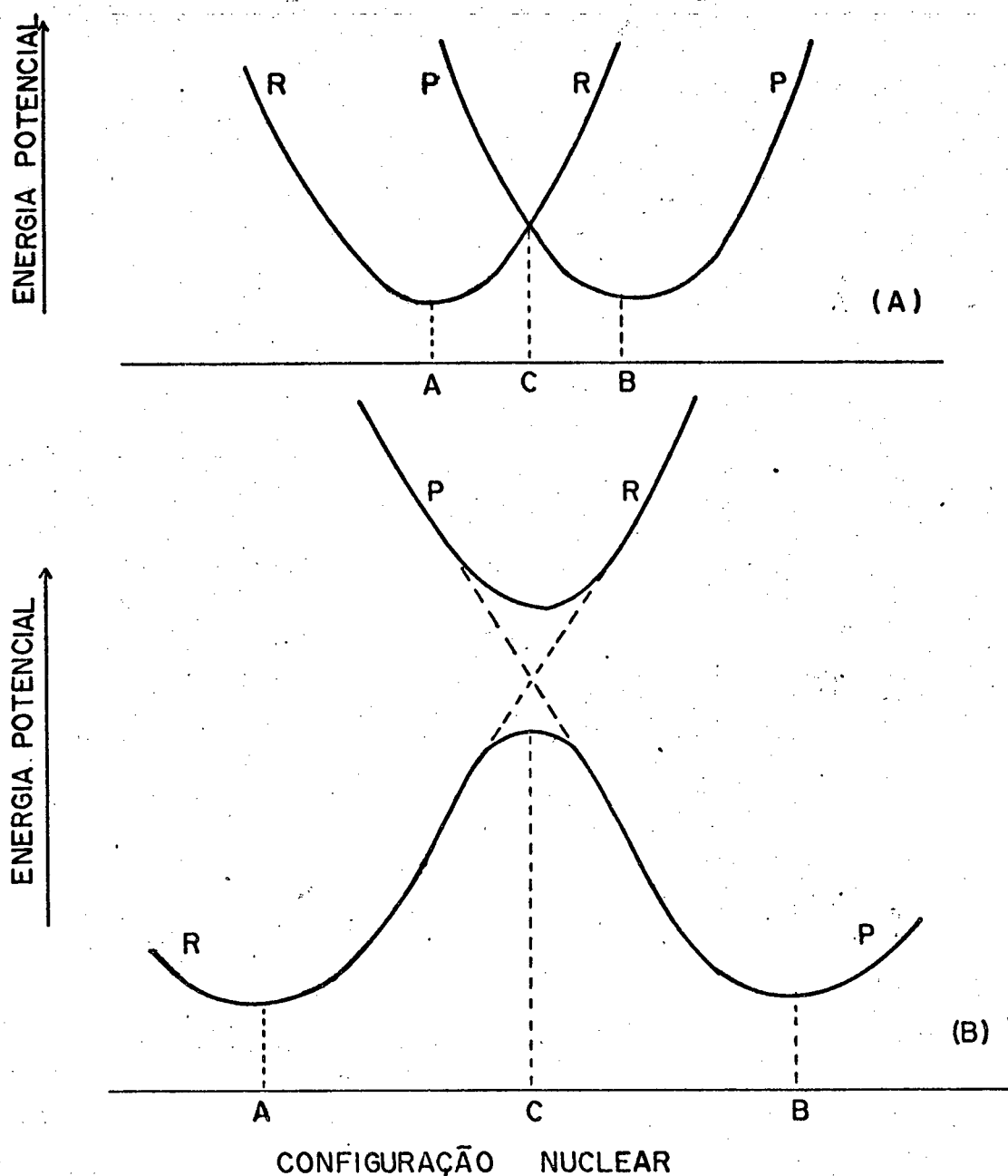


FIGURA 1 - Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes R ($O_{x_1} + Red_2$) e dos produtos, P ($Red_1 + O_{x_2}$) de uma reação de auto-troca de elétrons ($\Delta G^0 = 0$) como uma função da configuração nuclear de todos os átomos do sistema (A) = não adiabático; (B) = adiabático. (As curvas são válidas para uma reação feita com aumento da energia potencial).¹

abscissa é apenas para servir de eixo representativo do movimento nuclear, a partir de uma configuração de equilíbrio inicial "A", para uma configuração de equilíbrio final "B". A figura 1 A mostra a energia potencial, quando o elétron está no sistema doador, através da curva "R", e quando o elétron está no sistema receptor, através da curva "P". As duas curvas são parabólicas, se as vibrações nucleares, acêrca da posição de equilíbrio são harmônicas, seguindo a lei de forças de Hook. O deslocamento de "A" para "B" representa uma mudança na polarização de equilíbrio na vizinhança, isto é, a alteração da posição nuclear causada pelo movimento do elétron do doador para o receptor.

A transferência de elétron é um salto de R para P. O princípio de Franck-Condon, assume que a configuração nuclear seja a mesma, imediatamente e depois de ocorrer a transferência do elétron. Pelo diagrama da figura 1, a transferência de elétron, é por si só, obrigada a ser uma transição vertical, enquanto que, a conservação da energia requer que seja uma transição horizontal. É a única possibilidade encontrada para satisfazer as duas exigências é que o processo ocorra na configuração nuclear C, onde se cruzam as duas curvas.

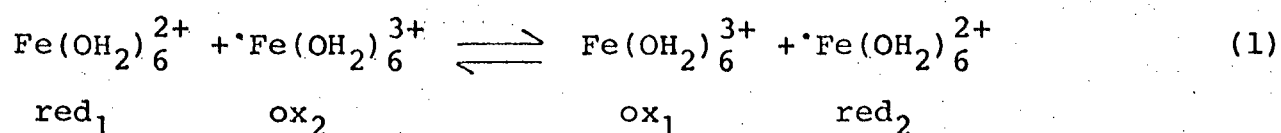
Se a transferência de elétron no ponto C é muito provável, o elétron pode ir e voltar várias vezes enquanto o sistema ali permanecer. Esse processo é chamado de ressonância mecânica quântica de duas configurações eletrônicas, tendo a mesma energia, resultando disso, uma abertura (ou fenda) dos níveis de energia, uma mais alta e uma mais baixa como mostra a figura 1 B. Havendo nesse caso, um aplainamento transicional de R para P sobre uma única curva. Esse nivelamento energético ocorrido no ponto C, é chamado de processo adiabático, significando ainda que

não ocorre o salto quântico do elétron. A teoria de Horiuti e Polanyi é estritamente adiabática.¹

O tratamento clássico do movimento do núcleo, na vizinhança do ponto de interseção C (figura 1), pela mecânica quântica, prevê ainda para o processo de transferência de elétron, as propriedades não adiabáticas.² Para definir esse processo, encontramos na literatura, duas definições: uma enunciada pelos físicos como segue; "Quando um sistema salta a partir de uma superfície sólida adiabática para outra, passando através da região de interseção (ponto C, figura 1), o processo do salto é chamado de não adiabático". A outra é própria dos químicos; "Quando a probabilidade de ocorrer uma reação química, pela passagem do elétron é pequena, em virtude dos saltos não adiabáticos na região de interseção (ponto C, figura 1), a reação é chamada de reação química não adiabática.

Em 1954, R.A. Marcus, Zwolinski & Eyring and Weiss, aplicaram a teoria do tunelamento à transferência de elétron. Mais tarde R.A. Marcus, numa série de artigos estendeu grandemente a teoria de transferência de elétron em eletrodos e em solução. Como se pode notar, a emissão de tais conceitos, provocou a abertura de uma janela na área dos estudos das reações químicas redox, cujas várias teorias acerca do assunto trouxeram contribuições valiosas para os estudos de Marcus e fundamentos básicos para a estruturação de sua teoria nesse campo.

O diagrama de energia potencial (figura 1) representa uma reação simétrica homonuclear, como segue:



É uma representação simples, onde as energias dos potenciais de superfície são idênticas e possuem a mesma energia mínima (figura 1 B). Para algumas reações simétricas, red_1 e ox_1 possuem o mesmo ligante que red_2 e ox_2 .³

1.3 - Teoria de Marcus

O modelo adiabático de transferência de elétron pelo mecanismo de esfera externa, desenvolvido por Marcus e outros, prediz que existe uma relação simples entre a cinética de reações cruzadas homogêneas e os processos correspondentes de auto-troca eletrônica. Essa relação é formulada comumente pela equação (2)

$$k_{12} = (k_{11} k_{22} K_{12} f_{12})^{1/2} \quad (2)$$

onde:

$$\log f_{12} = (\log K_{12})^2 / [4 \log (k_{11} k_{22} / z^2)] \quad (3)$$

k_{11} = constante de auto-troca da reação 1 (homonuclear)

k_{22} = constante de auto-troca da reação 2 (homonuclear)

k_{12} = constante de velocidade para a reação cruzada (1 e 2) (heteronuclear)

K_{12} = constante de equilíbrio para a reação cruzada (1 e 2) (heteronuclear)

z = frequência de colisões entre moléculas neutras em solução

f = termo de correção para a diferença na energia livre de duas espécies reagentes.

Assim, na medida em que essa diferença se aproxima de zero, o valor de f se aproxima da unidade. A aplicabilidade da equação (2), para dados cinéticos experimentais já foi testada para um grande número de casos. Observou-se com frequência que a equação (2) prevê um ajuste razoável para os resultados experimentais, isto é, os valores de k_{12} , frequentemente, estão na mesma ordem de magnitude dos seus valores calculados, usando-se as constantes de auto-troca k_{11} e k_{22} . Entretanto, de algum tempo para cá, tem chegado com clareza às nossas mãos, que há um certo distúrbio em um grande número de reações, para as quais, k_{12} experimental, está em substancial desacordo com k_{12} calculado. Para muitas dessas formas, encontrou-se $k_{12} < k_{12}$ calculado e a diferença entre esses dois valores, aumenta com o aumento da constante de equilíbrio cinético, K_{12} .⁴

O princípio de Franck-Condon, prevê que durante a transição eletrônica de uma reação redox, a distância internuclear e as velocidades nucleares não podem sofrer alterações. Entretanto um estado comum deve ser alcançado para cada reagente antes da transferência de elétrons. Dentro desse processo, para que esse estado comum seja alcançado, uma exigência é feita: a energia livre de reorganização ΔG^* , para mudar as coordenadas atômicas, partindo dos seus valores de equilíbrio, para o complexo ativado, deve ser calculada por alguma teoria. Vários pesquisadores se dedicaram a tarefa de calcular ΔG^* .

Marcus alcançou pleno sucesso em sua teoria e seus esforços confirmados⁵. Ele propõe interações eletrônicas pequenas entre as espécies reagentes, tratando-se como esferas rígidas de raio a_1 e a_2 , dentro do qual não ocorre mudança de distância interatômica durante a reação.

A energia livre ΔG^* é considerada compor-se de vários componentes:⁵

1. O trabalho requerido para transportar os reagentes até suas distâncias médias de separação (a_1 e a_2) e para remover os produtos para o infinito (w^r e $-w^p$). Esses termos incorporam contribuições eletrostáticas e não polar.

2. A energia livre requerida para reorganizar as moléculas de solvente em volta dos reagentes (a esfera externa de coordenação) e reorganizar a esfera interna de coordenação dos reagentes. Esses são denominados λ_0 e λ_1 respectivamente.

3. A energia livre padrão ΔG^0 . Essa é a energia livre de reação quando os reagentes estão infinitamente distantes. A soma ($\Delta G^0 + w^p - w^r$) é importante desde que a energia livre padrão de reação mantenha os reagentes a certa distância. Os termos w e λ_0 podem ser calculados com auxílio de equações padrões. O termo λ_1 , é difícil de se calcular, necessitando de no mínimo um conhecimento de comprimento de ligação e constantes de força dos reagentes. Para as reações de auto-troca, $\Delta G^0 = 0$.

Marcus derivou a seguinte expressão:

$$\Delta G^* = \frac{w^r + w^p}{2} + \frac{\lambda_0 + \lambda_1}{4} + \frac{\Delta G^0}{2} + \frac{(\Delta G^0 + w^p - w^r)^2}{4(\lambda_0 + \lambda_1)} \quad (4)$$

A energia livre ΔG^* está relacionada com a energia livre de ativação (ΔG^\ddagger através da equação (5))

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^* + RT \ln (\bar{k}T/h.Z) \quad (5)$$

onde \bar{k} é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e Z representa a frequência de colisões entre dois reagentes em solução neutra ($Z = 10^{11} \text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$) e ΔG^* relaciona-se também com a constante de velocidade através da equação (6)

$$k = Z \exp \left(\frac{-\Delta G^*}{RT} \right) \quad (6)$$

Dessa forma torna-se possível em princípio calcular a constante de velocidade de uma reação redox por mecanismo de esfera externa, a partir de parâmetros fixos não cinéticos, fato esse que apresenta um passo extremamente positivo. Entretanto, a idéia desenvolvida, teve como aplicação mais útil, os cálculos das constantes de velocidade de reações em termos de energia livre e constantes de velocidade de reações relativas. A equação (4) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G^* \sim w^r + \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_0}{4} \right) \left[1 + \frac{(\Delta G^0 + w^p - w^r)^2}{\lambda_1 + \lambda_0} \right] \quad (7)$$

se o termo

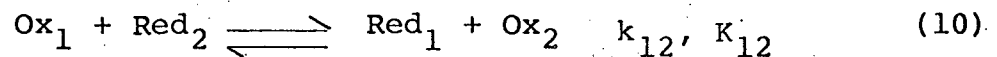
$$\frac{\Delta G^0 + w^p - w^r}{\lambda_1 + \lambda_0} < 1 \quad (8)$$

então

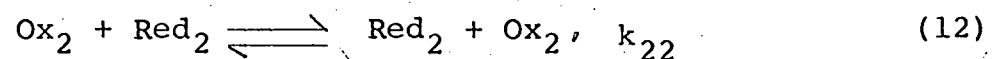
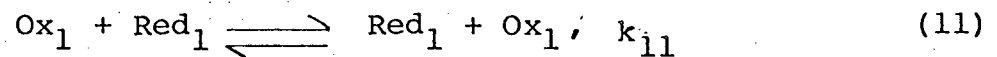
$$\Delta G^* \sim \frac{w^r + w^p}{2} + \frac{\lambda_1 + \lambda_o}{4} + \frac{\Delta G^o}{2} \quad (9)$$

Nas reações redox de uma série de reagentes relacionados com um reagente comum (sendo ΔG^o a única variável), um plote de ΔG^* v.s. ΔG^o , espera-se uma dependência linear com uma inclinação de 0,5.

A análise pode avançar mais ainda: Considerando a seguinte reação cruzada,



e a reação de auto-troca isotópica relativa



Quando é negligenciado o termo trabalho (w), e

$$(\lambda_1 + \lambda_o) = \frac{(\lambda_1 + \lambda_o)_{11} + (\lambda_1 + \lambda_o)_{22}}{2} \quad (13)$$

Combinando-se com a equação (7) obtém-se

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} = 0,5\Delta G_{11}^{\ddagger} + 0,5\Delta G_{22}^{\ddagger} + 0,5\Delta G_{12}^{\circ} - 1,15RT \log f \quad (14)$$

ou a equação (2), a qual está relacionada com as velocidades das reações de auto-troca (k_{11} e k_{22}) e respectiva constante de equilíbrio cinético (K_{12}).

Um plote de $(\Delta G_{12}^{\ddagger} + 1,15RT \log f)$ v.s ΔG_{12}° dará uma relação linear, com uma inclinação de 0,50 e um intercepto também de 0,5 $(\Delta G_{11}^{\ddagger} + \Delta G_{22}^{\ddagger})$.

A concordância entre os valores das constantes de velocidade calculadas e experimentais é um forte indicativo para o mecanismo de esfera externa das reações redox. Contudo alguns trabalhos recentes indicam que o argumento se aplica também para as reações que envolvem a transferência de elétrons pelo mecanismo de esfera interna.⁶

1.4 - Reações com Transferência de Elétrons - Aspectos Teóricos

Estas reações envolvem uma interação bimolecular direta entre um agente redutor e um agente oxidante.⁷ Elas se constituem em um tipo de processo de oxidação-redução (redox), incluindo tanto os sistemas químicos como eletroquímicos.⁸ As velocidades de reação desses processos, isto é, das reações com transferência de elétrons, estão estreitamente relacionadas com a possibilidade de uma barreira, devido a uma elevada energia de ativação. Tornase, obrigatório, para que haja a transferência de elétrons, que os reagentes estejam em contato um com o outro. Taube e colaboradores⁵ nos anos de 1953-1954, desenvolveram um estudo pioneiro estabelecendo que os processos redox, apresentam duas características, com a probabilidade de haver dois tipos distintos de mecanismos de reação: um por esfera externa e outro por esfera interna.

1.4.1 - Mecanismo e Transferência de Elétrons por Esfera Interna

Esses processos químicos envolvem um estado de transição binuclear. A união entre esses dois centros metálicos, é estabelecida por um ligante ponte, através do qual é feita a passagem de elétrons. Os primeiros estudos sobre esse tipo de reações foram feitos por Taube.⁵ Para ocorrer esse tipo de reação, é necessário que um intermediário seja formado durante o processo e que um dos centros metálicos seja mais lábil, ficando o ligante ponte preso ao centro metálico mais estável. O intermediário for

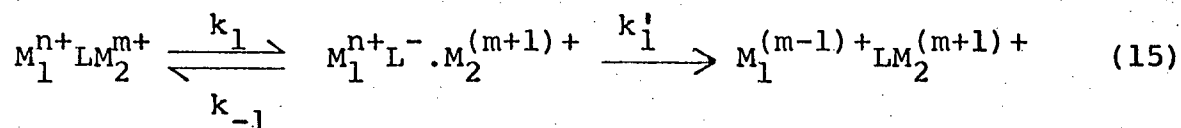
mado geralmente possui um tempo de meia vida muito curto, dificultando sua identificação. Entretanto, ultimamente vários grupos vêm se dedicando ao estudo cinético de reações com transferência de elétrons intramolecular, e conseguindo identificar intermediário com grande estabilidade. Neves e Wieghardt⁹ detectaram com auxílio da espectroscopia UV-Vis, um intermediário muito estável no qual ocorreu a redução do Ru(III) e a posterior transferência do elétron via esfera interna.

Atualmente os pesquisadores tem empregado com muita constância, complexos do tipo M_1LM_2 ¹⁰, para realização desses estudos, onde M_1 e M_2 representam os cations metálicos oxidante e redutor com suas esferas de coordenação e L, é o ligante ponte.

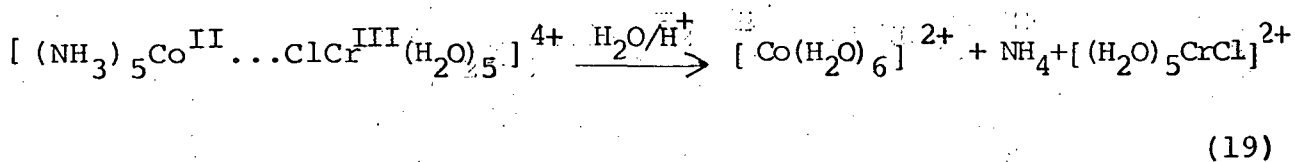
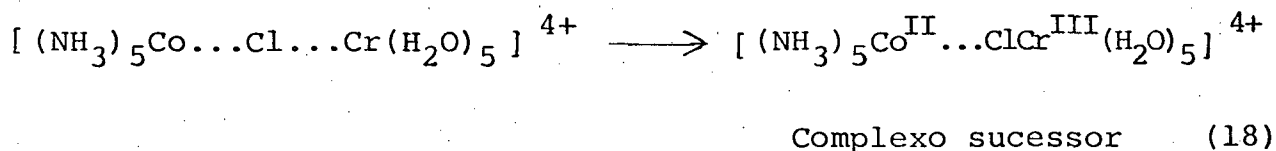
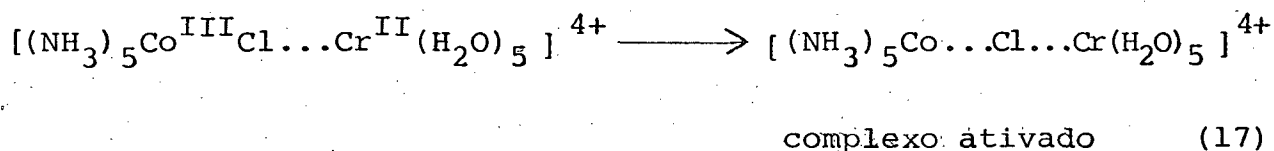
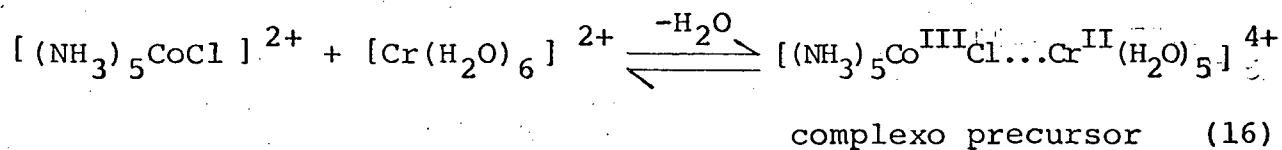
O estudo das reações de transferência de elétrons assume uma grande importância, porque representa um passo elementar, no estudo das reações de transferência de elétrons intramolecular de esfera interna e apresenta uma oportunidade para estudar os fatores que afetam a transferência de elétrons, através de ligantes de diferente natureza química.

Em alguns casos, a reação de transferência de elétrons se faz diretamente de M_1 para M_2 por um mecanismo de união (coupling mechanism) através do ligante. Nesses casos a transferência de elétrons é vista como se fosse via mecanismo de esfera externa. O ligante L serve principalmente para sustentar os dois centros reativos suficientemente próximos. Entretanto, em muitos outros sistemas estudados, os orbitais unem-se através de um sistema de ligação dos ligantes, suprindo a rota para a transferência de elétrons. Em muitos desses casos a transferência de elétrons pode ser descrita por um processo em duas etapas: a redução de L por M_2 , seguida da redução de M_1 pelo anion radical L^- . É um

processo conhecido por mecanismo químico (Chemical Mechanism) como está ilustrado no esquema abaixo



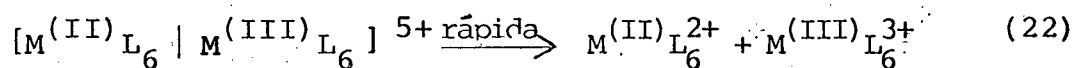
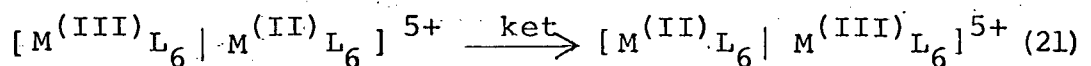
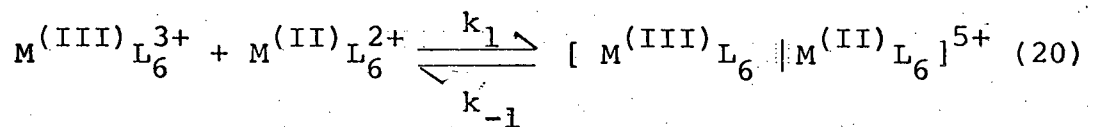
Os vários processos redox podem ser descritos como segue:



Foi demonstrado elegantemente por Taube e colaboradores⁵ que a ponte de cloro entre os dois centros metálicos ocorre antes que o Cr^{2+} seja oxidado.¹¹

1.4.2 - Mecanismo e Transferência de Elétron por Esfera Externa

As reações com troca de elétrons, por mecanismo de esfera externa se constituem no mais clássico exemplo de reações de transferência de elétrons. As velocidades e as energias de ativação de tais reações são de interesse considerável para as investigações químicas.¹² Norman Sutin, idealizou um modelo, o qual é corretamente aceito, para as reações de troca de elétron bimolecular entre $M^{(III)}L_6^{3+}$ e $M^{(II)}L_6^{2+}$, cuja sequência seguinte, o ilustra muito bem.



No esquema acima, primeiramente é formado o complexo precursor (eq.20) pelos reagentes; a eq. 21 representa a transferência de elétron no complexo formado na etapa anterior, para, a partir daí, dar origem ao complexo sucessor; (eq.22).

Na terceira etapa está representada a dissociação do complexo sucessor dando origem aos produtos da reação redox.

O que caracteriza o tipo de reação por mecanismo

de esfera externa é a ausência da quebra de qualquer ligação química e de alteração estrutural dos componentes do sistema reativo, durante o processo de transferência de elétrons. Por esse motivo, se constitui num tipo de reação apropriado para os cálculos de constantes de velocidade.⁵ É evidente que alguma distorção na esfera de coordenação interna, dos produtos da reação possa ocorrer, devido à mudança do estado de oxidação após a transferência de elétrons. Outros critérios são ainda aplicados em decorrência da caracterização acima: a) Na análise dos produtos da reação não se observa troca de ligantes entre os reagentes; d) A transferência de elétrons é sempre mais rápida que qualquer substituição dos ligantes envolvidos; c) A energia de ativação, para esse processo químico, é menor do que para aquele no qual ocorre quebra de ligação entre o metal e o ligante. Entretanto, nos processos de transferência de elétrons, devem ser observadas as restrições impostas pela barreira de Franck-Condon, as quais exigem um tempo de meia vida curta para as transições eletrônicas, comparado com aqueles para efetivar os movimentos nucleares. Portanto, a primeira esfera de coordenação dos ligantes e a esfera de solvatação dos reagentes e dos produtos serão diferentes como uma consequência da reação redox. E apesar de não haver, nem quebra de ligação, nem formação de produtos, estruturalmente diferentes daqueles empregados para reagir, nas reações por mecanismo de esfera externa, uma reorganização do sistema, se faz imperativa antes da transferência de elétrons.⁵ Semelhantemente, deve ter lugar, uma polarização em volta dos reagentes, a qual é sensível às cargas dos mesmos, levando o sistema a um rearranjo, antes que ocorra a transferência de elétrons, portanto de tal modo que as energias do oxidante e do redutor nos seus estados de transição sejam idênticos. Todos esses rearranjos se fazem necessários, para que sejam satis

feitas as condições de conservação da energia. Possibilitando inclusive, se calcular as constantes de velocidade das reações de transferência de elétrons, se forem conhecidas as constantes, de equilíbrio para a formação do complexo precursor (k_1/k_{-1}) e das barreiras de rearranjos de Franck-Condon.¹² Existem dois suportes teóricos, até certo ponto muito semelhantes, para explicar a transferência de elétrons pelo mecanismo de esfera externa: o processo não-adiabático, no qual tem lugar a idéia do elétron túnel e o processo adiabático, no qual tem lugar uma reorganização contínua dos reagentes via estado intermediário até atingir o estado final. A Teoria de Marcus propõe que as reações com transferência de elétron sejam adiabáticas, onde a probabilidade dos reagentes serem transformados em produtos, seja unitária, ao longo do mais baixo potencial de energia.

1.5 - Parâmetros de Ativação Termodinâmicos

Um dos fatores que exerce uma influência marcante, sobre as leis de velocidade e o comportamento químico é a temperatura. Portanto, muitas informações a respeito do mecanismo de uma reação, podem ser reforçadas pelos parâmetros termodinâmicos, ainda que a forma da lei de velocidade por si só, raramente sofra alguma mudança.

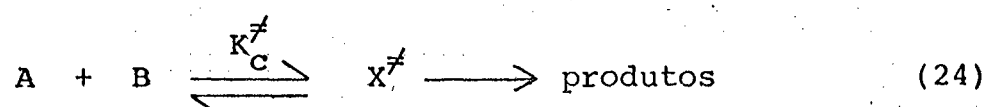
A temperatura pode afetar a velocidade de uma reação química de várias maneiras, mas o comportamento mais comum, é aquele observado por Arrhenius no final do século passado.⁵ Através da expressão:

$$k = A^* \exp \frac{-E_a^*}{RT}, \quad (23)$$

Arrhenius, relaciona a constante de velocidade k com a temperatura absoluta T^* , e descreve o comportamento de um vasto número de reações químicas.

Um ploto de $\log k$ v.s. T^{-1} , é linear, cuja inclinação é $-E_a/2.3R$ e o intercepto é $\log A^*$. O fator exponencial, A^* e a energia de ativação, E_a , frequentemente, são constantes em uma faixa de temperatura moderada para uma dada reação.

Considerando-se o esquema de reação abaixo:



O complexo ativado X^\ddagger , está em equilíbrio com os reagentes A e B, e a velocidade da reação V é o produto das concentrações de equilíbrio de X^\ddagger e a velocidade específica na qual o complexo ativado é decomposto, teremos:

$$V = \frac{k_B T [X^\ddagger]}{h} \quad (25)$$

sendo:

$$X^\ddagger = K_C^\ddagger [A][B] \quad (26)$$

então

$$V = \frac{k_B T K_C^\ddagger [A][B]}{h} \quad (27)$$

k_B = constante de Boltzmann; h = constante de Planck.

E dessa forma, a constante de velocidade de segunda ordem experimental k é dada por:

$$k = \frac{k_B T K_C^\ddagger}{h} \quad (28)$$

Considerando que a formação de um complexo ativado ocorra por um processo de equilíbrio envolvendo uma molécula quase normal, a

energia livre de ativação pode ser definida como em termodinâmica normal,

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_C^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (29)$$

então:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (30)$$

onde:

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (\text{equação de Eyring}) \quad (31)$$

e

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger, \quad (32)$$

k_B = constante de Boltzman; h = constante de Planck.

ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger são entalpia e entropia de ativação respectivamente.

Um plote do $\ln k/T$ v.s. T^{-1} (eq. 31) é linear e a inclinação será igual a $\frac{-\Delta H^\ddagger}{2.3R}$.

Os estudos relacionados com o efeito da temperatura sobre a velocidade de reação, desempenham um papel importante no sentido de orientar os trabalhos com os reagentes no seu estado excitado. A excitação de um elétron de um orbital de energia baixa (ligante) para outro de energia mais alta (antiligante) reduz o potencial de energia de ionização e aumenta a afinidade eletrônica da molécula, como é mostrado na figura (2). Assim, em um estado eletronicamente excitado, espera-se que tanto o redutor como o oxidante atuem melhor que no estado fundamental da molécula.¹³

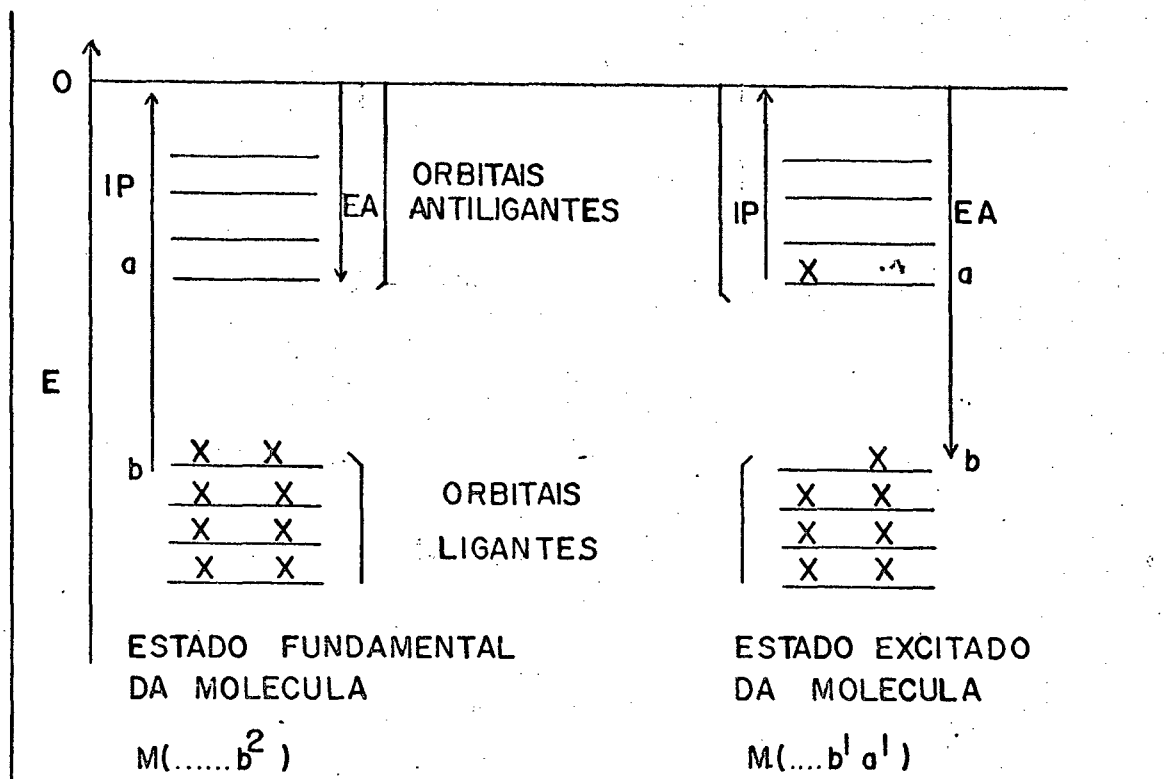


FIGURA 2 - Diagrama esquemático de um orbital exibindo o decréscimo do potencial de energia e o aumento da afinidade eletrônica com a excitação de uma molécula; b e a são os orbitais moleculares, mais alto ocupado (ligante) e o mais baixo desocupado (antiligante), em uma molécula no seu estado fundamental.¹³

1.6 - Efeito da Força Iônica

O estudo da força iônica tem como seu principal objetivo, verificar e esclarecer o valor das cargas dos íons reagentes de um sistema químico.

O efeito da força iônica sobre as constantes de velocidade de reação entre os íons, pode ser convenientemente calculado pela seguinte expressão:

$$\log k = \log k_0 + \frac{1,02 Z_A Z_B \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (33)$$

onde:

Z_A e Z_B = cargas dos íons reagentes

k_0 = constante de velocidade para uma força iônica zero

k = constante de velocidade para uma força iônica qualquer.

Um plote do $\log k$ v.s. $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$, fornece o valor do produto $Z_A Z_B$, cuja inclinação obedece ao valor relativo das cargas individuais dos reagentes, então:

a) Reagentes com cargas opostas, $Z_A Z_B$ será negativo e aumenta na força iônica, o que implicará na diminuição da velocidade de reação.

b) Reagentes com cargas iguais, $Z_A Z_B$ será positivo, provocando um aumento na velocidade de reação, sempre que houver um aumento da força iônica.

A inclinação reflete também, os valores absolutos das cargas dos íons, de tal maneira que, quando uma (ou ambas) , as cargas tiver um valor zero, o valor da inclinação será também zero, indicando que a reação química é independente da força iônica.

1.7 - Complexos de Ferro

Os complexos de ferro nos estados de oxidação +2 e +3, com os ligantes do tipo fenantrolina, bipyridina e oxima-imino, apresentam a configuração de baixo spin cujo estado fundamental, é como uma mistura dos estados excitados do íon livre e o termo fundamental do deslocamento é A_{1g} . As configurações d^5 e d^6 (baixo spin) apresentam como estado fundamental os termos 2I e 1I respectivamente. As transições esperadas são aquelas onde não ocorre a troca de multiplicidade de spin. Para um íon d^6 de baixo spin, o termo 1I se desdobra conforme a figura (3), onde são observadas duas transições de menor energia. Para um íon d^5 de baixo spin, o efeito de Jahn-Teller e as transições proibidas contribuem para o alargamento da banda de transição (figura 4).¹⁴

1.7.1 - Química dos Complexos de Ferro-Oxima

As oximas são ligantes relativamente novos. Os aniões oximatos possuem uma concentração localizada de carga-negativa, sobre o átomo doador e um N^- fortemente cromóforo, provido de uma interação sigma metal-ligante, também bastante forte.¹⁵ Dentre os ligantes do tipo oxima, destacam-se: o ligante tridentado¹⁶ 2-(2-aminoethyl)imino-3-butanona oxima (=HL), figura (5), o qual contém em sua estrutura, um grupo amina, um imina e outro oxima; o segundo é o ligante hexadentado¹⁶, 3,14-dimethyl-4,7,10,13-tetraazahexadeca-3,14-diene-2,15-dione dioxima (H_2L) (figura (6)), o qual é descrito como sendo derivado do ligante tridentado.

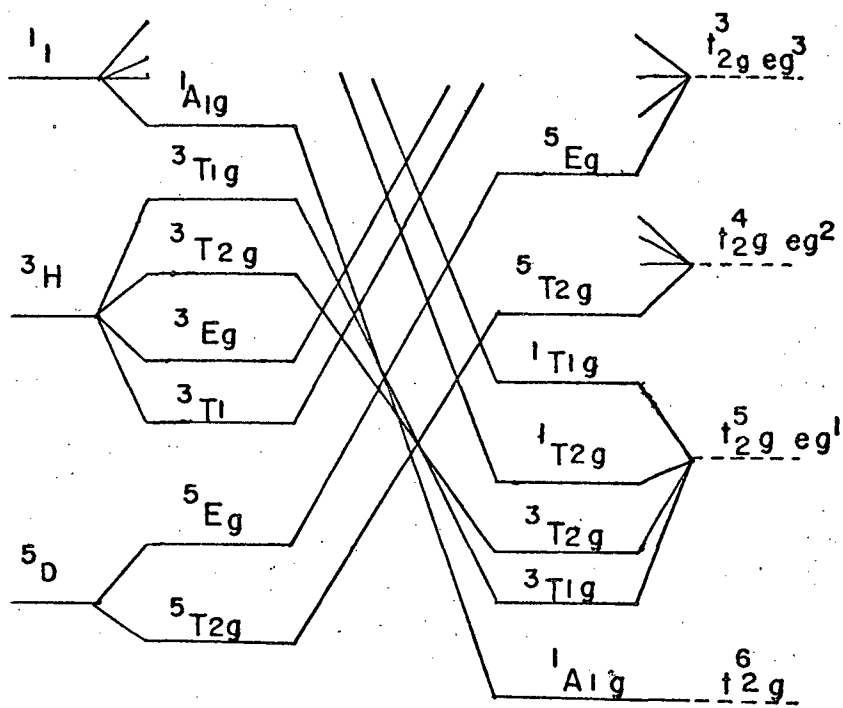


FIGURA 3 - Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^6 .

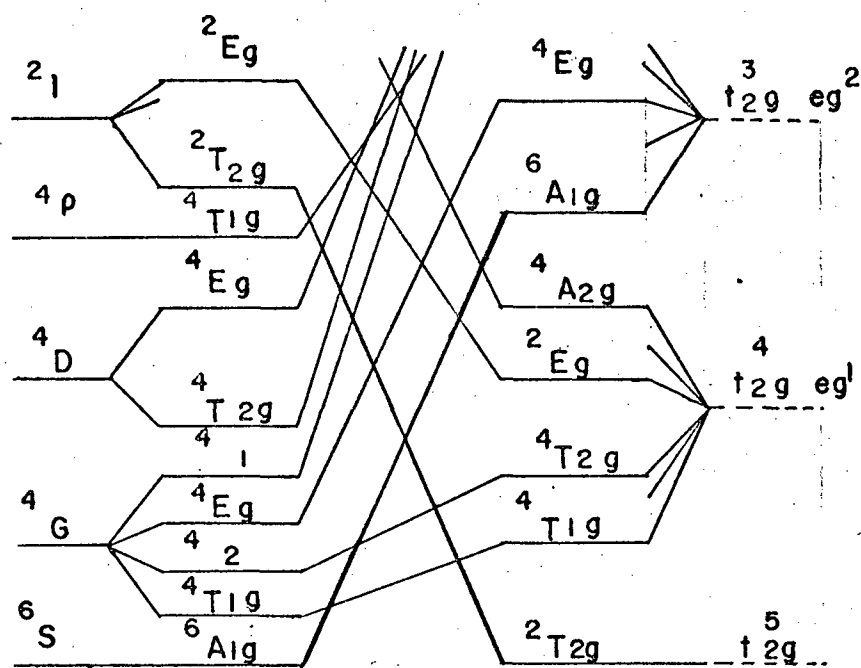


FIGURA 4 - Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^5 .

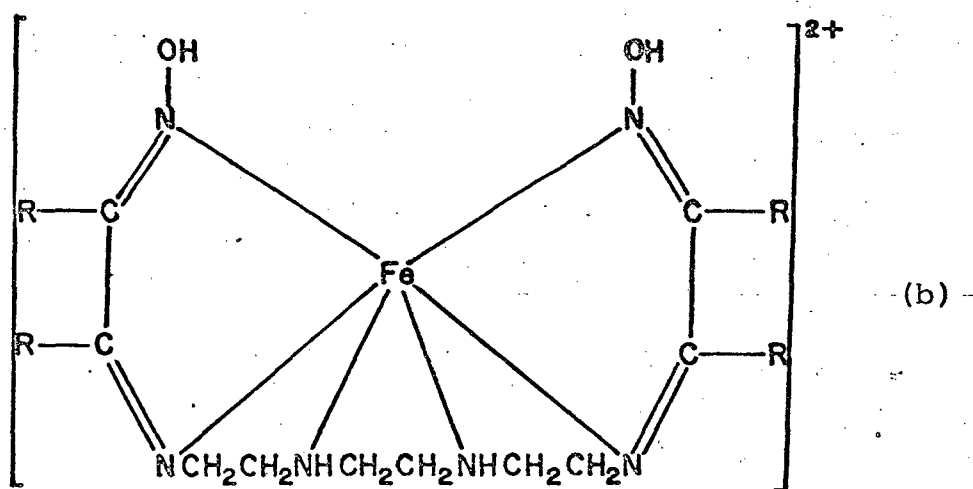
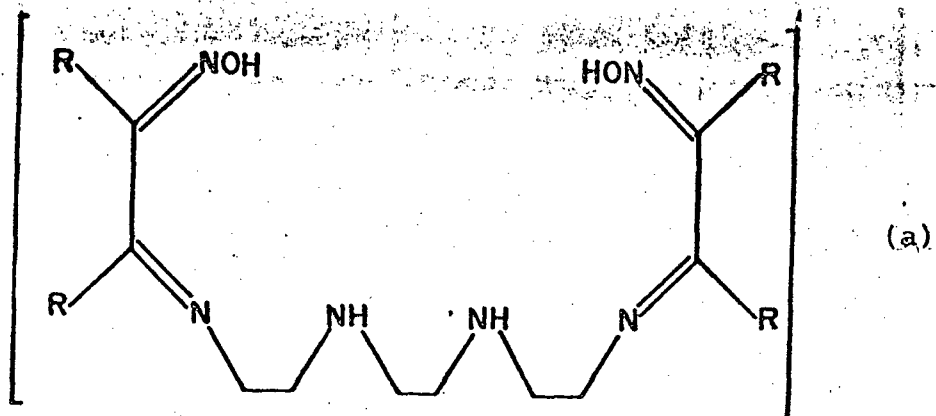
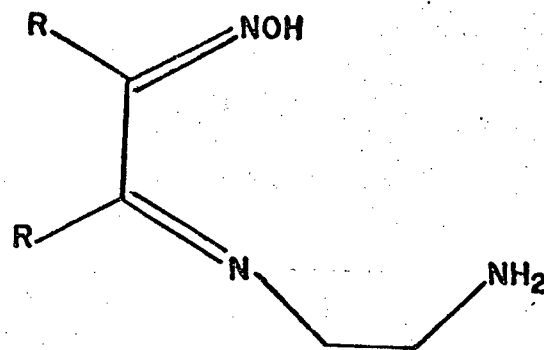
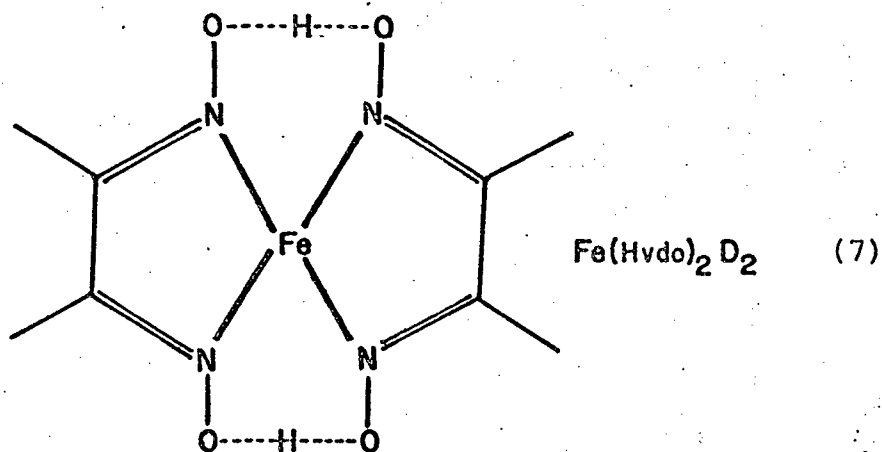


FIGURA 5 - 5a = ligante hexadentado H_2L onde L = oxima-imino-amino.

5b = complexo $Fe(H_2L)^{2+}$ (ferro-amino-imino-oxima diprotonado).



A maioria dos estudos envolvendo complexo de metais de transição com estes ligantes foram feitos com o níquel¹⁶, havendo portanto, pouquíssimas informações de estudos sôbre os complexos de ferro-oximas.⁷ Encontra-se na literatura, estudos espectroscópicos e estrutural do complexo ferro(II)-oxima com o ligante vic-dioxima, $(\text{Fe}(\text{HvdO})_2\text{D}_2)$, onde H_2vdO é um vic-dioxima e D é um ligante axial neutro (geralmente uma amina).⁷



Outros trabalhos⁷ relatam estudos estruturais para o $\text{Fe}(\text{Hniox})_2$
 $(\text{Im})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Fe}(\text{Hdmg})_2(\text{Img})_2(\text{IM})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ onde:

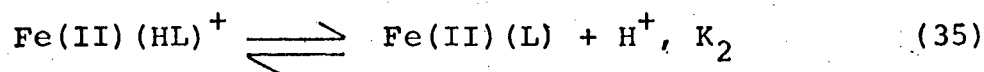
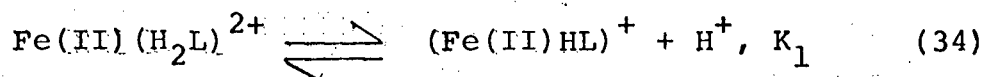
Hniox = ciclohexanedionadioxima

Im = imidazol

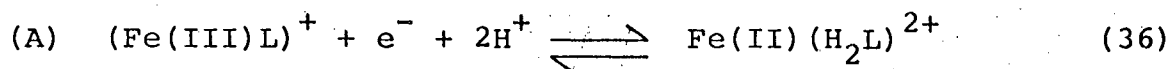
Hdmg = dimetilgrioxima.

Alguns trabalhos sobre espectros de absorção de complexos ferrosos de dimetilglioxima foram realizados por Jillot e Williams nos quais a absorção máxima depende da natureza do ligante axial.⁷

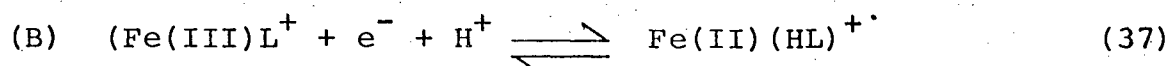
As investigações cinéticas do complexo $\text{Fe}(\text{II})\text{H}_2\text{L}^{2+}$ tiveram início muito recentemente, feitas por Laranjeira e Lappin⁷ fazendo-o reagir com o níquel complexado ao mesmo ligante (H_2L). A importância desse ligante, é a de formar, geralmente, complexos octaédricos termodinamicamente estáveis. Em um estudo termodinâmico detalhado sobre o complexo $\text{Fe}(\text{II})\text{H}_2\text{L}$, apresentado por Chakravorty e outros^{15,17}, o $(\text{Fe}(\text{II})\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2$, é diamagnético, exibe duas bandas eletrônicas intensas em solução aquosa (515 nm, $\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$; 434 nm (ombro), $\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), atribui-se que essa transição eletrônica na região do visível, seja uma transferência de carga metal-ligante. Mohanty e Chakravorty, determinaram também as duas constantes de dissociação ácidas, $\text{pK}_1(4,75)$ e $\text{pK}_2(7,45)$ do complexo $(\text{Fe}(\text{II})\text{H}_2\text{L})^{2+}$, por método titulométrico



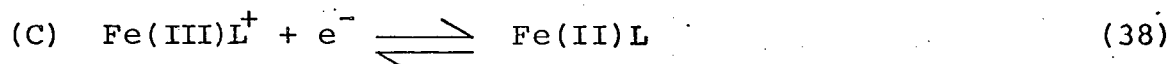
Os estudos de voltametria cíclica¹⁷ do complexo $(\text{Fe(II)}(\text{H}_2\text{L}))^{2+}$, foram feitos em meio tamponado, em uma larga faixa de pH. O par redox revelou um equilíbrio com dependência da concentração de hidrogênio (pH)



em $\text{pH} < 4,1$



entre $\text{pH} < 4,6$ e $6,6$



em $\text{pH} > 8,2$

Os resultados dos estudos de voltametria cíclica e dos estudos cinéticos, indicam a presença de diferentes espécies de Fe(III) : de protonado, $(\text{Fe(III)L})^+$ e protonado, $(\text{Fe(III)LH}_2^{2+})$. Entretanto, existe muito poucas informações na literatura a respeito dos correspondentes complexos de Fe(III)L^+ . Os primeiros trabalhos cinéticos e eletroquímicos, foram realizados por Laranjeira e Lappin, através da reação de transferência de elétrons, entre o complexo ferro(III)-amino-imino-oxima e ácido ascórbico.¹⁸ Embora o complexo Fe(III)L^+ , não tenha sido isolado na forma pura, nesse trabalho, os autores o prepararam, por oxidação química ou eletroquímica em solução aquosa, a partir do correspondente complexo Fe(II)L . Chama-se a atenção nesse trabalho, para o fato de que as constantes de velocidade de segunda ordem apresentam uma forte e complexa dependência sobre o pH, sugerindo que, efeitos de

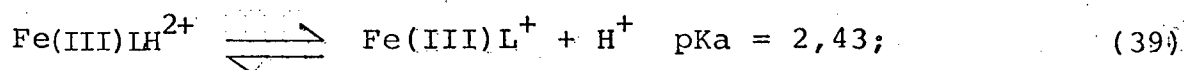
duas protonações, estão envolvidos na lei de velocidade da reação. O ácido ascorbico é conhecido por mostrar comportamento de protonação na faixa de pH estudado (1,75-6,0) com um pKa 4,03, e portanto, dessa maneira, a segunda protonação é atribuída à presença da espécie Fe(III)-oxima-imino-amino, com um pKa de 2,43.¹⁸

Os valores dos potenciais (V v.s. E.N.H.) dos pares redox, medidos em solução de NaCl 0,1 M, estão descritos na tabela (1).

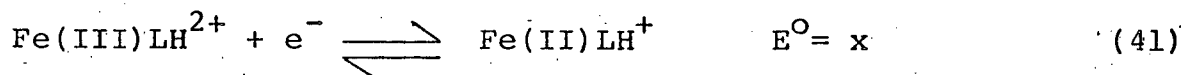
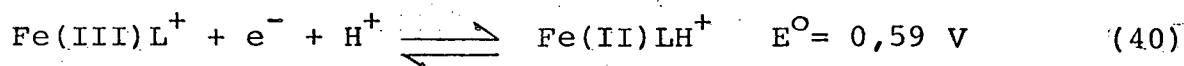
V = voltagem

E.N.H = eletrodo normal de hidrogênio.

Tendo em vista a presença da espécie Fe(III), com um pKa 2,43, foi calculado o seu potencial redox com o uso do esquema abaixo:



+



$$\Delta E = (x - 0,59) \quad (42)$$

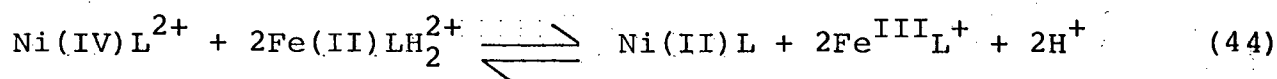
e da relação termodinâmica dos potenciais com a constante de equilíbrio (K) das reações redox,

$$\log K_a = \frac{\Delta E}{0,059} \quad (43)$$

$$(pK_a = 2,43 \implies \log K_a = -2,43)$$

$$x = 0,45 \text{ volts}$$

Os estudos da reação entre os complexos, $Ni(IV)^{2+}$ e $Fe(II)LH_2^{2+}$ (L = oxima-imino-amino)⁷, mostraram resultados estequiométricos consistentes com a equação apresentada a seguir:



Outro ponto importante apresentado nos estudos cinéticos da reação acima citada, foi a verificação de uma dependência de pH, envolvendo duas protonações no complexo Ferro-oxima-imino-amino, onde aparece, uma inflexão levemente acentuada, correspondente à primeira protonação, seguida de outra inflexão, fortemente acentuada, a qual corresponde à segunda protonação.⁷

TABELA 1 - Potenciais dos pares redox do complexo Ferro-oxima-imino-amino (V versus E.N.H., 25°C).

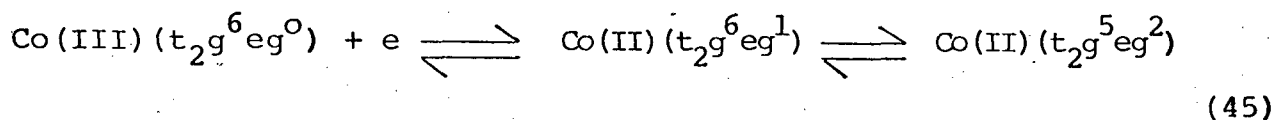
Par Redox	E° , 298 (V)
$\text{FeL}^+ - \text{FeLH}_2^{2+}$	0,90 (a)
$\text{FeL}^+ - \text{FeLH}^+$	0,59 (a)
$\text{FeL}^+ - \text{FeL}$	0,12 (a)
$\text{FeL}^{2+} - \text{FeLH}^+$	0,45 (b)

(a) = Calculados por voltametria cíclica¹⁷

(b) = Estimado a partir das equações 39 e 40 combinadas

1.8 - Química dos Complexos de Cobalto

O cobalto se caracteriza por possuir os estados de oxidação, +2 e +3, (d^7 e d^6 respectivamente) que o conduz a atuar como alto e como baixo spin mesmo quando complexado com ligante de campo forte. Nas reações de redução do Co(III) (baixo spin), para Co(II), ocorre uma mudança para alto spin. Esta mudança é acompanhada de um rearranjo no orbital eletrônico, que deve ocorrer em duas etapas, como mostra a equação (45).



Por este motivo, as constantes de velocidade de algumas reações de esfera interna podem ser racionalizadas, considerando as configurações de elétrons dos metais e os orbitais envolvidos. Uma compreensão relativa, das constantes de velocidade, para algumas reações de esfera externa, é possível usando a simples premissa de que, a adição ou remoção de elétrons, é mais fácil, do orbital t_{2g} do que do orbital eg .

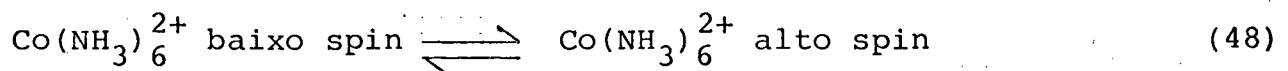
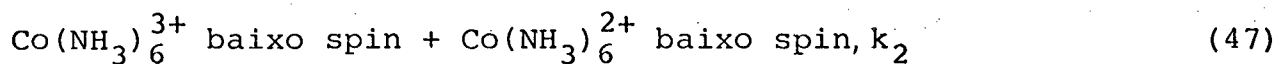
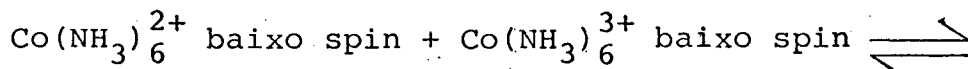
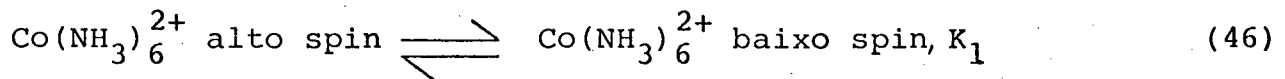
No orbital t_{2g} está envolvido um elétron não ligante, enquanto que no orbital eg , está envolvido um elétron antiligante, o qual exerce um maior efeito sobre o comprimento da ligação.

A tabela (2), mostra para efeito de comparação, as constantes de velocidade redox de segunda ordem, para algumas reações de esfera externa de cobalto e rutênio.

TABELA 2 - Constantes de velocidade redox (k , $M^{-1} \text{seg}^{-1}$) para algumas reações de esfera externa de cobalto e de rutênio.⁵

Par Redox	k , para $M = \text{Co}$	k , para $M = \text{Ru}$
$M(\text{NH}_3)_6^{2+} - M(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$< 10^{-9}$	8×10^2
$M_{\text{en}_3}^{2+} - M_{\text{en}_3}^{3+}$	2×10^{-5}	2×10^2
$M_{\text{bipy}_3}^{2+} - M_{\text{bipy}_3}^{3+}$	15	$> 10^8$

As constantes de velocidade de auto-troca no sistema $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$, $t_{2g}^6 - t_{2g}^5$, são muito mais altas do que as correspondentes para o sistema $\text{Co}^{\text{II}} - \text{Co}^{\text{III}}$, $t_{2g}^5 e_g^2 - t_{2g}^6$. A diferença é radical nas configurações eletrônicas dos dois estados de oxidação do cobalto. Tanto assim, que a situação pode ser representada como no esquema seguinte:



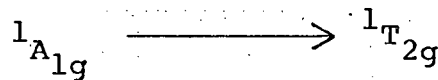
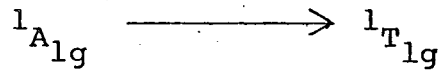
A combinação de um K_1 desfavorável com uma etapa de velocidade de terminante k_2 , pode explicar uma constante de velocidade que é 10^{15} vezes menor do que para a transferência de elétron do $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, onde tais problemas não surgem, porque ambos possuem a configuração de baixo spin no estado fundamental.⁵

A química dos complexos de cobalto está estreitamente relacionada com as duas configurações eletrônicas apresentadas pelo cobalto (d^6 e d^7). O cobalto (III) é extremamente estável na presença de ligantes de campo forte, mas na ausência destes é um forte agente oxidante. Os complexos de $\text{Co}(\text{III})$ tendem ser

de baixo spin, exceto quando estão na presença de ligantes de campo fraco. Na configuração d^6 , os complexos octaédricos com ligantes de campo forte, dão lugar a uma maior estabilidade do campo ligante.

O cobalto(II) é estável em solução aquosa, porém, na presença de ligantes de campo forte, se oxida facilmente para formar complexos de Co(III).¹⁹

Para os complexos de Co(III) de baixo spin, são esperadas duas transições:



1.8.1 - Química dos Carboxilatos de Cobalto

Embora exista à disposição, um conjunto de diversos sistemas descrevendo que a redução do cobalto(III), por mecanismo de esfera interna, é notadamente acelerada por um grupo carboxilato, quando este ocupa uma posição limite na esfera de coordenação, ou por um ligante relacionado, virtualmente, todos os casos, vão cair, em uma das duas descrições abaixo:

a) Na primeira categoria, são substituintes doadores, que estão disponíveis para a quelação com o centro redutor.

Presume-se que, o aumento no processo de transferência de elétrons, ocorra devido ao aumento da constante de associação de um complexo precursor binuclear.

b) No outro grupo, são ligantes, nos quais uma função insaturada do doador, tal como, a carboxila ou o nitrogênio da piridina, fica em conjugação em a carboxila coordenada. Presume-se que estes ligantes aumentem a velocidade interna de transferência de elétrons do precursor.²⁰ As investigações com os carboxilatos de cobalto, levaram à construção de excelentes modelos para as demonstrações de reações redox por mecanismo de esfera interna, como está exemplificado nas figuras 8a²¹ e 8b²⁰. A figura 8b se constitui em um exemplo de intermediário, no qual, o cromo é atacado, tanto pelo grupo carbonil adjacente ligado ao cobalto(III), como também pela ligação π , do anel piridínico. A intervenção de um intermediário com essas características acelera a velocidade da reação e torna consistente as observações acima. Para esse trabalho, foram escolhido três complexos de cobalto(III), todos eles possuindo grupos carboxilatos em suas moléculas; $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^- =$ etilenodiaminotetraacetatocobaltato(III); $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-} =$ tris(oxalato)cobaltato(III); $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^- =$ bis(dipicolinato)cobaltato(III), representados pelas figuras, 9a, 9b e 9c.

$(\text{EDTA})^{4-} =$ íon etilenodiaminotetraacetato

$(\text{OX})^{2-} =$ íon oxalato

$(\text{dipic})^{2-} =$ íon dipicolinato

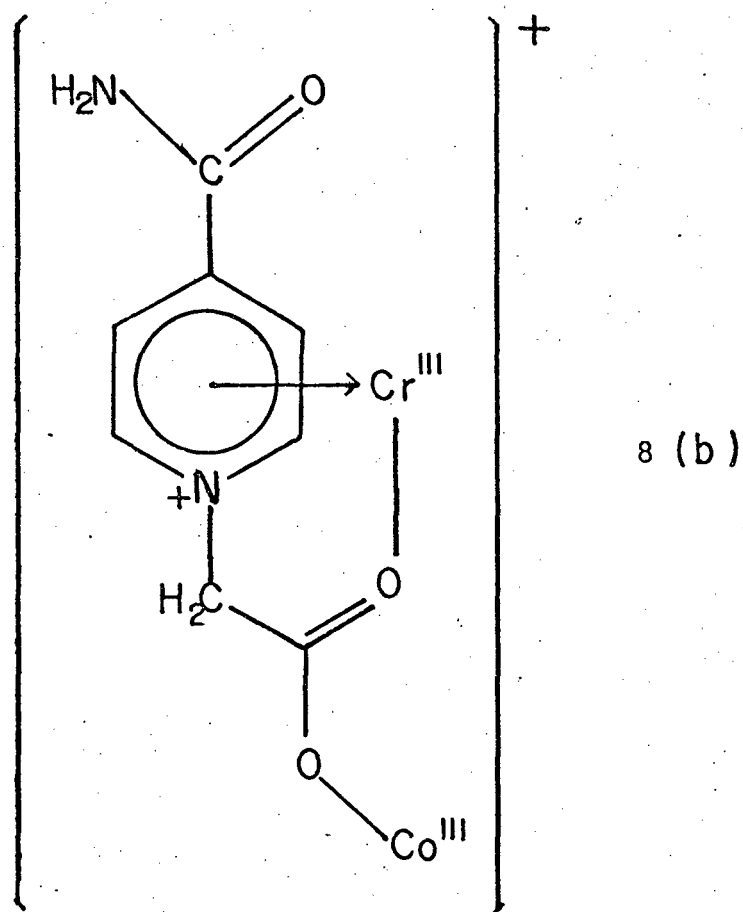
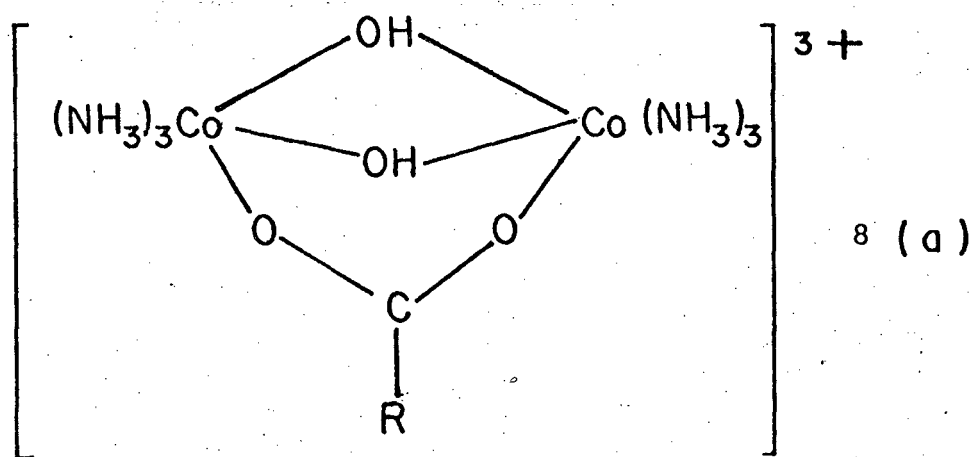


FIGURA 8 - 8a = μ -carboxilato)-di- μ -hidroxo-bis[triaminocobalto (III)] ; 8b = Intermediário com ligações pi.

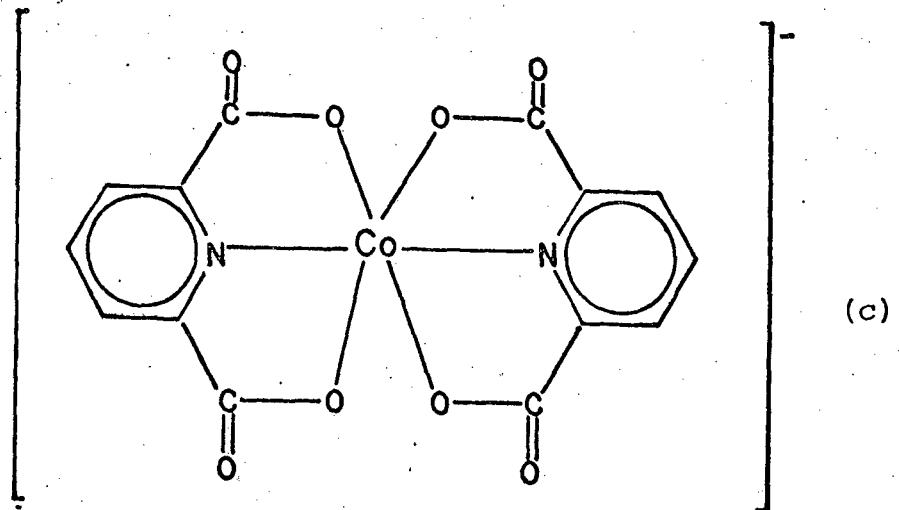
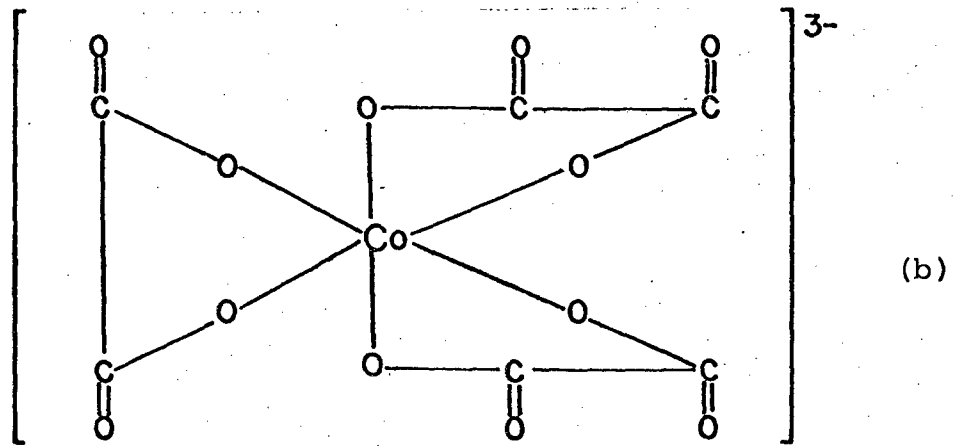
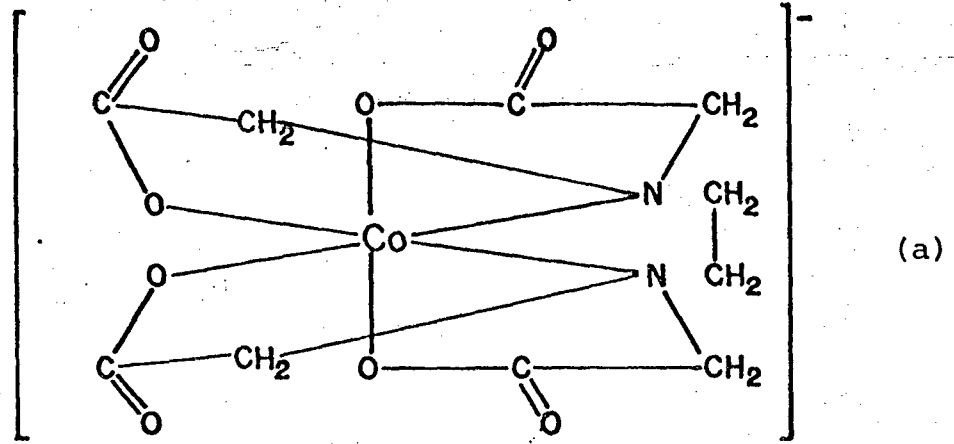
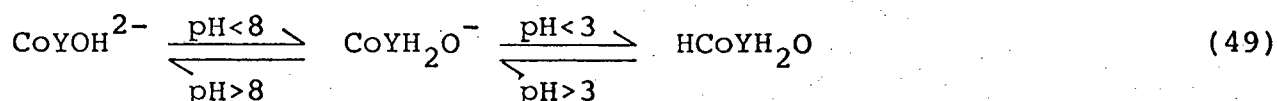


FIGURA 9 - $9a = \text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$; $9b = \text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ e
 $9c = \text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$.

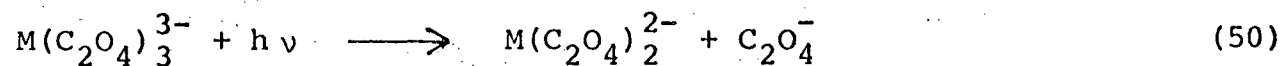
Desses três complexos de cobalto(III), o etilenodiaminotetra- acetatocobaltato(III) e o tris(oxalato)cobalto(III), merecem algumas considerações.

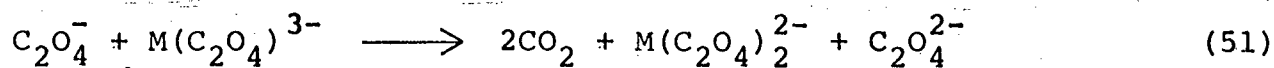
O $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ pode ser ilustrado segundo a reação (49), na qual se nota que esse complexo atua como uma base em



pH acima de 8 e como um ácido abaixo de pH 3,0, porém o equilíbrio é tão rápido que as duas porções, básica e ácida, não coexistem em solução em quantidades apreciáveis^{22,23,5}. A região de pH 3,0 coincide com o pK_a do grupo ácido carboxílico livre²².

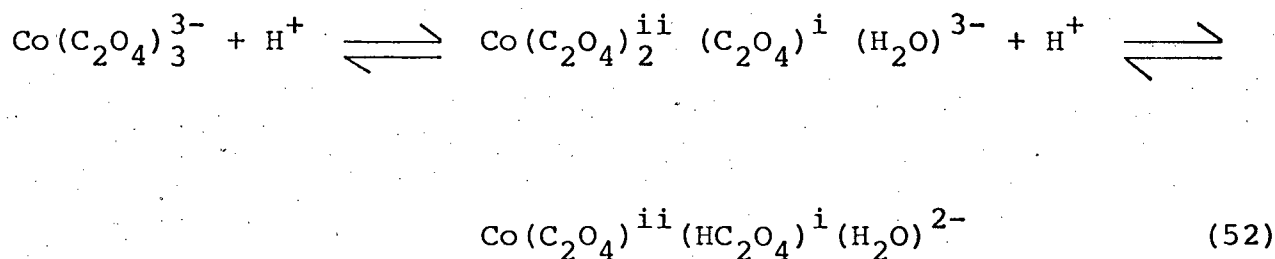
Quanto ao complexo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$, tem sido extensivamente estudado como um exemplo de comportamento geral de oxalato coordenado, que pode sofrer fotólise. Recentemente, num trabalho sobre fotólise de $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$, em presença da solução 3×10^{-3} M de ácido oxálico foram caracterizados alguns aspectos de comportamento de uma espécie intermediária formada no sistema^{24,25}. Em outro trabalho, realizado por G. B. Porter e colaboradores, foi proposto um mecanismo para complexos de Fe(III) e Co(III), para uma decomposição fotoquímica, desses metais quando formam complexos com oxalato





onde o que aparece de importante é o íon divalente²⁶, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ cujo rendimento quântico é o dobro do rendimento quântico primário.

Outra tentativa de interpretar a decomposição do tris(oxalato)cobaltato(III) em solução aquosa, é dada pelo esquema a seguir, em termos de equilíbrio²⁵.



onde a concentração de $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{\text{ii}} (\text{C}_2\text{O}_4)^{\text{i}} (\text{H}_2\text{O})^{3-}$ é muito pequena, não ultrapassando 1%.

i = grupo oxalato monotentado

ii = grupo oxalato bidentado

Demas e Adamson²⁷, em estudo detalhado com alguns complexos de oxalatos, concluem que a decomposição do $\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$, a luz ambiente, bem como na região do visível, compreendida entre 430 e 480 nm, pode ser negligenciada. Nessa região ocorre a banda de mais alta energia (436 nm) e na região onde ocorre a banda de mais baixa energia (605 nm) o $\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$ é completamente fotoativo.

Os potenciais dos pares redox dos complexos $\text{Co}(\text{EDTA})^{-/2-}$, $\text{Co}(\text{OX})_3^{3-/4-}$ e $\text{Co}(\text{dipic})_2^{-/2-}$ são apresentados na tabela 3.

TABELA 3 - Potenciais dos pares redox, dos complexos: etilenodiamino-tetraacetatocobaltato, tris(oxalato)cobaltato e bis(dipicolinato)cobaltato.

Par Redox	E° , volts	Ref.
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^{-} - \text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$	0,38	25
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-} - \text{Co}^{\text{II}}(\text{OX})_3^{4-}$	0,57	25.
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^{-} - \text{Co}^{\text{II}}(\text{dipic})_2^{2-}$	0,745	28

CAPÍTULO II

2 - Parte Experimental

2.1 - Instrumentação

As medidas cinéticas foram feitas usando-se um espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-119, equipado com registrador RB 101 E.C.B. (Equipamentos Científicos do Brasil), células de vidro com caminho ótico de 1 (um) centímetro.

A temperatura, na maioria dos casos, foi mantida a 25°C, através de um termostato Haake F.J. e um criostato Ética (Equipamentos Científicos). O sistema Fe(III)-amino-imino-oxima v.s. $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ foi estudado, à temperatura de 11°C, apenas a dependência da força iônica foi realizada a 25°C, em pH 2,20, onde a velocidade de reação diminui com relação aos pH's mais baixos.

As pesagens foram feitas em balança analíticas Mettler, modelo AE 100. O pH das soluções foram medidos, parte em um pH metro Micronal B 375 e parte em um pH metro Allem-Mar.

Os espectros infravermelho foram tirados em um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 781.

2.2 - Materiais

Os reagentes: hidróxido de sódio, ácido clorídrico, biftalato ácido de potássio, carbonato de bário, etanol, eter etílico, persulfato de sódio, ácido ascórbico, resina aniônica e

catiônica, sílica gel para coluna cromatográfica, dióxido de chumbo, cloreto de cobalto(II) hexahidratado, oxalato de potássio monohidratado, ácido etilenodiaminotetraacético, carbonato de sódio anidro, ácido pirazina 2,6-dicarboxílico, ácido oxálico, fosfato de potássio mono e bibásico, foram adquiridos da Merck. Cloreto de sódio e nitrato de sódio, adquiridos da Vetec. Nitrato de cobalto de procedência Riedel e ainda, peróxido de hidrogênio a 30%, ácido acético glacial e hidróxido de amônia, procedentes da Quil-Industrias Químicas S.A.

2.3 - Sínteses

2.3.1 - Síntese do Ferro(II)-amino-imino-oxima

2.3.1.1 - Preparação do ligante LH₂

O ligante LH₂²⁹, foi preparado através da dissolução de 10,1 g (10 moles) de 2,3-butanediona-monoxima (sigma) em 100 ml de éter desidratado (M & B, proanálises) e da adição de 7,3 (5 moles) de trietileno tetramina (B.D.H., Technical). A mistura foi submetida a refluxo durante 1,5 horas. Após 25 horas de repouso a temperatura ambiente, foi filtrado um produto branco cristalino, o qual foi lavado com (álcool) e éter etílico, e então seco em um dessecador. O composto foi guardado em um recipiente muito bem vedado para evitar hidrólise.

2.3.1.2 - Preparação do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2(\text{ClO}_4)_2$

O composto de ferro(II), $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2(\text{ClO}_4)_2$, foi preparado¹⁵ através da adição lenta de 1 g de H_2L (3 m moles) a uma solução contendo 1,18 g de sulfato ferroso amoniacal em 20 ml de água destilada, com agitação constante. Foi adicionado em seguida alguns mililitros de uma solução saturada de perclorato de sódio. Lâminas violeta (rômbricas) foram depositadas e então filtradas, lavadas sucessivamente com água destilada fria, etanol e éter. Depois foi levado a secar em um dessecador. Os dados da microanálise foram satisfatórios (C = 29,10; H = 4,71; N = 14,69). Calculados para o $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$: C = 29,57; H = 4,93 e N = 14,78. A figura (10) é o espectro eletrônico do complexo ferro(II)-oxima-imino-amino ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2$)²⁺; $\lambda_{\text{max}} \cong 515 \text{ nm}$, $\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ apresenta uma segunda banda (ombro) em 436 nm, $\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. A banda localizada na região ~ 515 nm, pode ser atribuída categoricamente, a uma transição de transferência de carga do orbital t_{2g} do metal, para o nível de mais baixa energia do orbital π diimino. A origem do ombro (~ 436 nm) é menos conhecida.

2.3.2 - Síntese do complexo: Etilenodiaminotetraacetato-cobaltato(III).

O complexo etilenodiaminotetraacetatocobaltato ($\text{BaCo}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) foi preparado pelo método de Moeller.³⁰

Foram misturados 1,19 g de carbonato de cobalto(II) (0,01 mol), 2,92 g de ácido etilenodiaminotetraacético (0,01 mol)

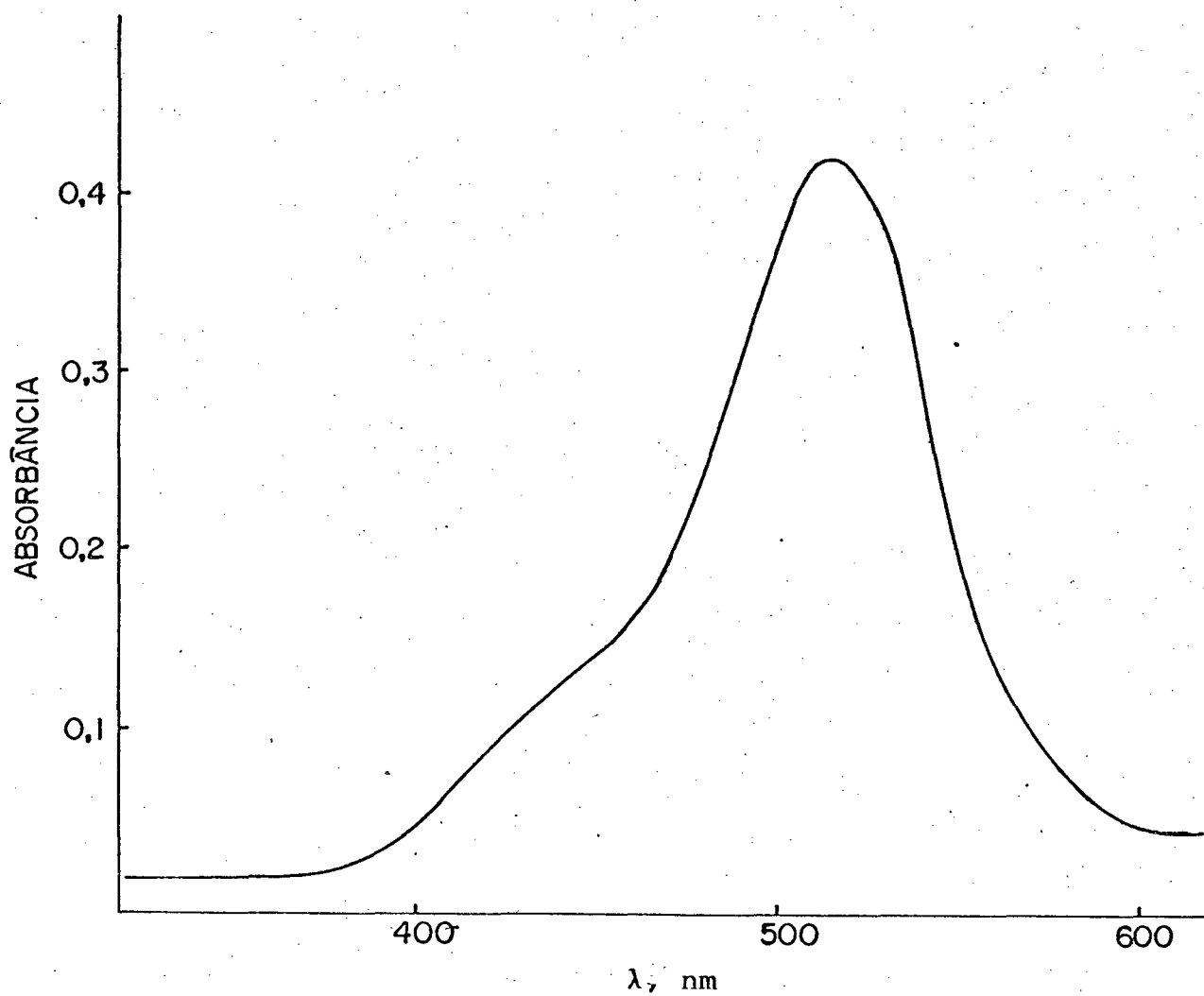


FIGURA 10 - Espectro de absorção do complexo de Ferro(II)-oxima - imino-amino $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2)^{2+}$ em solução aquosa.

e 15 ml de água destilada.

A solução resultante mantida sob agitação, foi aquecida até 75°C. Cessada a evolução de dióxido de carbono, foi adicionado 2,5 ml de peróxido de hidrogênio a 30%.

À mistura, agora agitada vigorosamente, foi adicionado 0,87 g de carbonato de bário (0,005 mol). Novamente, após a evolução de todo o dióxido de carbono, a solução foi filtrada.

Mantendo-se sob vigorosa agitação, o filtrado foi lentamente adicionado a 425 ml de etanol. O precipitado resultante foi filtrado, lavado duas vezes com 6,25 ml de etanol e seco a 50°C por 24 horas.

Os espectros das figuras 11 e 12 mostram a identificação do complexo etilenodiaminocobaltato ($[Co(EDTA)]^-$).

2.3.3 - Síntese do carbonato de cobalto

Foram adicionados a uma solução saturada (24 gramas em 240 ml de água) de carbonato de sódio anidro, 39,96 gramas de cloreto de cobalto(II) hexahidratado. Durante a adição, o sistema foi mantido aquecido, o que provocou certa efervescência. Após ferver a solução durante 15 minutos, sob agitação constante, foi formado um sólido, que a seguir foi filtrado, lavado com água e secado sob vácuo.³⁰

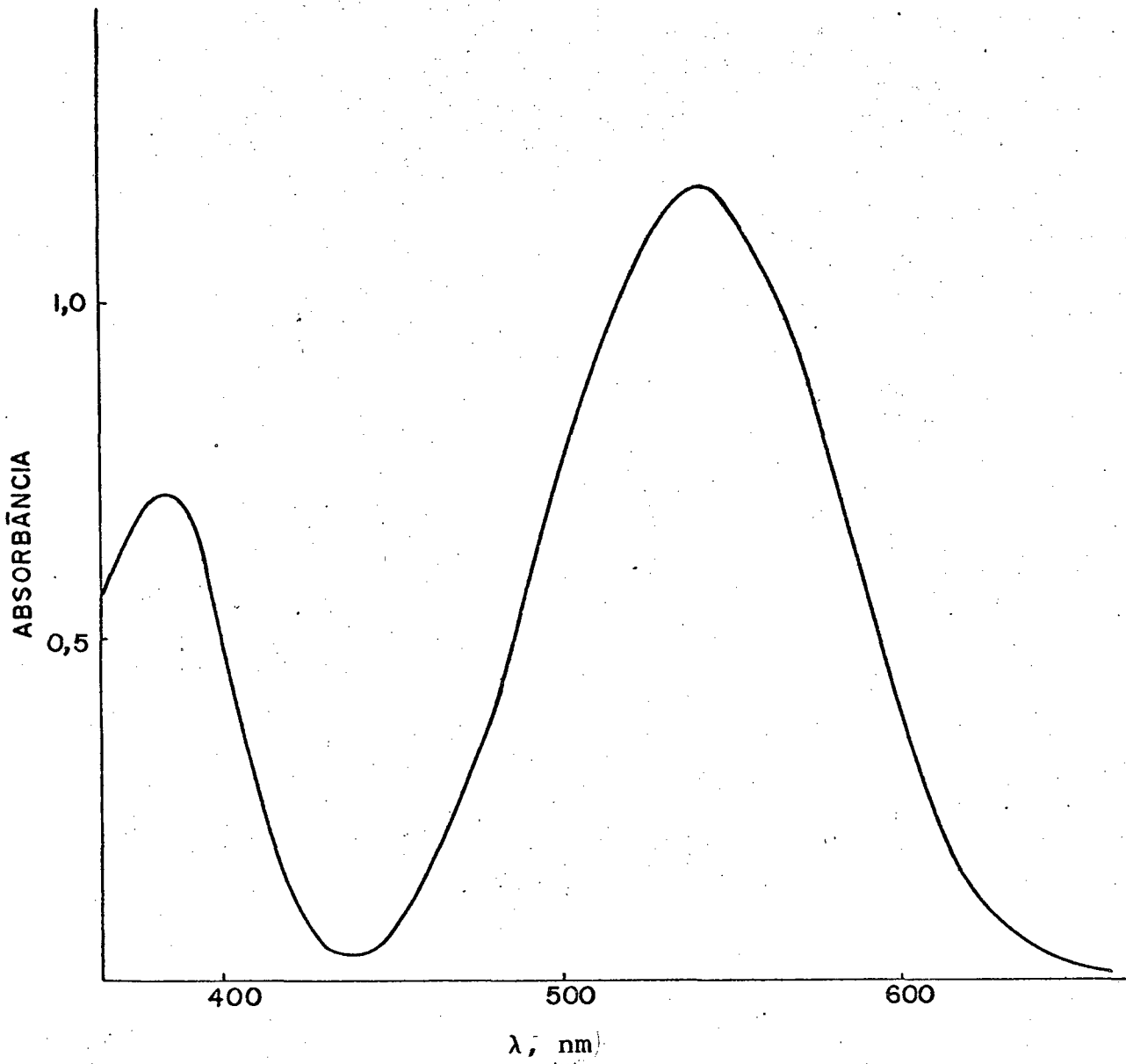
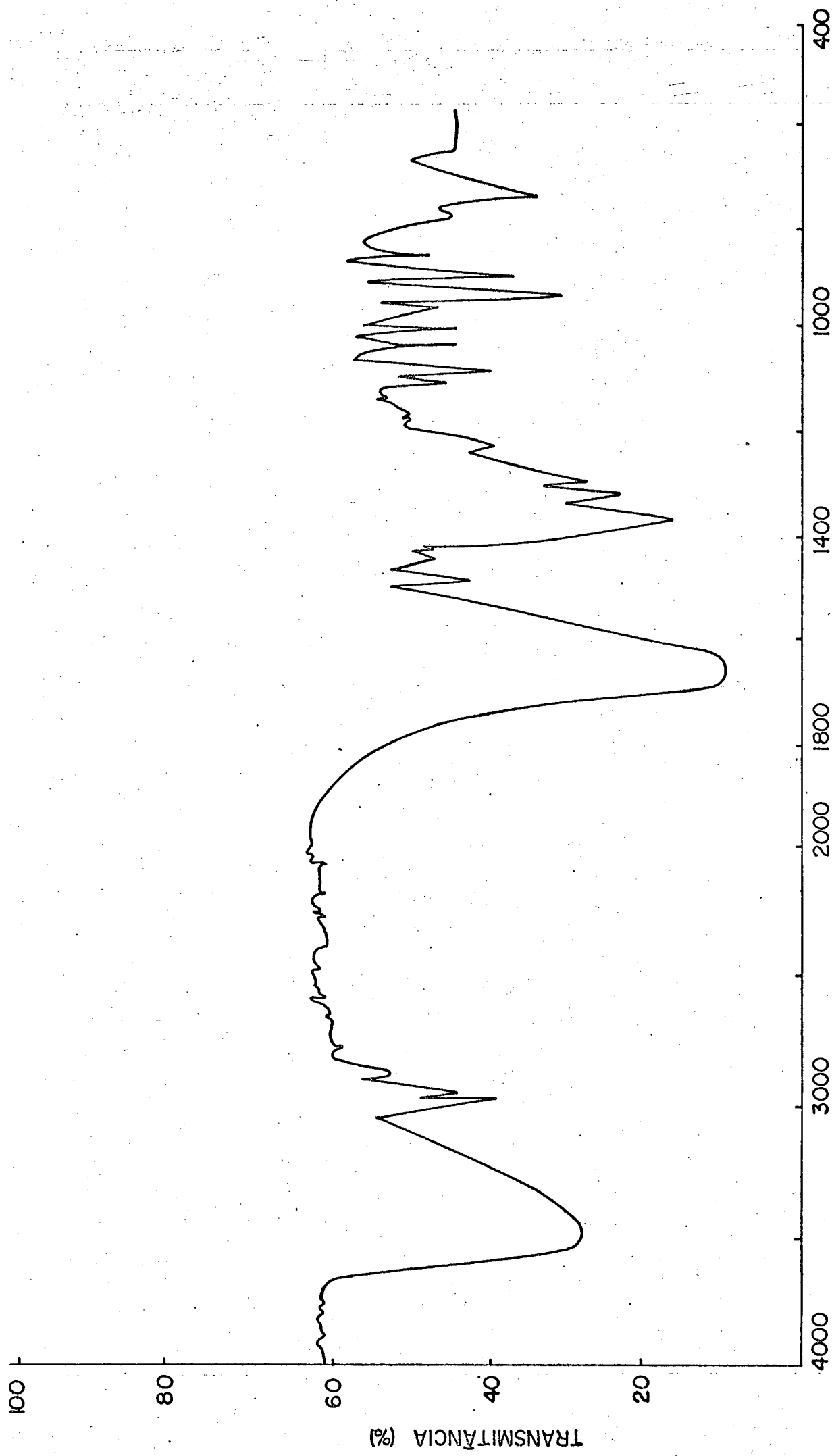


FIGURA 11 - Espectro de absorção do complexo $[Co(EDTA)]^-$ em solução aquosa.



NÚMERO DE ONDA (cm⁻¹)

FIGURA 12 - Espectro infravermelho do complexo [Co(EDTA)]⁻ em pastilhas de KBr.

2.3.4 - Síntese do complexo: Tris(oxalato)cobaltato(III) de Potássio

O complexo, tris(oxalato)cobaltato(III) de potássio ($K_3Co(OX)_3 \cdot 3H_2O$) foi preparado de acordo com os procedimentos de Moeller.³¹

Foram colocados, em 50 ml de água destilada, 2,52g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) e 7,37 g de oxalato de potássio ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$). Após um aquecimento brando, foram adicionados 2,38 g (0,02 mol) de carbonato de cobalto ($CoCO_3$).

A mistura foi resfriada e sob agitação vigorosa foram adicionados lentamente, 2,39 g de dióxido de chumbo e 2,5 ml de ácido acético glacial gota a gota. Foi mantido ainda a agitação por 1(uma) hora. A coloração passou de vermelha para um verde intenso. Foi filtrado o excesso de dióxido de chumbo e ao filtrado foi adicionado 50,0 ml de etanol. O complexo, tris(oxalato)cobaltato(III) de potássio, precipitou imediatamente em forma de agulhas verde-esmeralda, sendo este sensível à luz e ao calor.

Os espectros UV-visível (figura 13) e infravermelho (figura 14) confirmam o complexo sintetizado. O mesmo apresentou um comprimento de onda máxima em 425 nm e um coeficiente de absortividade de $247 M^{-1} cm^{-1}$.

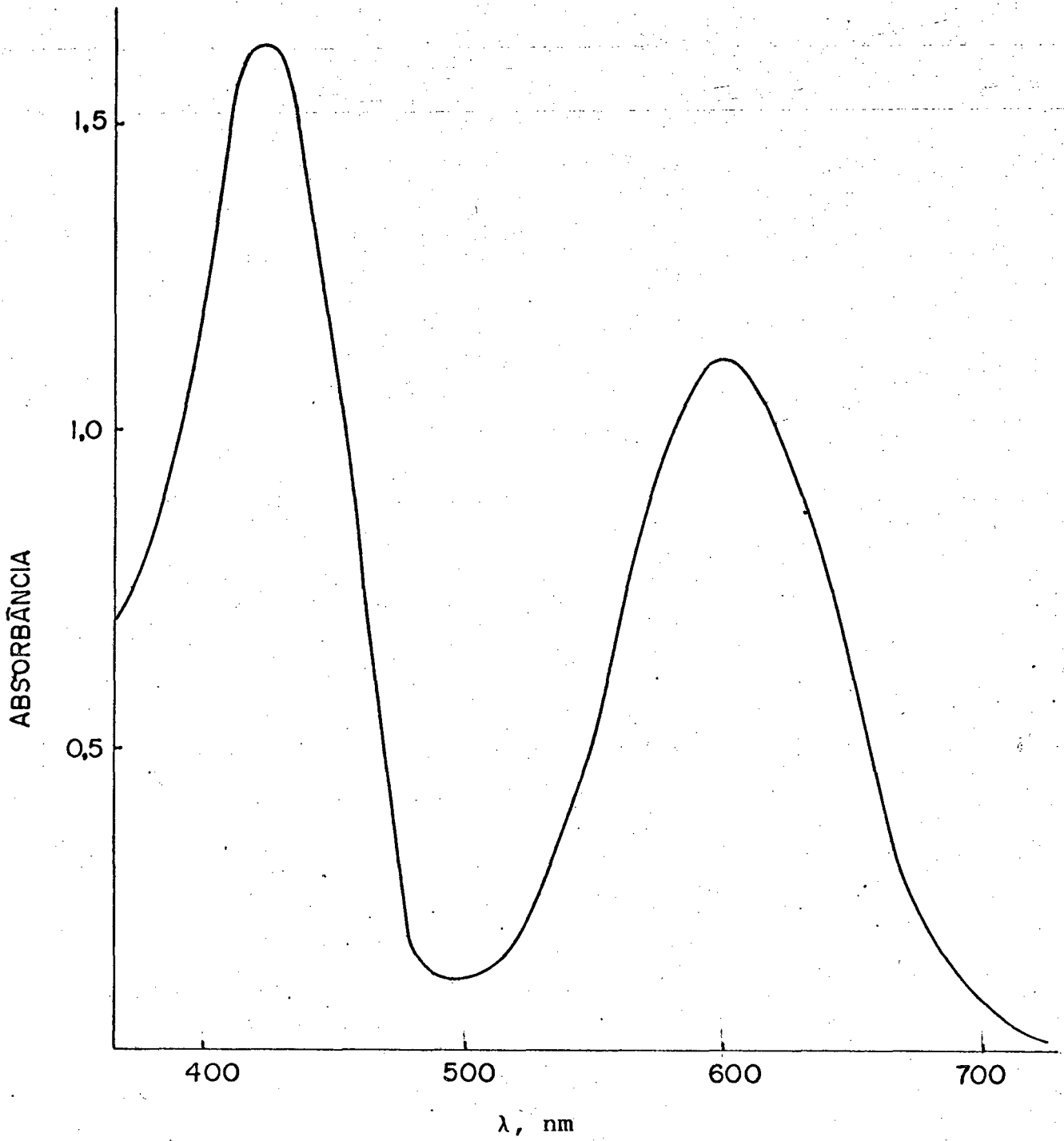


FIGURA 13 - Espectro de absorção do complexo $[Co(OX)_3]^{3-}$ em solução aquosa.

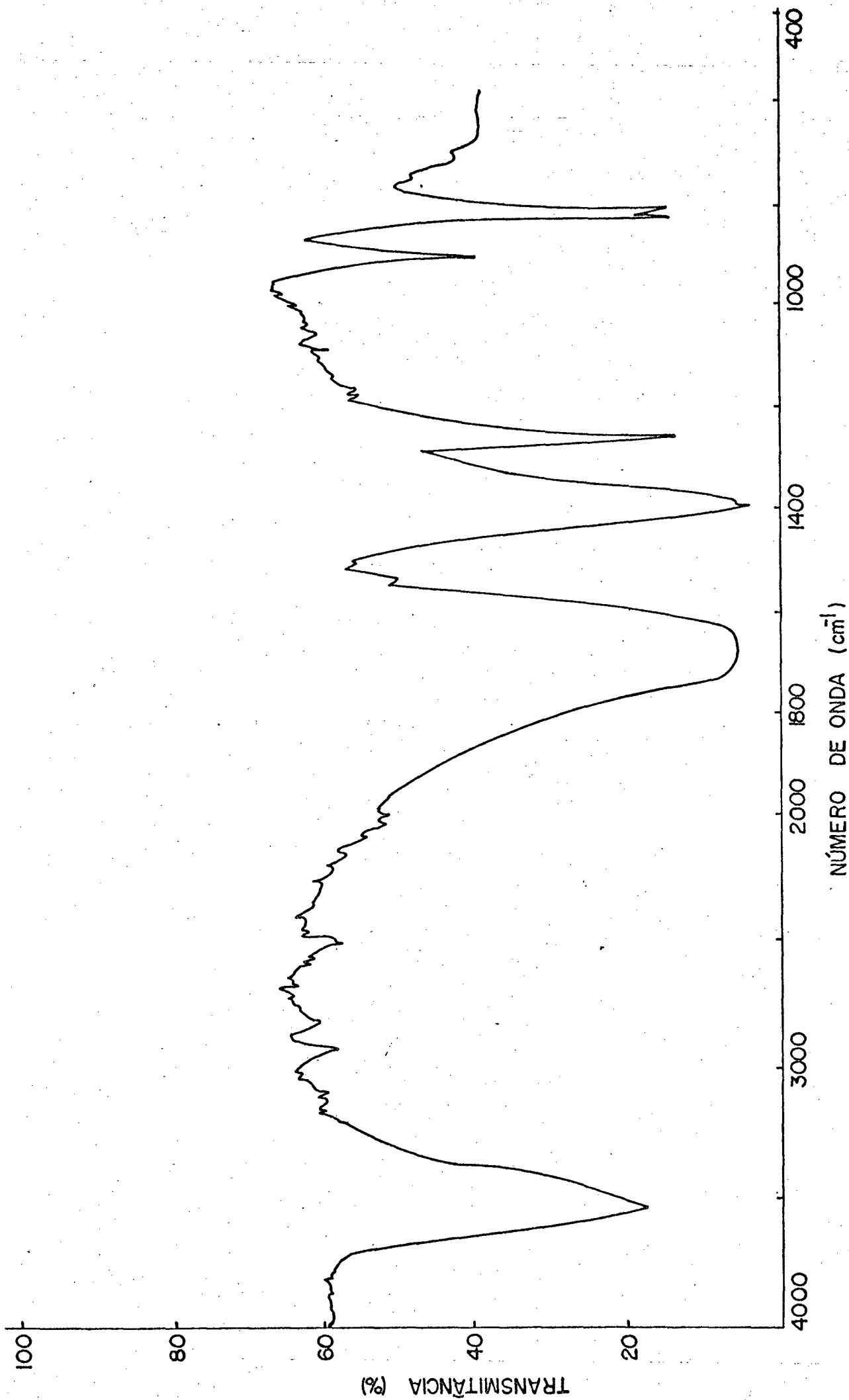


FIGURA 14 - Espectro infravermelho do complexo $[Co(Ox)_3]^{3-}$ em pastilha de KBr.

2.3.5 - Síntese do complexo Bis(dipicolinato) cobaltato(III)

O complexo bis(dipicolinato)cobaltato(III), foi preparado segundo o método seguinte.^{32,33}

Foram adicionados 10,00 g de ácido piridin-2,6 dicarboxílico em 10,0 ml de água destilada e a essa mistura foi adicionado 200,00 ml de hidróxido de amônio, submetendo-se a um aquecimento entre 60 e 70°C até secura. Em seguida foi adicionado 50,0 ml de água destilada e novamente levado à aquecimento até secura. Esse procedimento foi repetido mais uma vez.

O produto foi dissolvido em 500,0 ml de água destilada quente. Após resfriada essa solução, foi adicionado sob agitação constante, uma solução de nitrato de cobalto (8,70 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 10,0 ml de água destilada). A mistura permaneceu sob agitação durante 1(uma) hora. A seguir, foram adicionados 50,00 ml de peróxido de hidrogênio 30% e deixada em temperatura ambiente durante 4(quatro) horas sob agitação moderada.

A solução resultante da filtração foi aquecida sob agitação, entre 60 e 70°C até turvar, resfriada e deixada à temperatura ambiente durante várias horas, formando-se novo precipitado, o qual foi filtrado e lavado com etanol e éter. Produto adicional foi ainda obtido com nova recristalização da solução mãe.

O complexo, bis(dipicolinato)cobaltato(III) foi confirmado pelos espectros UV-visível (figura 15) e infravermelho (figura 16). O complexo que possui uma coloração vermelha escarlate, apresentou um comprimento de onda (λ) máxima em 510 nm e um

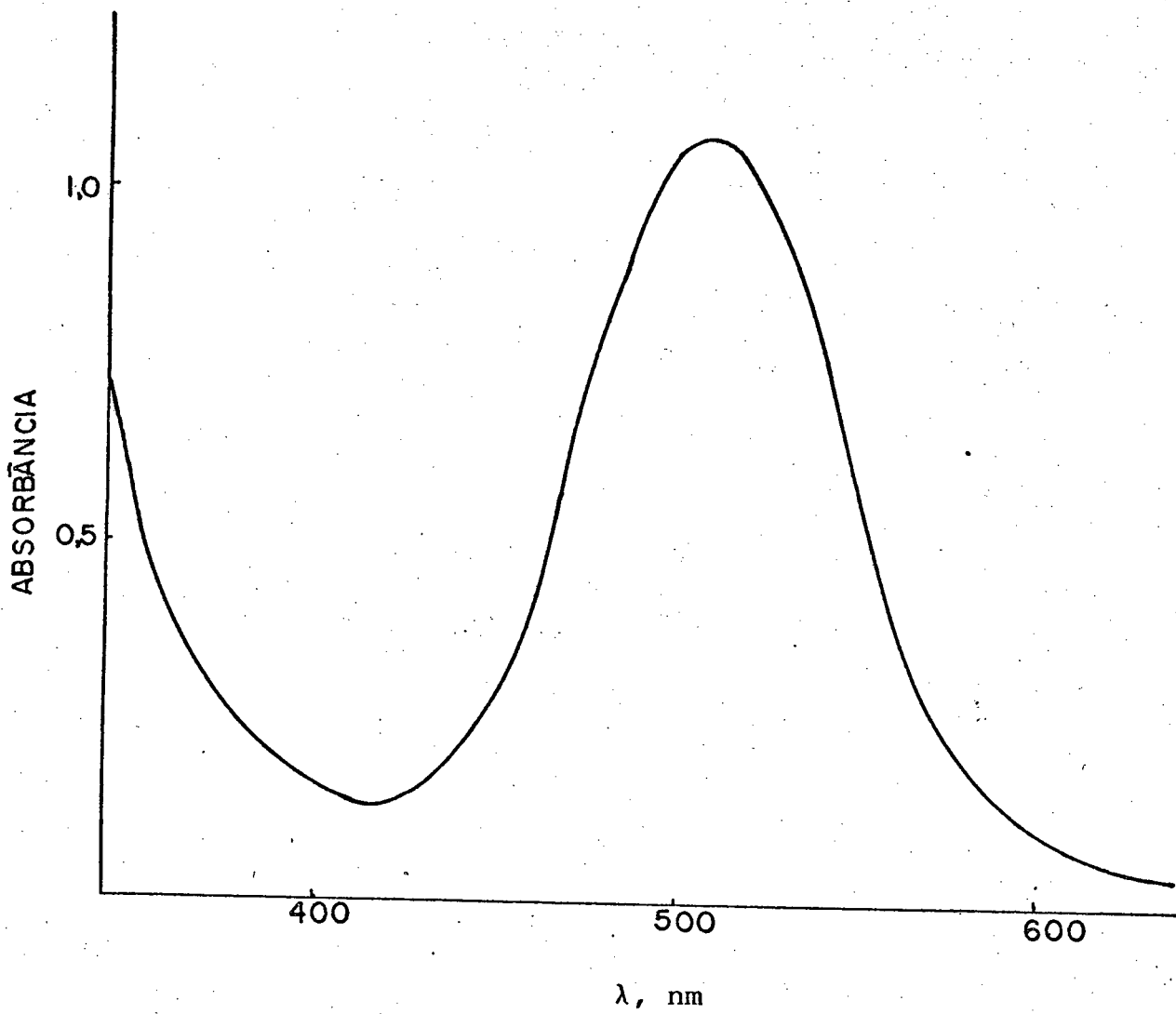


FIGURA 15 - Espectro de absorção do complexo $[Co(dipic)_2]^-$ em solução aquosa.

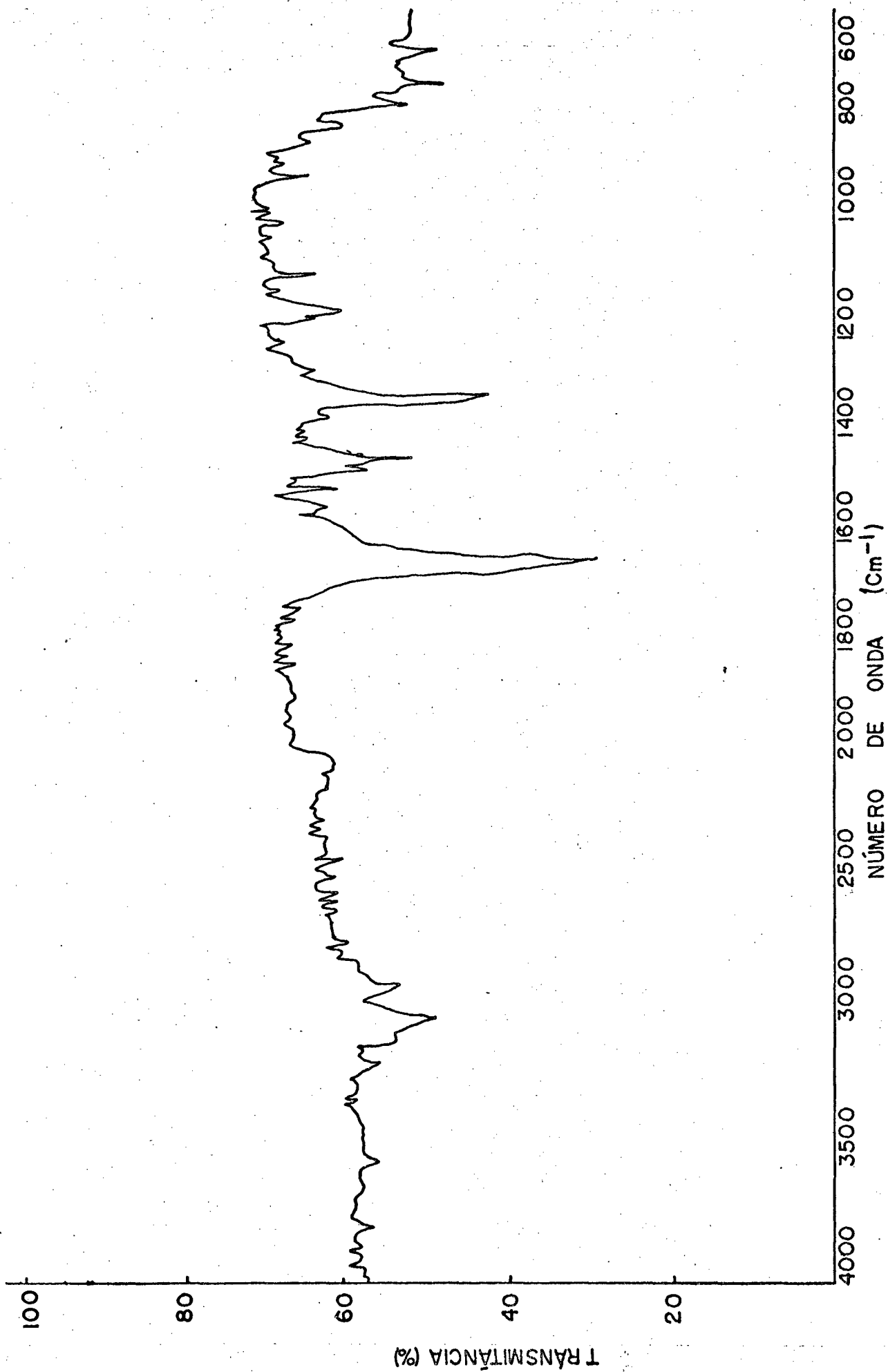


FIGURA 16 - Espectro infravermelho do complexo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$, em pastilhas de KBr.

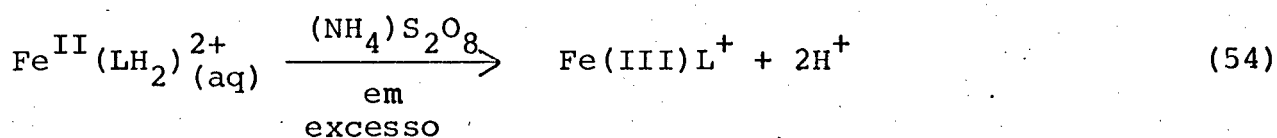
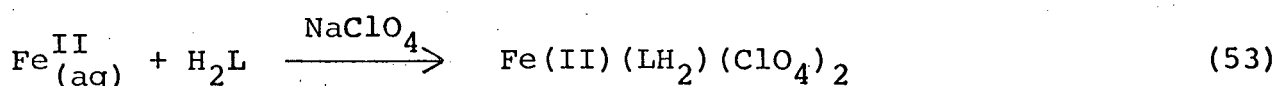
coeficiente de absorvidade (ϵ) de $630 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, de conformida
de com a literatura.³³

2.3.6 - Preparação do $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$

Foram misturados 0,028 gramas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 0,0608 gramas de etilenodiaminotetraacético dissódico em 20 ml de água destilada. Na mistura acima existe 20% de $\text{H}_2\text{Na}_2\text{EDTA}$ Merck em excesso. A padronização do $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, assim preparado, foi feita por espectrofotômetro.

2.3.7 - Oxidação do Complexo de $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$

A oxidação do ferro(II)-oxima-imino-amina é descrita através das equações seguintes:



onde o oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ foi usado em grande excesso.

A separação do complexo férrico foi obtida usando-se uma coluna aniônica, ativa com hidróxido de sódio 2 M e lavada com água destilada. Depois deixou-se a coluna em repouso, em contato com uma solução 1 M de NaNO_3 , durante 3 (três) horas. Esse repouso é importante no sentido de que todo o teor básico da coluna, que a água não conseguiu arrastar, seja substituído pelo anion NO_3^- . Após esse tempo, a coluna foi novamente eluída com a mesma solução de NaNO_3 1 M, até completa eliminação de grupos hidroxílico. Em seguida uma solução contendo Fe(III)L^+ foi colocada na coluna e eluída com água destilada. O Fe(III)L^+ assim obtido foi padronizado por redução do mesmo com ácido ascórbico, medindo-se sua absorvância espectrofotometricamente ($\lambda = 515 \text{ nm}$; $\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Todas as soluções foram preparadas de maneira que no final, a força iônica fosse 0,10 M.

O complexo Fe(III)L^+ apresenta uma certa instabilidade. Durante as operações o mesmo foi conservado em banho de gelo, no sentido de torná-lo mais estável, no entanto não é aconselhável se trabalhar com esse produto após 12 horas de sua produção e separação.

2.4 - Obtenção e tratamento dos dados cinéticos

As medidas cinéticas da oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima pelos complexos de cobalto(III), foram acompanhados pelo desaparecimento na banda de 515 nm (absorção máxima do complexo de ferro(II)).

Todas as reações foram realizadas sob condições de pseudo-primeira ordem, empregando-se o oxidante em excesso, no mínimo 10 vezes mais.

O redutor, ferro(II)-oxima-imino-amino, foi adicionado, usando-se o método da gota, acompanhando-se o seu desaparecimento durante a reação. O método da gota, consta do uso de 3,0 ml de solução do oxidante, de concentração conhecida, colocado na célula do espectrofotômetro (UV-vis) e uma gota de solução padronizada do redutor (Fe^{II}) adicionada com auxílio de uma pequena colher de vidro.

Apenas no caso da reação entre o complexo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ e o $\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}^{2+}$, foi acompanhado o aparecimento do complexo de ferro na sua reduzida, em 515 nm. Todas as soluções foram padronizadas espectrofotometricamente, nos seus respectivos comprimentos de onda máxima e coeficiente de absorvidade molar (ϵ). O complexo, $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, foi padronizado indiretamente, isto é, foi padronizado o íon $\text{Co}^{\text{II}}_{(\text{aq})}$ usado na preparação do referido complexo $\lambda_{\text{max}} 509 \text{ nm}$, $\epsilon = 4,84 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Através do gradiente dos plotes de $\ln(A_t - A_\infty)$ vs. o tempo, foram obtidas todas as constantes de velocidade de pseudo-primeira - ordem (A_t é a absorbância no tempo t e A_∞ , é a

absorbância no tempo infinito).

As medidas cinéticas foram repetidas três vezes , no mínimo, cada uma delas, sendo observado um comportamento linear, com excessão do sistema $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ vs. $[\text{Co}(\text{OX})_3^-]^{3-}$ que apresentou um desvio no comprimento de pseudo-primeira-ordem, com relação às concentrações elevadas do oxidante, para a faixa de pH entre 2,60 e 4,60.

2.5 - Equação geral da Lei de Velocidade

Parâ as reações estudadas, a equação geral da lei de velocidade é dada pela expressão seguinte, sob condições de pseudo primeira ordem é representada como segue:

$$-\frac{d[\text{Red}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Red}] = \frac{\text{ket} \cdot K \cdot [\text{Red}] [\text{Ox}]}{1 + K [\text{Ox}]} \quad (55)$$

Onde ket é a constante de velocidade de transferência de elétrons , e K, é a constante de equilíbrio de formação do par iônico. Duas hipóteses podem ser consideradas para a expressão 55:

a) Quando $K [\text{Ox}] \ll 1$, a lei da velocidade toma a forma simplificada abaixo;

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Ox}] \quad (56)$$

k é a constante de velocidade de segunda ordem, dada pelo produto da constante de transferência de elétron (k_{et}) pela constante de equilíbrio de formação do par iônico (K).

b) Quando $K [OX] \gg 1$, a lei da velocidade adquire uma forma ainda mais simples, como segue:

$$k_{obs} = k_{et} \quad (57)$$

onde a velocidade da reação observada é igual à velocidade de transferência de elétrons.

2.6 - Estequiometria

A estequiometria da reação foi determinada utilizando o método da adição de alíquotas de solução padronizada de ferro(II) a uma solução padronizada de oxidante. As concentrações de ferro(II)-oxima-imino-amina, foram constantes, enquanto que as concentrações dos complexos oxidantes foram diferentes, escolhidos os melhores pontos de acordo com os comprimentos de onda máxima e o coeficiente de absorvidade molar de cada reagente, tabela 4.

TABELA 4 - Comprimento de onda máxima (λ) e coeficiente de absorvidade molar (ϵ) dos complexos de Fe(II) Co(III) e Co(II).

Complexo	λ max (nm)	ϵ ($M^{-1}cm^{-1}$)	Ref.
FeL	515	6300	7
Co(EDTA) ⁻	534	318	34
[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺	509	4,84	34
[Co(OX) ₃] ³⁻	425	230	31
[Co(dipic) ₂] ⁻	510	630	32

2.7 - Identificação dos Produtos de Reação

Foram identificados como produtos das reações, ferro(III)-oxima-imino-amino: nos três sistemas estudados neste trabalho. O complexo de ferro, depois de oxidado, foi separado do meio, pelo emprego de uma coluna cromatográfica de sílica gel 60; com partículas medindo de 0,063 - 0,200 nm e eluição feita com água destilada. Entretanto, somente do sistema Ferro(II)-oxima-imino-amino vs. $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, foi possível fazer a separação do $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$ como produto final da reação.

A identificação dos produtos das reações foi feita pelo espectro UV-visível, após a separação dos mesmos.

CAPÍTULO III

3 - Resultados3.1 - Estequiometria

Os resultados estequiométricos obtidos na oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima pelos complexos, $[Co(EDTA)]^-$, $[Co(OX)_3]^{3-}$ e $[Co(dipic)_2]^-$, indicaram que 1 mol de Fe(II)L reage com 1 mol de qualquer um dos complexos empregados no presente estudo, como mostram as tabelas 5, 6 e 7.

De acordo com tais resultados, as equações estequiométricas podem ser escritas como segue:

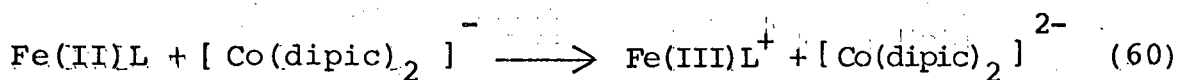
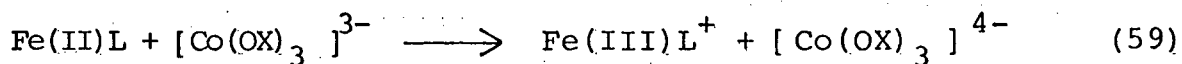
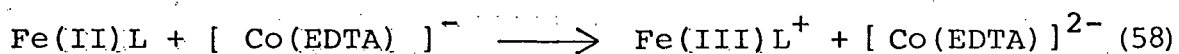


TABELA 5 - Estequiometria da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$; pH = 7,00; temperatura = 25°C; I = 0,10 M.

$10^4 \times [\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ (M)	$10^4 \times [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})]^+$ (M) Adicionado	$10^4 \times [\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ (M) Consumido	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}]^+ / [\text{Co}(\text{EDTA})]^-$
2,33	1,58	1,46	1,08
2,33	1,58	1,46	1,08
2,04	1,58	1,43	1,10
2,04	1,43	1,29	1,11
1,70	1,57	1,45	1,08
1,70	1,57	1,46	1,08

Média = 1,09 ± 0,01

TABELA 6 - Estequiometria da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima pelo complexo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$
 pH = 7,00; temperatura = 25°C; I = 0,10 M.

$10^4 \times [\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ (M)	$10^4 \times \text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+$ (M) Adicionado	$10^4 \times [\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ Consumido	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+ / \text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$
3,76	3,81	3,76	1,01
3,76	3,81	3,76	1,01
3,76	3,81	3,76	1,01
3,76	3,81	3,76	1,01
6,14	3,86	3,74	1,03
6,14	3,86	3,74	1,03
6,14	3,86	3,74	1,03
6,14	3,86	3,74	1,03

Média da razão: $\frac{\text{Fe}(\text{II})\text{L}}{[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}} = 1,02 \pm 0,01$

TABELA 7 - Estequiometria da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; pH=3,00 temperatura = 30°C; I = 0,10 M.

$10^3 \times [\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ (M)	$10^5 \times [\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2]^{2+}$ (M) Adicionado	$10^5 \times [\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ (M) Consumido	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2]^{2+} / [\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$
1,41	4,67	4,13	1,13
1,42	4,67	4,13	1,13
1,42	4,67	4,77	0,98
1,42	4,67	4,93	0,95

Média da razão: $\frac{\text{Fe(II)L}}{[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-} = 1,05 \pm 1,10$

3.2 - Cinética das Reações

Todas as medidas cinéticas foram feitas em condições de pseudo-primeira ordem, em solução aquosa, com a força iônica de 0,10 M (NaNO_3). Apenas para a reação entre o complexo de Ferro(II)-oxima-imino-amino e o bis(dipicolinato)cobaltato(III), $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ na faixa de pH compreendida entre 1,0 e 2,0, foi usada uma força iônica de 0,20 M, para facilitar a preparação das soluções usadas nessa faixa de pH. As cinéticas das reações foram acompanhadas no comprimento de onda máxima do complexo Fe(II)L . ($\lambda = 515 \text{ nm}$; $\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

3.2.1 - Cinéticas da oxidação do complexo Ferro(II)-amina-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$

As constantes de velocidade sob condições de pseudo-primeira ordem, utilizando o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ em excesso, foram linearmente dependentes da concentração deste reagente em pH 6,0, conforme estão indicados tais valores, na tabela 8 e representados na figura 17, $k = 1,05 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

TABELA 8 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de oxidação do complexo Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(EDTA)]^-$ a diferentes concentrações; pH = 6,00 (tampão fosfato); temperatura = 25°C ; I = 0,10 M. (NaNO₃)

$10^3 [Co^{III}(EDTA)]^- (M)$	$10^3 \cdot k_{obs} (s^{-1})$
0,47	0,52 \pm 0,02
1,03	1,09 \pm 0,12
4,49	3,49 \pm 0,29
9,08	7,77 \pm 0,34
19,00	14,90 \pm 0,70

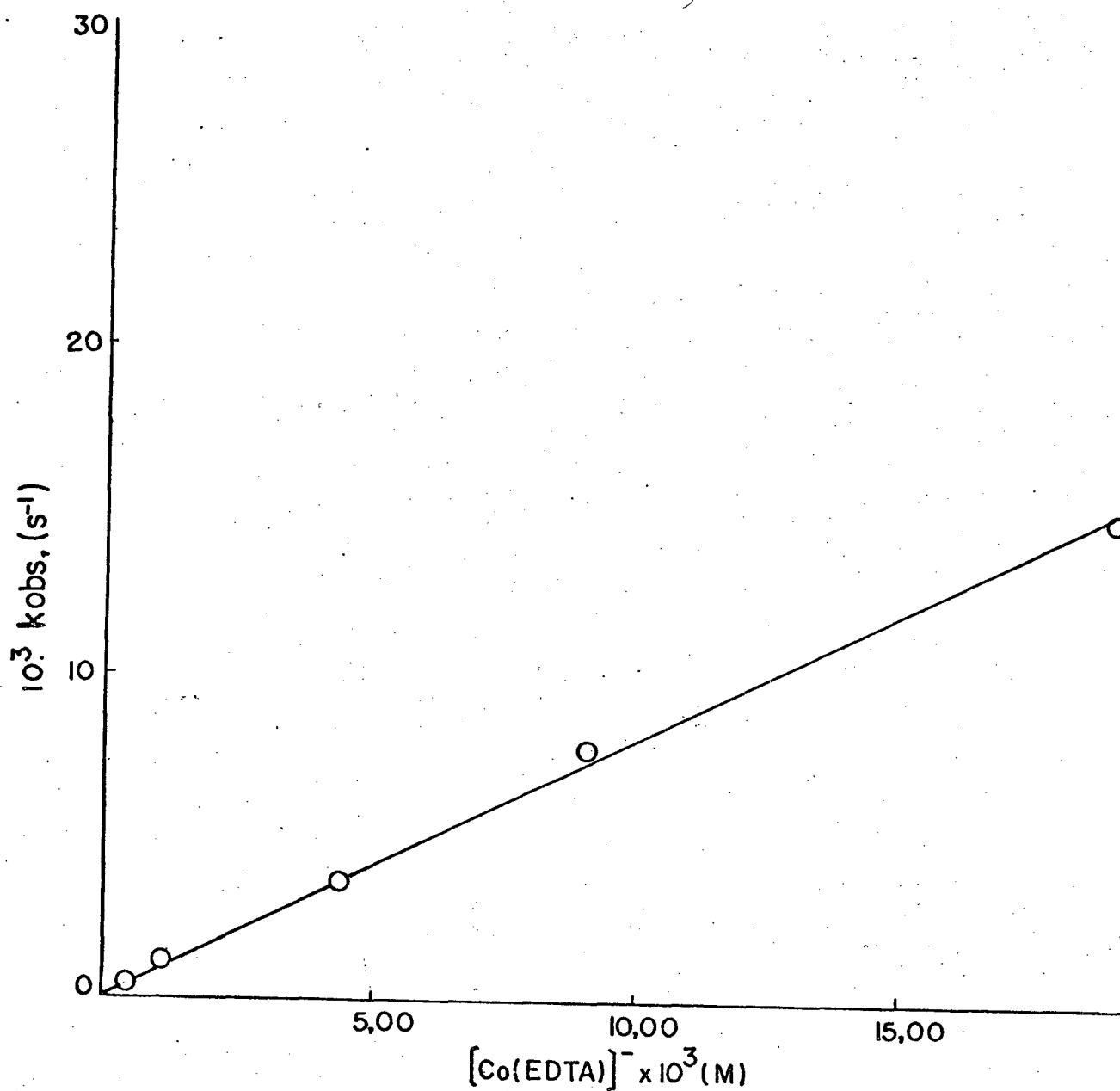


FIGURA 17 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de oxidação do Fe(II)L, vs. concentrações de $[Co(EDTA)]^-$; pH = 6,00 (tampão fosfato); temperatura = 25°C; I = 0,10 M (NaNO₃).

3.2.1.1 - Dependências de pH

Todas as constantes de velocidade de segunda ordem, determinadas na faixa de pH de 5,63 a 9,50, estão listadas na tabela (9). Uma dependência de pH para as constantes de velocidade de segunda ordem (k), tabela (9), figura (18), foi verificada e analisada pela expressão a seguir:

$$k = \frac{k_h k_b + k_a [H^+]}{k_h + [H^+]} \quad (61)$$

usando o procedimento matemático dos mínimos quadráticos, foram obtidos valores, com os quais foi traçada a melhor curva teórica (ou calculada) representada na figura (18). Foram determinadas por estimativa as constantes de velocidade de segunda ordem $k_b = 1,27 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_a = 4,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para um pKa de 7,831 correspondente à constante de ionização do segundo proton do complexo Ferro(II)-oxima-imino-amino ($K_h = 1,48 \times 10^{-8} \text{ M}$).

TABELA 9 - Constantes de velocidades de segunda ordem da reação de oxidação do complexo Fe(II)-amino-imino-oxima, pelo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$, obtidas a partir das constantes de velocidades observadas; temperatura = 25°C; I = 0,10 M (NaNO_3).

pH	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
5,63	0,16
6,00	1,05
6,80	8,74
6,86	10,41
6,90	10,90
7,03	12,70
7,58	33,43
8,18	88,08
8,60	116,35
9,18	114,82
9,50	115,75

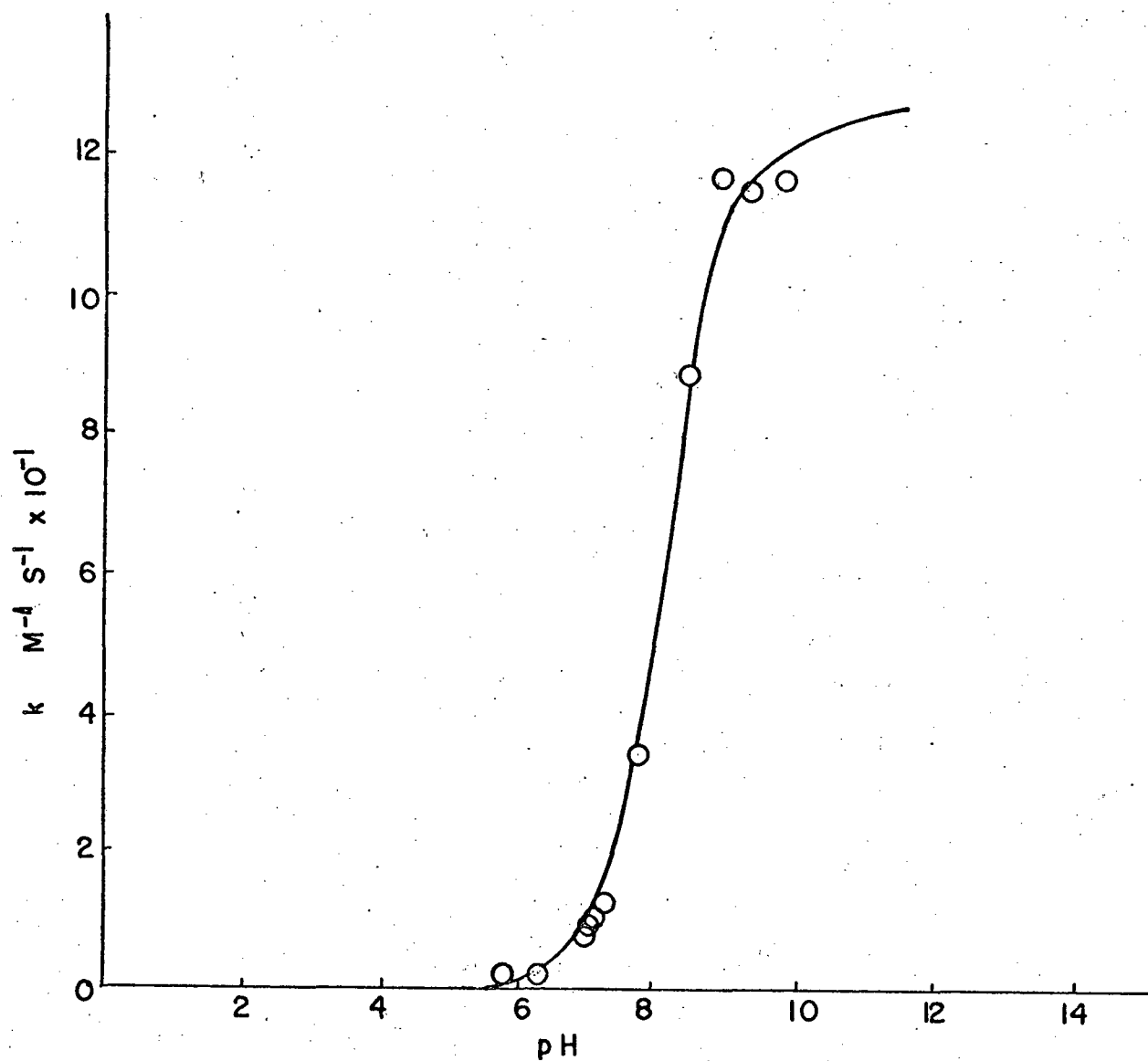


FIGURA 18 - Plote das constantes de velocidade de segunda ordem vs. pH, obtidos a partir da reação de oxidação do Fe(II)L pelo $[\text{Co(EDTA)}]^-$, a 25°C ; $I = 0,01 \text{ M (NaNO}_3)$
 \circ = pontos experimentais, linha cheia = curva teórica.

3.2.1.2 - Parâmetros de ativação termodinâmicos da reação de oxidação do complexo de Fe(II)L pelo [Co^{III}(EDTA)]⁻.

Os parâmetros de ativação termodinâmicos, ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , do sistema acima, foram obtidos através das constantes de velocidade de segunda ordem, determinadas na faixa de temperatura de 26°C a 38°C. A tabela (10) mostra as temperaturas usadas e as respectivas constantes de segunda ordem encontradas e a figura (19) representa o plote de $\ln k/T$ vs. T^{-1} , equação 30, $\ln k / T = (k_B/h) - (\Delta H^\ddagger/RT) + (\Delta S^\ddagger/R)$, através do qual foram calculados:

$$\Delta H^\ddagger = 13,79 \text{ Kcal mol}^{-1};$$

$$\Delta S^\ddagger = -10,07 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

através da equação 31 ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$) foi calculado $\Delta G^\ddagger = 16,80 \text{ Kcal mol}^{-1}$

TABELA 10 - Constantes de velocidade de segunda ordem a diferentes temperaturas para reação de oxidação do Fe(II) - amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{EDTA})]^-$ $I = 0,10 \text{ M}$ (NaNO_3); $\text{pH} = 6,20$; tampão fosfato.

T ($^{\circ}\text{C}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
26	3,29
30	4,48
34	6,24
38	8,38

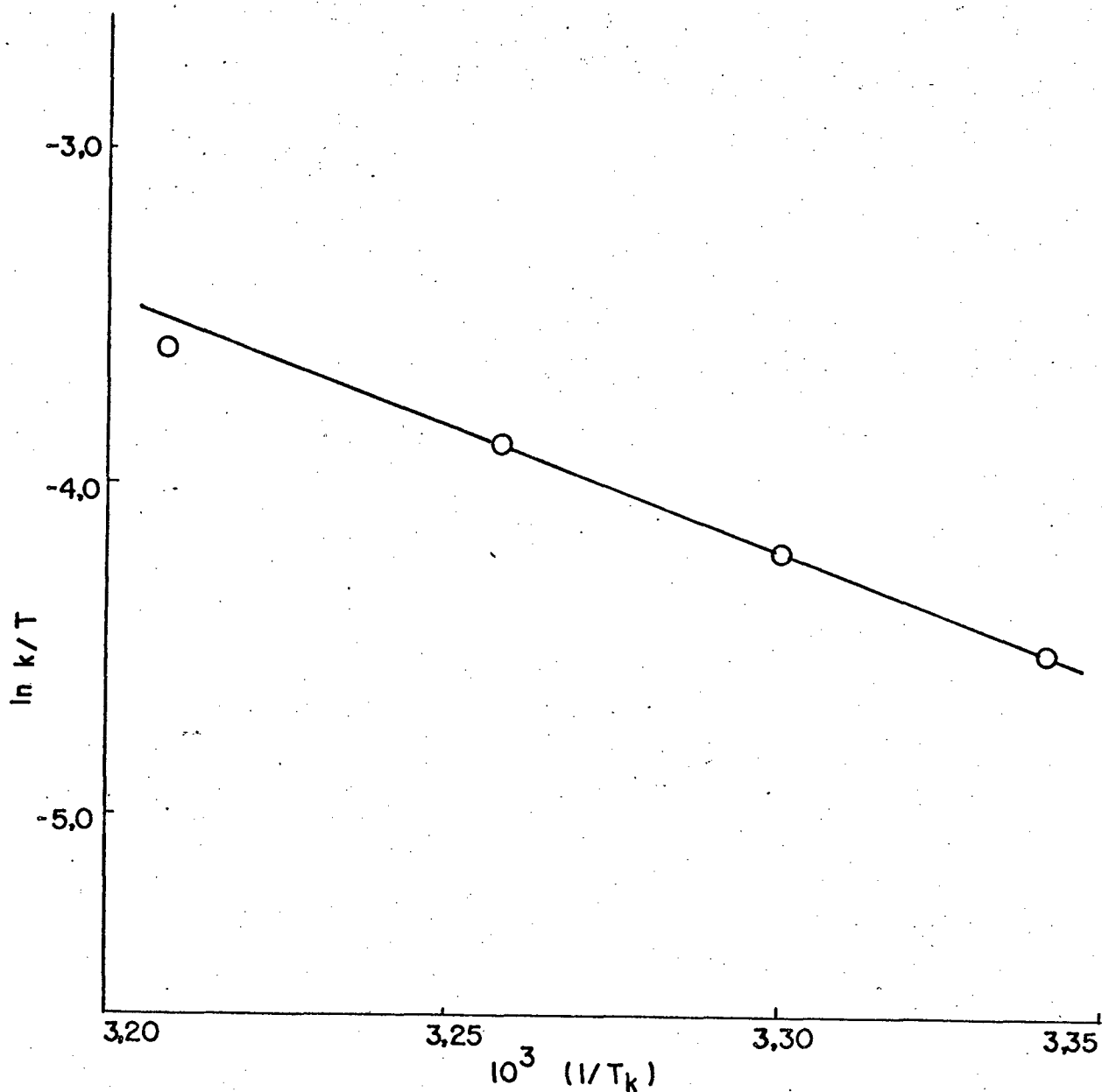


FIGURA 19 - Plote da variação da constante de segunda ordem em função da temperatura, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(EDTA)]^-$ I = 0,10 M ($NaNO_3$); pH = 6,20; tampão fosfato.

3.2.1.3 - Efeito da força iônica

A tabela (11), mostra os valores das constantes de segunda ordem, da reação de oxidação do complexo de Fe(II)L pelo [Co(EDTA)]⁻, determinadas pela variação da força iônica do sistema. A figura (20) é o plote do log k vs. $\frac{\sqrt{I^-}}{(1 + \sqrt{I^-})}$, equação 32, $\log k = \log k_0 + 1,02 z_A z_B \frac{\sqrt{I^-}}{(1 + \sqrt{I^-})}$ através do qual foi calculado o produto $z_A z_B = 1,88$, valor que confirma a carga +2 para o complexo de ferro e -1 para o complexo de cobalto, no pH 6,90.

3.2.1.4 - Análise de produtos

Os produtos (Fe^{III}-oxima-imino-amino e Co^{II}(EDTA)²⁻) das reações redox, entre os complexos Fe^{II}L e Co^{III}(EDTA)⁻, foram separados e analisados como segue: a) Para se obter o produto Fe^{III}L, a reação foi feita numa solução tampão (pH = 7,0); b) Para se obter o produto Co^{II}(EDTA)²⁻, a reação foi feita em água. a separação de ambos foi feito como está descrito na sessão 2.7.

A figura (21), mostra um espectro do complexo Fe(III)L, como produto da reação acima. A figura (22) mostra o espectro do complexo [Co(EDTA)]²⁻, como produto da mesma reação redox acima. É mostrado também na figura (22), para comparação, um espectro do correspondente [Co(EDTA)]²⁻, gerado em água destilada.

TABELA 11 - Constante de velocidades de segunda ordem da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino - oxima pelo $[\text{Co(EDTA)}]^-$, em função da variação da força iônica; pH = 6,90 (tampão fosfato); temperatura = 25°C.

I	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
0,3500	9,14
0,2875	10,41
0,2250	10,90
0,1625	13,16
0,1000	16,54

$$z_A z_B = 1,08$$

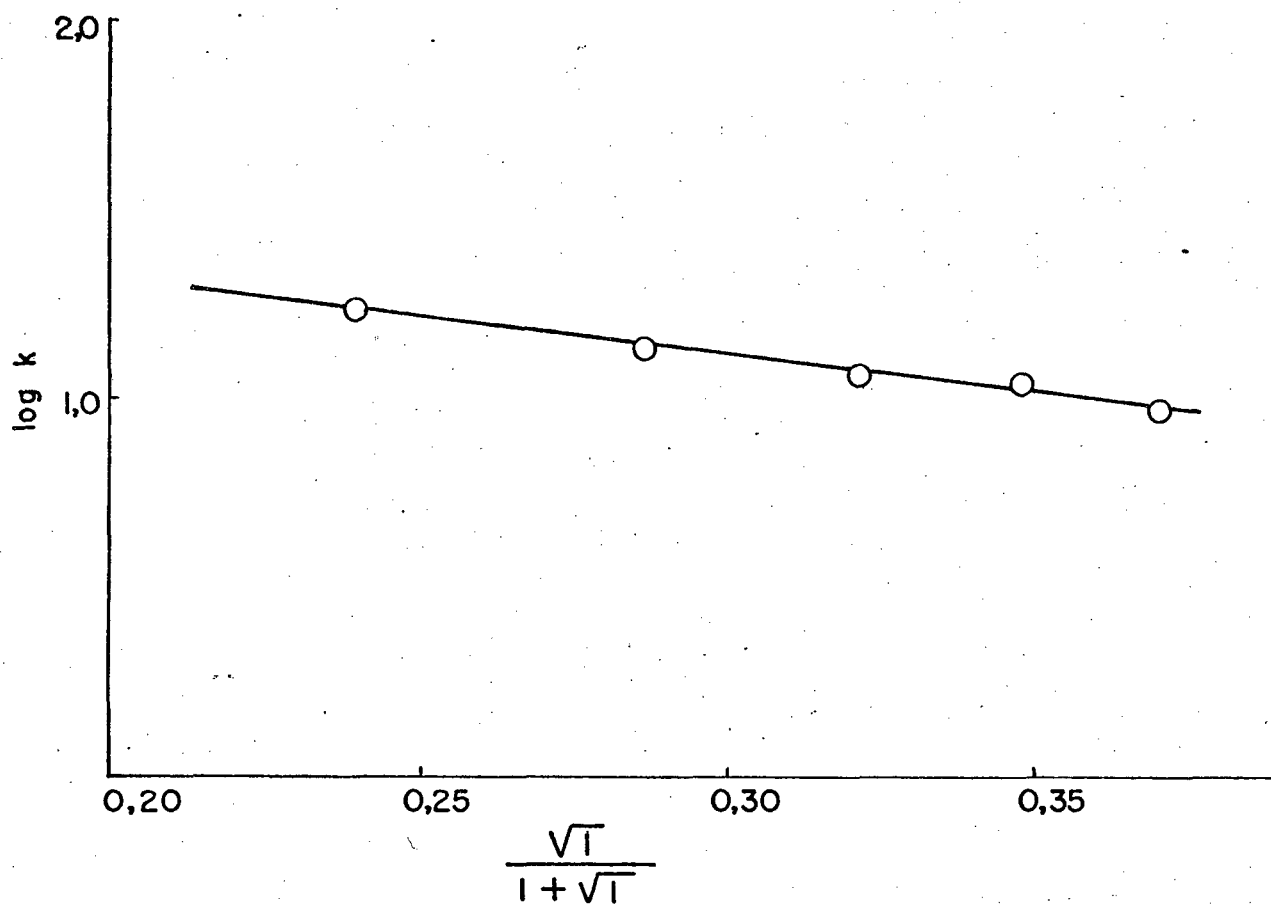


FIGURA 20 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(EDTA)]^-$; pH = 6,90 (tampão fosfato); temperatura = 25°C.

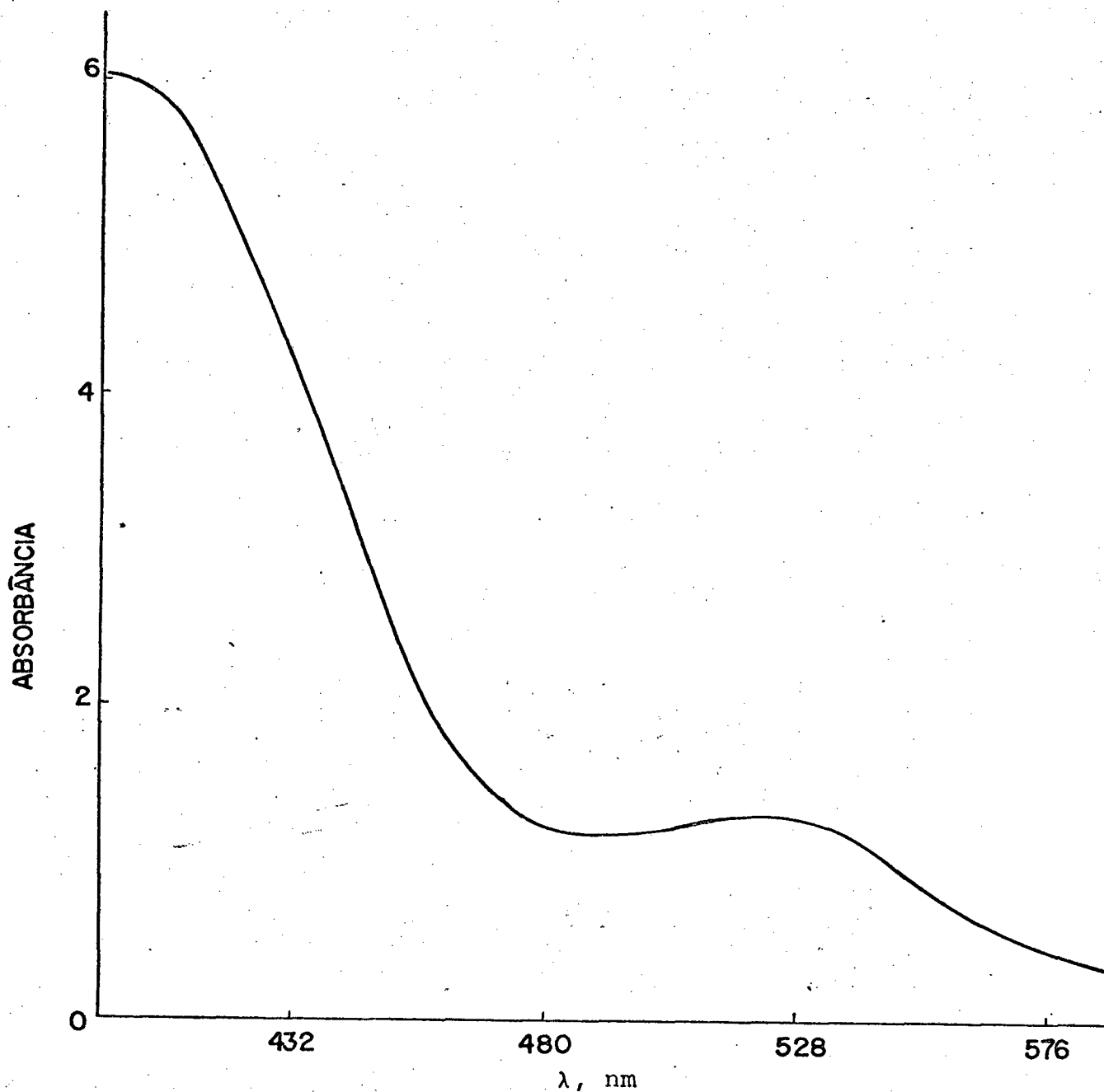


FIGURA 21 - Espectro de absorção na região do visível, do Fe(III)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente Ferro(II) com o $[Co(EDTA)]^-$ em solução aquosa.

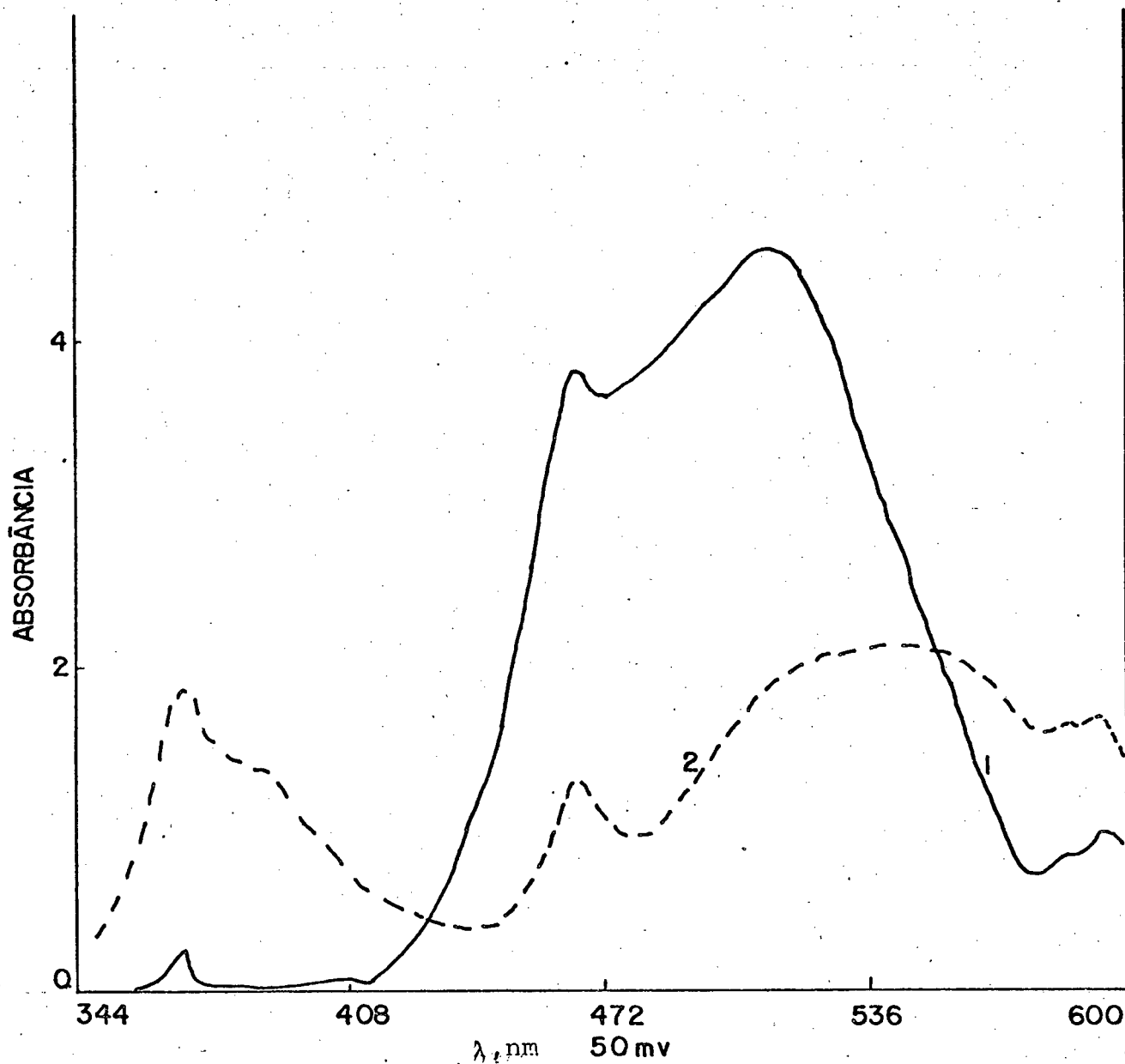


FIGURA 22 - Espectro de absorção na região do visível dos complexos:

1 - $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, gerado em água destilada.

2 - $[\text{Co}(\text{EDTA})]^{2-}$, produto da reação entre o complexo correspondente de cobalto(III) e o complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima.

3.2.2 - Cinética da redução do complexo Ferro(III)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$

O complexo de Fe^{III} , obtido a partir da oxidação química do seu correspondente complexo de Fe^{II} , descrito na seção 2.3.6, foi utilizado para o estudo cinético da oxidação do complexo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, na faixa de pH compreendida entre 3,0 e 5,0, conforme está apresentado na tabela 12 e figura 23. Apesar de aumentar o valor do potencial do complexo de Fe^{III} , na medida em que diminui o valor de pH, (o que torna a reação mais favorável), não foram feitos estudos a pH's abaixo de 3,0 (três), porque nesta região está localizado o primeiro pKa do complexo de cobalto, como também, o complexo de ferro, objeto do nosso estudo, apresenta um pKa de 2,43.¹⁸ Contudo o estudo cinético, nos dois sentidos da reação redox, do complexo ferro-oxima-imino-amino vs. o complexo etilenodiaminotetraacetatocobaltato, foi realizado numa ampla faixa de pH (entre 3,00 e 9,50), onde apresentou um excelente comportamento cinético.

Os dados cinéticos obtidos (tabela 11) foram também analisados pela expressão 61, $[k = (K_h k_b + k_a [H^+]) / K_h + [H^+]]$ e o mesmo procedimento dos mínimos quadráticos. Com os valores obtidos foi traçada a figura 23 e estimadas as constantes de velocidade de segunda ordem, $K_a = 0,639 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_b = 9 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, para um pKa de 3,90 correspondente à ionização do próton do complexo de ferro(III)¹⁸ ($K_h = 1,20 \times 10^{-4} \text{ M}$).

TABELA 12 - Constantes de velocidades de segunda ordem da reação de redução do Fe(III)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co(EDTA)}^=$, obtidas a partir das constantes de velocidades observadas; temperatura = 25°C; I = 0,10 M (Na NO_3).

pH	k M ⁻¹ s ⁻¹
3,00	0,62
3,50	0,42
4,00	0,36
4,50	0,18
5,00	0,05

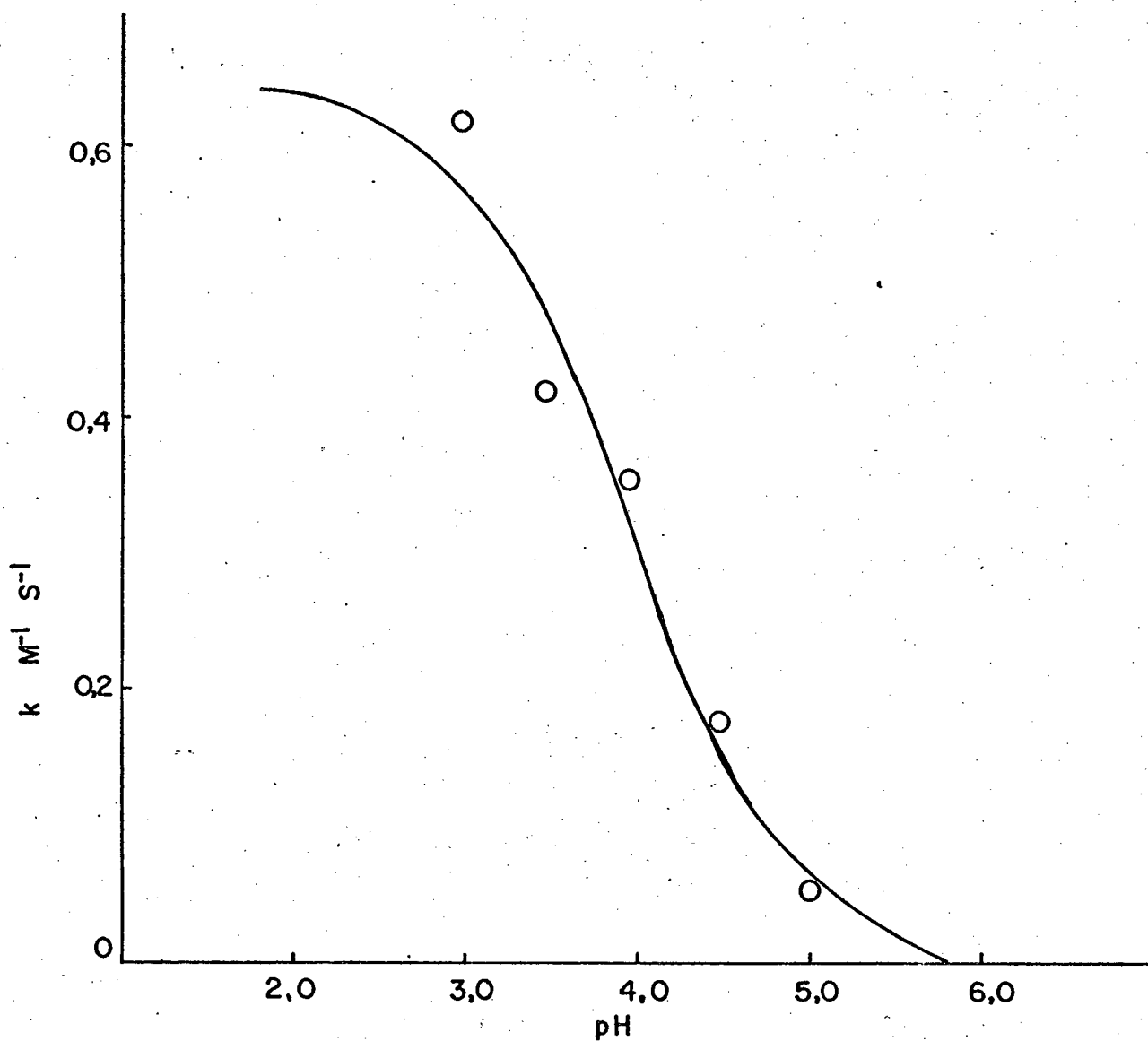


FIGURA 23 - Plote das constantes de velocidade de segunda ordem vs. pH, obtidos a partir da reação de redução do $Fe(III)L$ pelo $[Co(EDTA)]^{2-}$, a $25^{\circ}C$; força iônica = $0,10 M$ ($NaNO_3$); \circ = pontos experimentais; linha cheia = curva teórica.

3.2.3 - Cinética da reação de oxidação do complexo
Ferro(II)-oxima-imino-amino pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , para concentrações elevadas do oxidante, $(\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-})$, apresentaram um desvio no seu comportamento linear, na faixa de pH compreendida entre 2,60 e 4,60, conforme exemplifica a figura 24, a qual é traçada com alguns dados da tabela 13. Como consequência desse desvio, as constantes de velocidade de segunda ordem nesse intervalo, foram calculadas a partir dos plotes recíprocos dos k_{obs} e das respectivas concentrações, como também exemplifica a figura 25, traçada com alguns dados da tabela 13 e de acordo com um tratamento matemático feito com a equação 55, $[k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} \cdot K [\text{OX}] / (1 + K [\text{OX}])]$, a qual adquire a seguinte forma:

$$1/k_{\text{obs}} = (1 + K [\text{OX}]) / k_{\text{et}} K [\text{OX}] \quad (62)$$

$$1/k_{\text{obs}} = 1/k_{\text{et}} + 1/k [\text{OX}] \quad (63)$$

e cujo plote de $1/k_{\text{obs}}$ vs. $1/[\text{OX}]$, fornece a constante de velocidade de segunda ordem, (k), através da inclinação e k_{et} (cons

tante de velocidade de transferência de elétrons) por meio do intercepto.

Na região situada acima do pH 4,60, foi verificado um comportamento linear das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, com relação às concentrações do reagente em excesso (oxidante), e portanto a partir desse ponto, as constantes de velocidade de segunda ordem, foram calculadas diretamente, por meio das constantes de velocidade observadas, k_{obs} , e as respectivas concentrações, conforme a equação 56, ($k_{obs} = k [OX]$).

TABELA 13 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira-ordem da reação de oxidação do Fe^{II} -amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$ a 25°C ; $\text{I} = 0,10 \text{ M}$ (NaNO_3); tampão ftalato ácido de potássio.

pH	$10^3 \cdot [\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}, \text{M}$	$10^5 \cdot [\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{L,M}}$	$10^3 k_{\text{obs}} \cdot \text{seg}^{-1}$
2,60	0,24	1,19	$1,13 \pm 0,03$
2,60	1,24	1,19	$5,64 \pm 0,07$
2,60	3,13	1,19	$12,40 \pm 0,47$
2,60	8,81	1,19	$30,40 \pm 0,93$
3,00	0,25	1,19	$1,31 \pm 0,04$
3,00	1,03	1,19	$4,89 \pm 0,05$
3,00	2,80	1,19	$12,40 \pm 0,22$
3,00	7,93	1,19	$28,00 \pm 0,09$
3,30	0,19	1,19	$1,46 \pm 0,01$
3,30	1,93	1,19	$6,11 \pm 0,07$
3,30	2,93	1,19	$14,90 \pm 0,22$
3,30	7,38	1,19	$34,90 \pm 1,39$
3,70	0,12	0,86	$1,83 \pm 0,18$
3,70	0,29	1,63	$3,61 \pm 0,09$
3,70	0,55	0,86	$5,24 \pm 0,04$
3,70	2,09	0,86	$18,20 \pm 0,12$
3,70	5,17	0,86	$42,40 \pm 1,67$
3,70	5,82	4,38	$52,60 \pm 0,26$
3,70	6,82	4,38	$59,13 \pm 1,50$

Continuação da Tabela 13

pH	$10^3 \cdot \text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}, \text{M}$	$10^5 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}_{\text{L,M}}$	$10^3 k_{\text{obs}} \text{s}^{-1}$
4,10	0,18	0,87	4,75 \pm 0,05
4,10	0,61	0,87	12,10 \pm 0,29
4,10	1,30	0,87	23,90 \pm 0,34
4,10	3,28	0,87	60,70 \pm 5,78
4,10	6,28	0,87	102,43 \pm 8,19
4,25	0,17	0,90	5,43 \pm 0,19
4,25	0,92	0,90	23,40 \pm 0,92
4,25	2,28	0,90	52,70 \pm 3,09
4,25	3,95	10,10	84,50 \pm 2,91
4,25	7,45	10,10	146,00 \pm 0,47
4,30	0,41	2,84	11,20 \pm 0,34
4,30	4,04	2,84	90,50 \pm 3,18
4,30	7,18	2,84	157,00 \pm 8,22
4,30	9,03	2,84	195,00 \pm 9,20
4,35	0,19	0,59	6,58 \pm 0,09
4,35	1,29	0,59	39,50 \pm 1,07
4,35	2,45	10,10	73,90 \pm 3,68
4,35	4,90	10,10	132,00 \pm 4,55
4,35	7,30	10,10	175,00 \pm 7,41
4,40	0,40	2,84	13,00 \pm 0,00
4,40	3,82	2,84	116,00 \pm 8,99
4,40	6,42	2,84	177,33 \pm 12,92
4,40	8,76	2,84	219,00 \pm 8,99

Continuação da Tabela 13

pH	$10^3 \cdot \text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}, \text{M}$	$10^5 \cdot \text{Fe}^{\text{II}}, \text{L}, \text{M}$	$10^3 \cdot k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
4,45	0,18	1,09	5,65 \pm 0,04
4,45	1,54	1,09	49,40 \pm 2,66
4,45	4,03	4,35	114,00 \pm 11,00
4,45	6,33	4,35	151,00 \pm 4,00
4,45	7,30	21,20	161,00 \pm 9,00
4,50	0,59	2,54	22,70 \pm 0,47
4,50	3,17	2,54	122,00 \pm 4,97
4,50	6,47	2,54	201,67 \pm 12,66
4,50	8,99	2,54	271,00 \pm 10,66
4,60	0,23	0,86	8,15 \pm 0,10
4,60	0,35	3,50	15,90 \pm 0,19
4,60	0,77	0,86	30,70 \pm 3,49
4,60	1,92	3,57	75,50 \pm 1,50
4,60	3,71	8,56	165,00 \pm 5,00
4,60	6,33	16,00	235,00 \pm 21,00

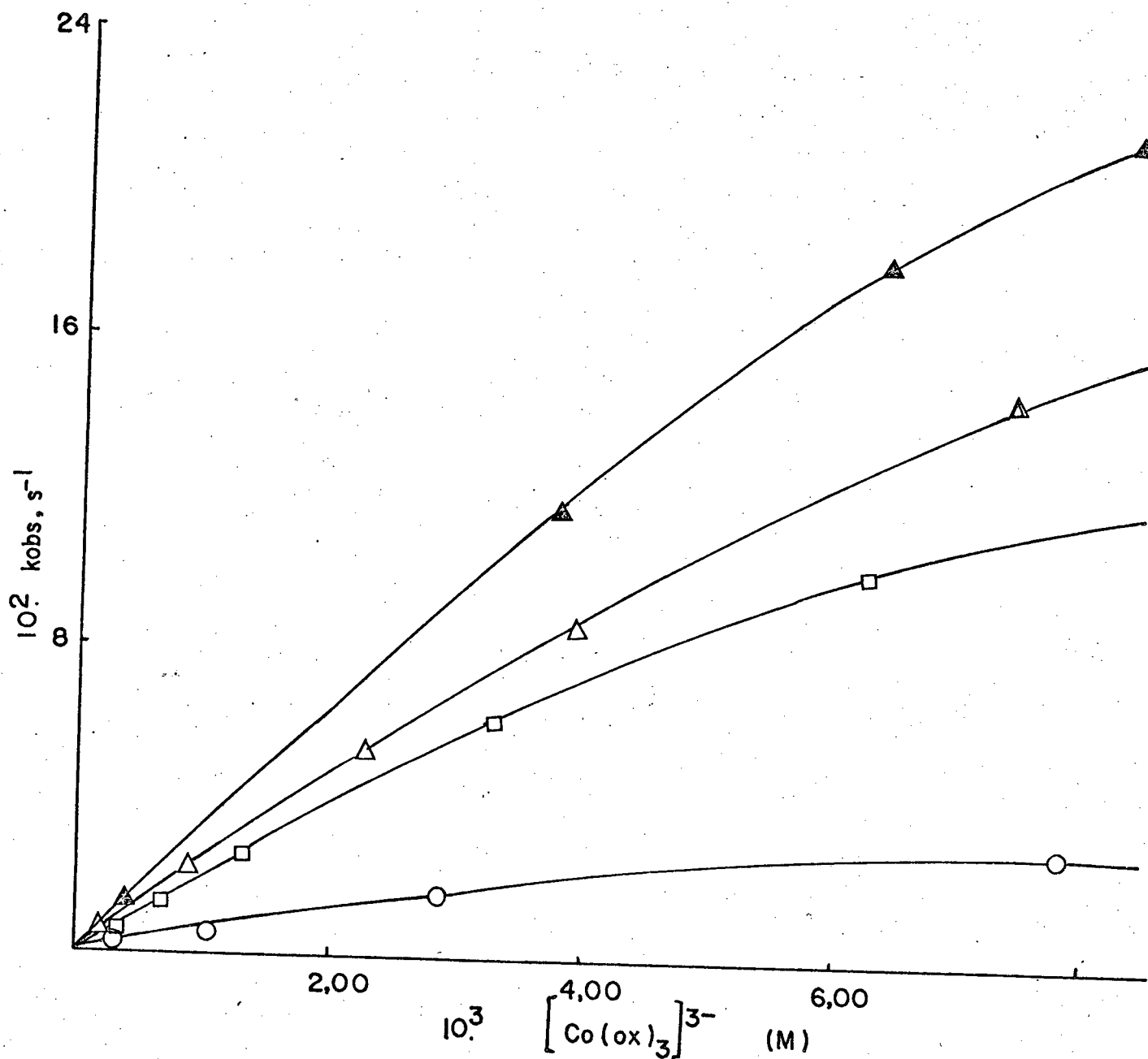


FIGURA 24 - Plote das constantes de velocidade observadas da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxi \underline{m} a vs. concentrações de $[Co(ox)_3]^{3-}$; temperatura = 25°C; I = 0,10 M (NaNO $_3$); ○, pH = 3,00; □; pH = 4,10; △, pH = 4,25; ▲, pH = 4,40; (tampão ftala \underline{t} o).

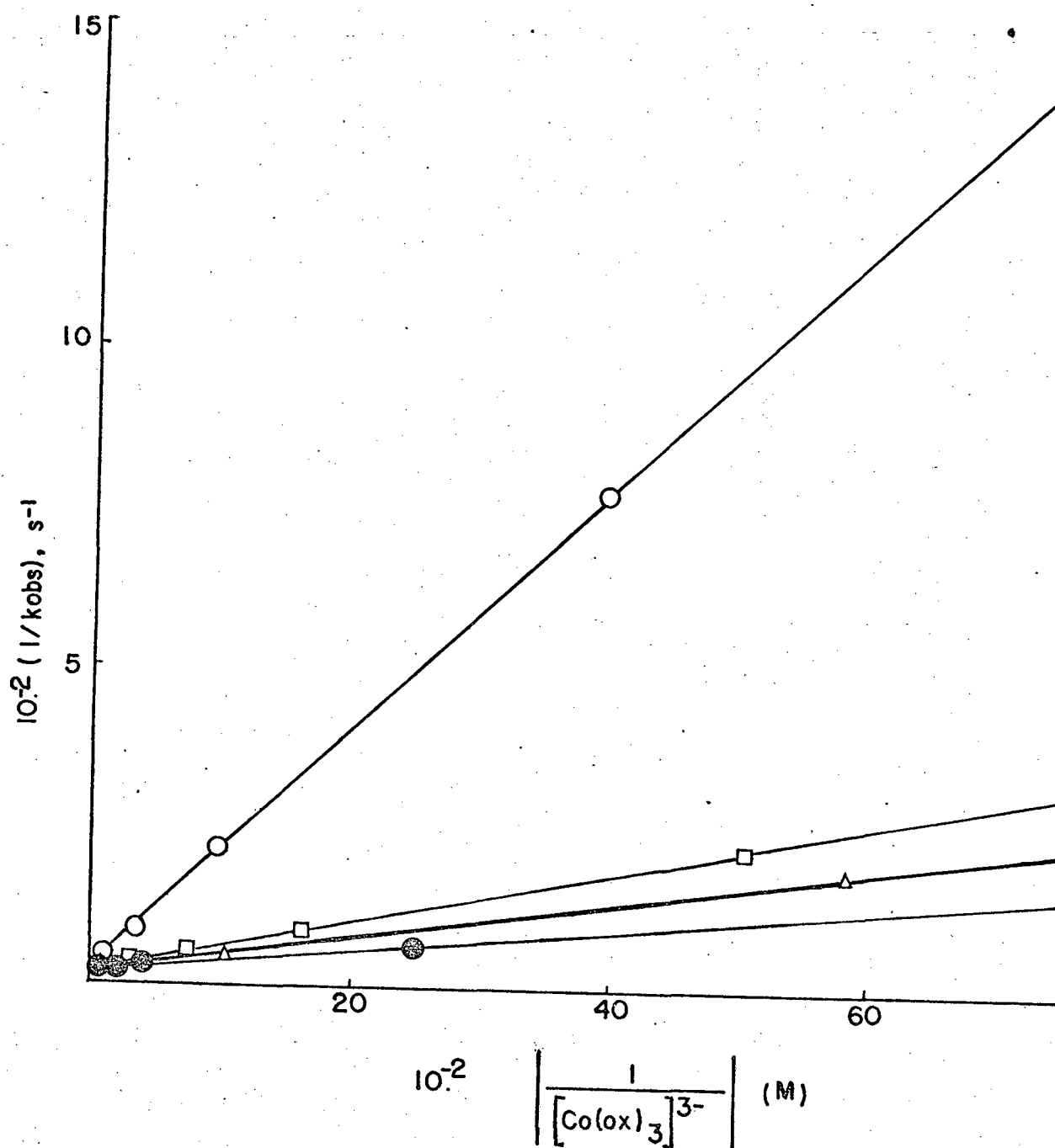


FIGURA 25 - Plote dos recíprocos das constantes de velocidades observadas da reação de oxidação do complexo de Fe(II)L vs. os recíprocos das concentrações de $[Co(ox)_3]^{3-}$, temperatura = 25°C; I = 0,10 M (NaNO₃); \circ , pH = 3,00; \square , pH = 4,10; Δ , pH = 4,25; \bullet , pH = 4,40; (tam_{po} ftalato ácido de pot_{áss}io).

3.2.3.1 - Dependência de pH

Devido aos tratamentos distintos, concernentes aos cálculos das constantes de velocidade de segunda ordem, nas duas faixas de pH consecutivas, e ainda porque, a região de junção de tais constantes, coincide com a região onde ocorre o primeiro pKa do complexo Fe(II)L ($\approx 4,83$), foi necessário aplicar o mesmo tratamento, feito anteriormente por Laranjeira e Lappin, em caso semelhante, com as equações (64 e 65) para normalização dos dados em todo o curso da dependência do pH.

$$k_{12} = k_{b'} + \frac{[H^+](k_{a'} + k_{b'})}{K_{II'} + [H^+]} \quad (64)$$

onde:

k_{12} = são as constantes de velocidade de segunda ordem das reações entre os complexos de $Fe^{II}LH_2^{2+}$ e $[Co^{III}(OX)_3]^{3-}$ obtidos experimentalmente e mostradas nas tabelas 15 e 16.

$k_{b'}$ e $k_{a'}$ = constantes, de segunda ordem respectivamente básica e ácida, determinadas pelo plote de k_{12} vs. $\frac{[H^+]}{K_{II'} + [H^+]}$

$K_{II'} = K_{a_2} = 1,48 \times 10^{-8}$ M = segunda constante de ionização do complexo $Fe(III)H_2L$, que corresponde ao pKa 7,831.

Um plote de k_{12} versus $[H^+]/(K_{II'} + [H^+])$, eq. 64 fornece para $k_{b'}$ um valor de $1,02 \times 10^4 \text{ M} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$, para o intervalo de pH estudado entre 5,31 e 6,98, tabela 16, valor este usado na eq. 65 para a determinação de k_{12} teórico, para todos os pontos experimentais da dependência de pH, desde 2,60 até 6,98.

$$k_{12\text{calc.}} = \frac{k_b + k_1 K_{II} [H^+] + k_o K_I K_{II} [H^+]^2}{1 + K_{II} [H^+] + K_I K_{II} [H^+]^2} \quad (65)$$

$K_I = 1/K_I'$, e $K_{II} = 1/K_{II}'$,

$K_I' = 1,07 \times 10^{-5}$, primeira constante de ionização do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ e corresponde ao pKa 4,97.

k_1 foi determinado pela equação seguinte

$$k_1 = \frac{k_b + k_a}{2} \quad (66)$$

onde:

k_b = constante de velocidade de segunda ordem valor teórico, obtido no patamar básico ($245 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), determinada com os pontos experimentais da tabela (15), computadorizados e a respectiva regressão linear (pKa usado 4,97) e k_a = constante de velocidade de segunda ordem valor teórico, obtido no patamar ácido ($84 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), determinada com os pontos experimentais da tabela (16) pelo mesmo processo acima (pKa usado 7,83).

Um tratamento semelhante foi feito por Wilkins.⁵

k_o = constante de velocidade de segunda ordem (patamar ácido) determinada com os pontos experimentais da tabela (15).

A tabela 14 resume os valores das constantes usadas na equação 65.

Na figura 26, o traçado em linha cheia, representa a curva teórica, reproduzida pelos valores determinados por meio da equação 65, nota-se uma concordância muito grande com os pos

tos experimentais. A inflexão pouco acentuada da curva, correspondente à primeira deprotonação e pode ser explicada, fazendo a razão entre K_I e K_{II} , cujo valor é apenas $7,23 \times 10^2$.

Por intermédio da equação 56, $k_{obs} = k [OX]$, onde $k = ket \cdot K$, sendo k = constante de velocidade de segunda ordem, ket , constante de transferência de elétron e K , constante de formação do par iônico, esta pode ser calculada, considerando que $k_o = 2,46 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ é a constante de velocidade de segunda ordem determinada para o patamar ácido da curva de pH e o valor de ket é de 0,108, determinado através da figura 25.

$$K = \frac{k_o}{ket}$$

$$K = 22,77 \text{ M}^{-1}$$

TABELA 14 - Constante de velocidade de segunda ordem e constante de protonação para a reação entre o complexo ferro(II)-amino-imino-oxima e o complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, a 25°C e $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 .

$$k_b = 1,02 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$k_1 = 164,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$K_I = 9,35 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$$

$$K_{\text{II}} = 6,76 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$$

TABELA 15 - Constantes de velocidade de segunda ordem, obtidas a partir da reação de oxidação Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(OX)_3]^{3-}$; $I = 0,10 M$; temperatura = $25^{\circ}C$; tampão ftalato.

pH	$k(M^{-1}s^{-1})$ (a) experimental
2,60	4,59
3,00	5,13
3,30	7,32
3,70	12,33
4,10	23,69
4,25	32,00
4,40	43,90
4,50	58,07

(a) As constantes de velocidade foram obtidas a partir da equação 63 e figura 25.

TABELA 16 - Constantes de velocidade de segunda ordem, obtidas a partir da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino oxima pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$; $I = 0,10 \text{ M}$; temperatura = 25°C .

pH	$k \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}) \text{ (c)}$ (experimental)
5,31 ^a	63,11
5,60 ^a	147,79
5,95 ^a	262,66
6,21 ^b	358,97
6,40 ^b	489,53
6,67 ^b	776,04
6,98 ^b	1460,53

a = tampão ftalato ácido de potássio

b = tampão fosfato

c = As constantes de velocidade foram calculadas a partir da equação 56.

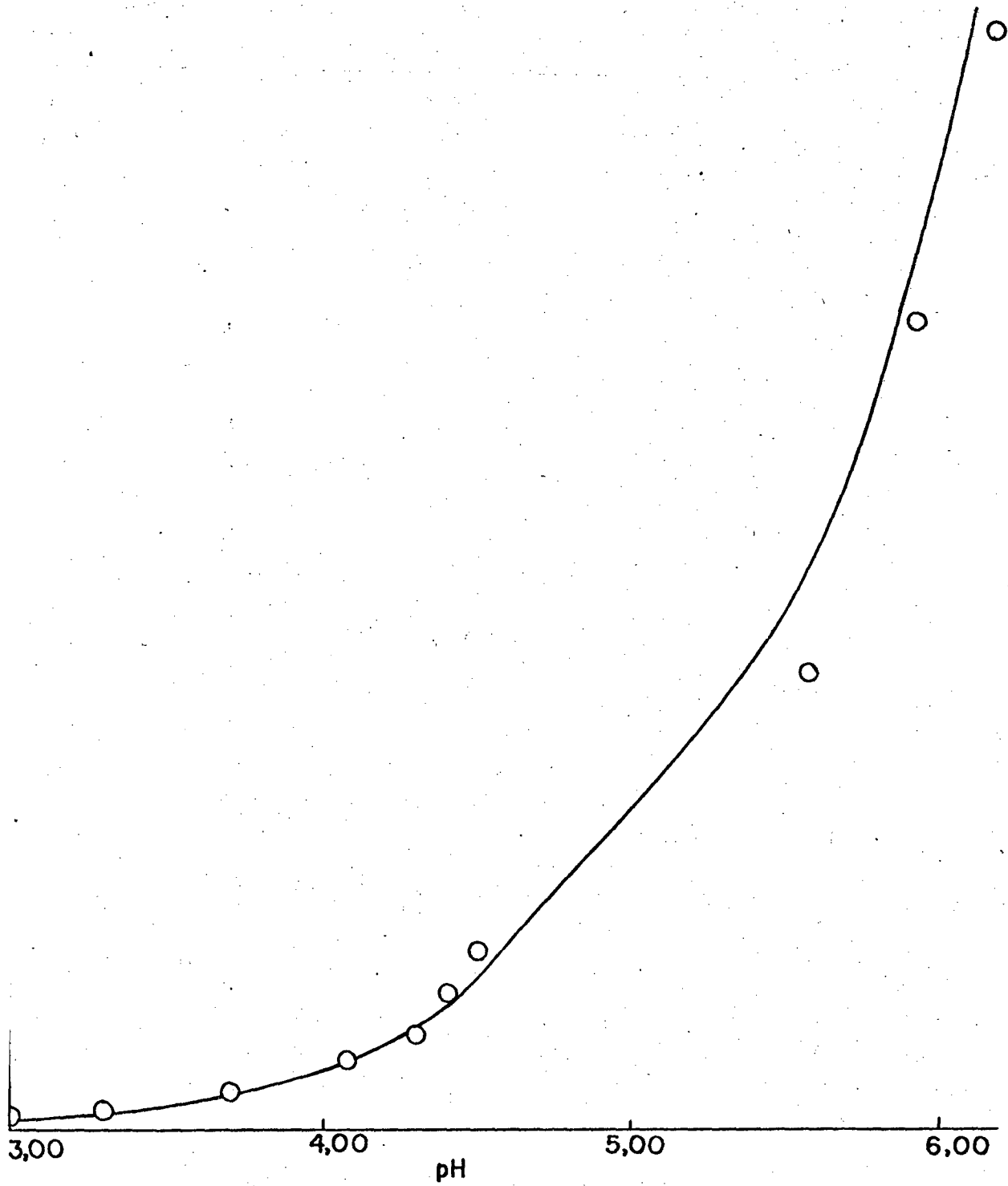


FIGURA 26 - Plote das constantes de segunda ordem, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima, pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$; $I = 0,10 \text{ M } (\text{NaNO}_3)$; temperatura = 25°C ; pH de 3,00 - 6,40.

○ = pontos experimentais

linhas cheia = curva teórica

3.2.3.2 - Parâmetros de ativação termodinâmicos
da reação de oxidação do complexo Fe(II)L
pelo [Co(OX)₃]³⁻

Os parâmetros de ativação termodinâmicos, para a reação supra citada, foram calculados dentro de uma faixa de temperatura compreendida entre 14°C e 26°C, em pH 6,20. A tabela(16), mostra as temperaturas usadas e as respectivas constantes de velocidade de segunda ordem encontradas. A figura (27), é um plote de $\ln \left(\frac{k_{12}}{T} \right)$ vs. T^{-1} , equação 30, $\ln k/T = (k_B/h) - (\Delta H^\ddagger/RT) + (\Delta S^\ddagger/R)$, que forneceu os seguintes dados: $\Delta H_{12}^\ddagger = 7,02 \text{ K.cal.mol}^{-1}$, $\Delta S_{12}^\ddagger = -21,72 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $\Delta G_{12}^\ddagger = 13,49 \text{ Kcal mol}^{-1}$, sendo este (ΔG_{12}^\ddagger) calculado pela equação (31), ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$).

TABELA 17 - Constantes de velocidade de segunda ordem a diferentes temperaturas para a reação de oxidação do Fe(II)-amino-imnio-oxima pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ pH = 6,20 (tampão fosfato) I = 0,10 M (NaNO_3).

T ($^{\circ}\text{C}$)	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
14	572
18	597
22	709
26	844

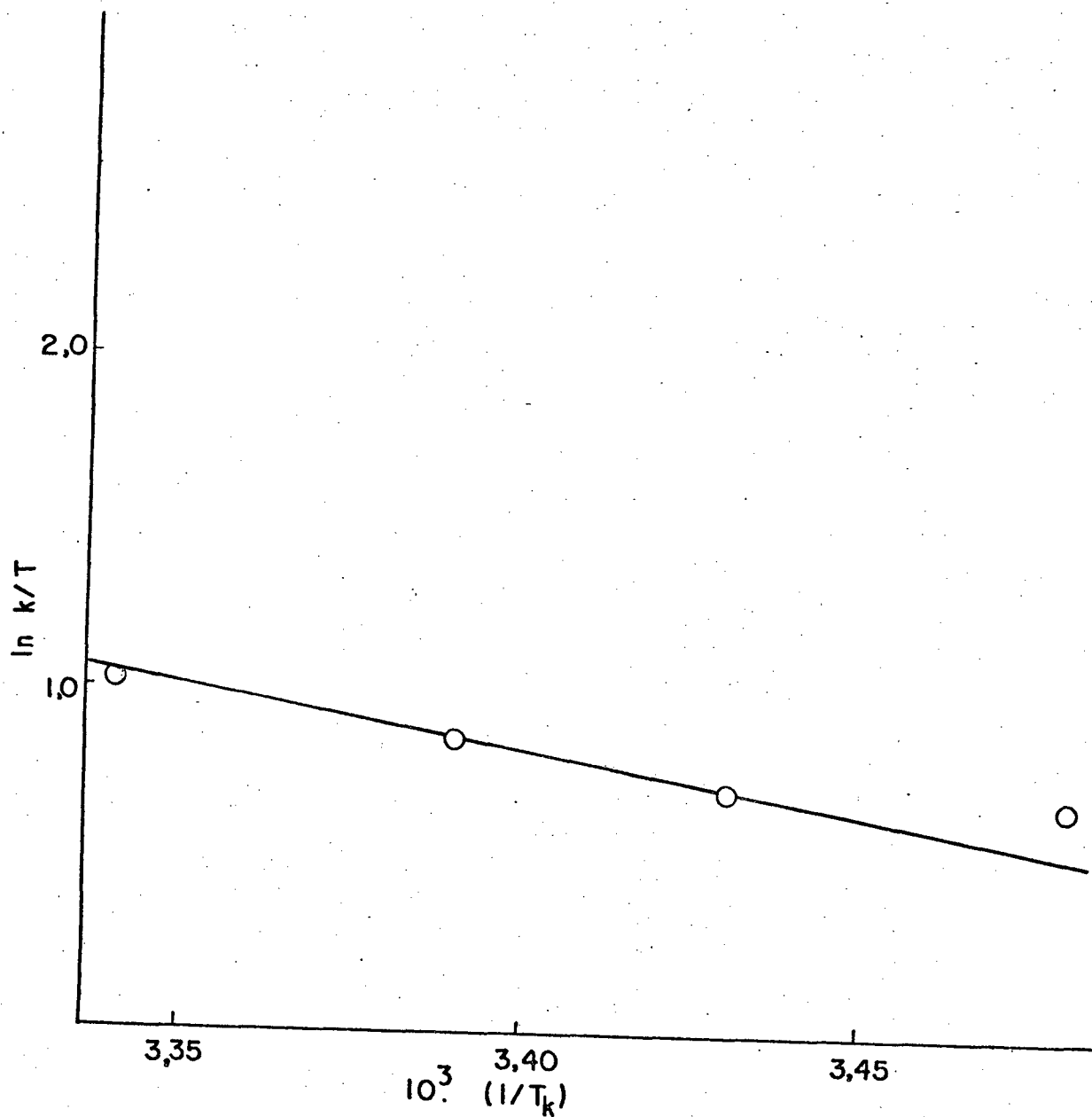


FIGURA 27 - Plote da variação da constante de velocidade de segunda ordem, em função da temperatura, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(OX)_3]^{3-}$
 $I = 0,10 M (NaNO_3)$ pH = 6,20 (tampão fosfato).

3.2.3.3 - Efeito da força iônica

O complexo $\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$, também pode apresentar alterações de cargas com a variação do pH^{24,25,26}, como acontece com o complexo de ferro estudado neste trabalho, por isso foram feitos estudos de variação da força iônica, em dois pH's distintos. A tabela (18), mostra os valores da força iônica aplicada ao sistema e respectivas constantes de velocidade de segunda ordem encontradas, em pH 5,60. A figura (28), é o plote do $\log k_{12}$ vs. $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ equação 32, $\log k = \log k_0 + 1,02 Z_A Z_B \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ por meio do qual foi calculado o produto $Z_A Z_B (= 3,00)$. Este valor sugere carga igual a 1 (um) para o complexo FeIILH^+ e carga 3 (três) para o complexo de cobalto. ($\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$)

A tabela (19), mostra os valores da força iônica aplicada ao sistema e respectivas constantes de velocidade de segunda ordem encontradas em pH 4,40. A figura (29), é o plote do $\log k_{12}$ vs. $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$, equação (32), através do qual foi calculado o produto $Z_A Z_B (= 4,00)$. Este valor sugere, que nesse pH, a carga do complexo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ seja 2, como também, o complexo de cobalto, possui carga igual a 2.

TABELA 18 - Constante de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ em função da variação da força iônica; pH = 5,60 (tam-pão ftalato); temperatura = 25°C.

I	k ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
0,1000	187,61
0,1680	133,49
0,2050	115,37
0,2370	102,98
0,2880	86,47

$$z_A z_B = 3,00$$

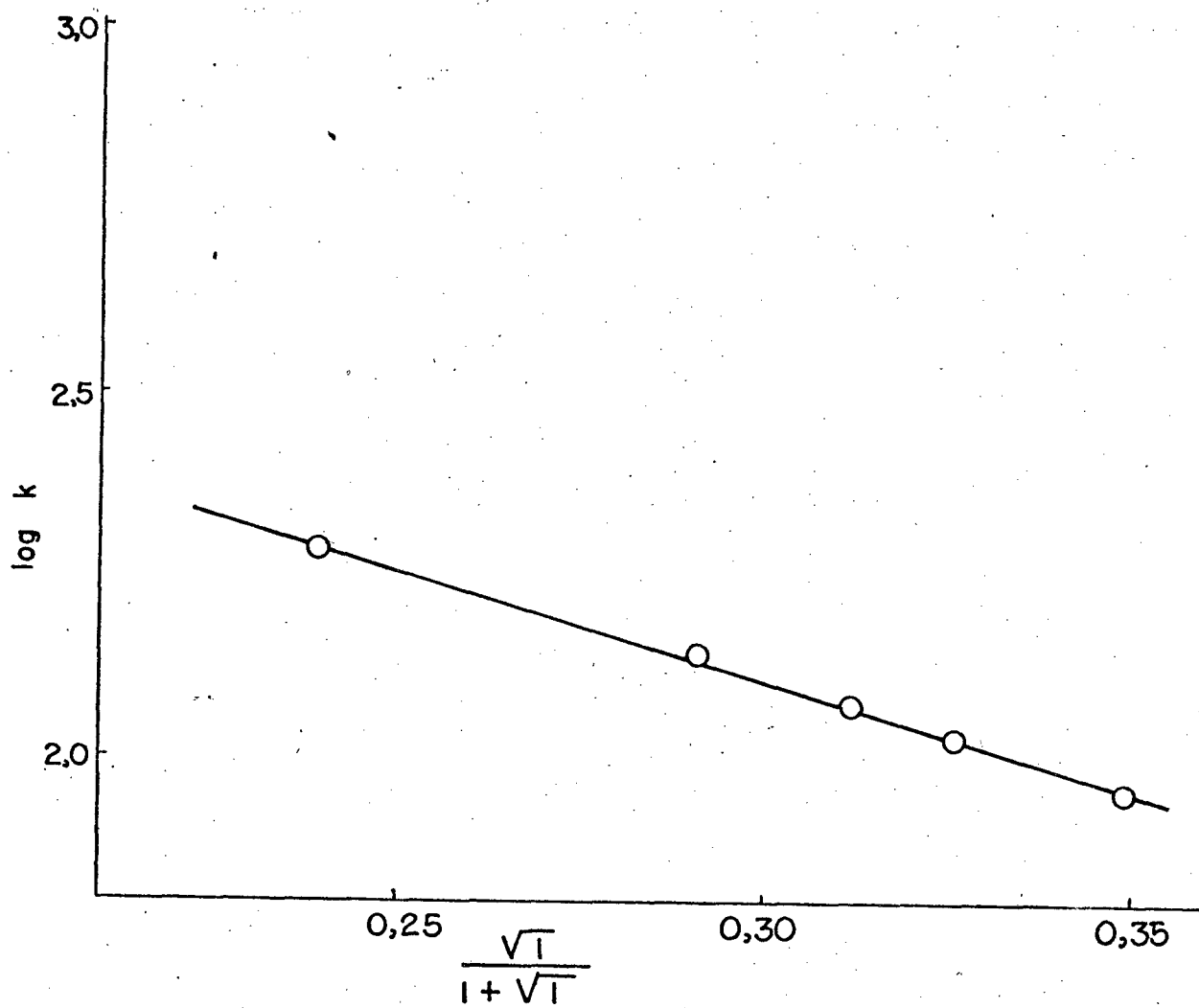


FIGURA 28 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ pH = 5,60 (tampão ftalato) temperatura = 25°C.

TABELA 19 - Constante de velocidades de segunda ordem da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(OX)_3]^{3-}$, em função da variação da força iônica; pH = 4,40 (tampão ftalato); temperatura = 25°C.

I	k (M ⁻¹ s ⁻¹)
0,1000	36,01
0,1522	24,52
0,1755	21,98
0,2000	18,71
0,2412	16,21

$$z_{A^B} = 3,97$$

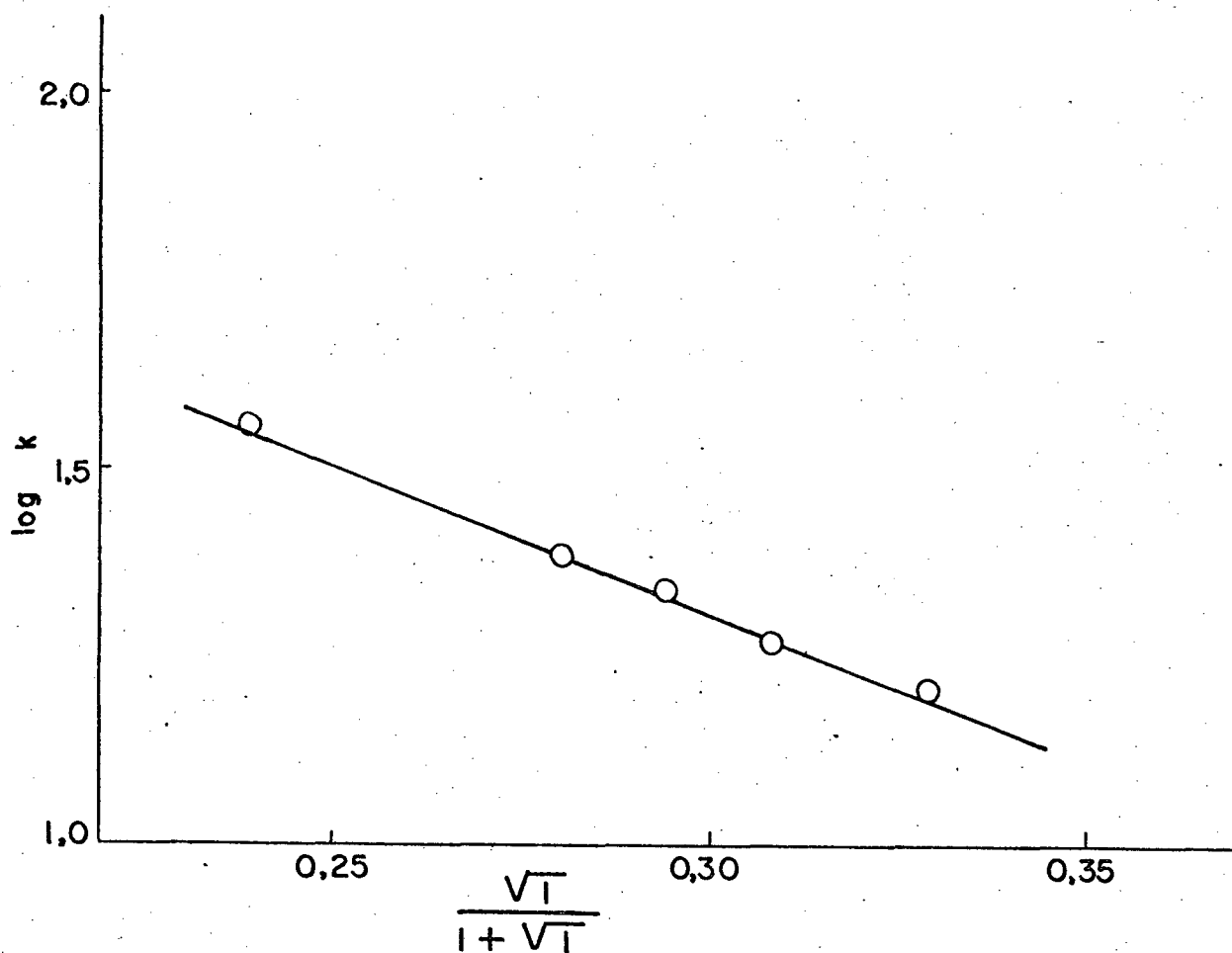


FIGURA 29 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-oxima-imino-amino, pelo $[Co(OX)_3]^{3-}$; pH = 4,40 (tampão ftalato) temperatura = 25°C.

3.2.3.4 - Análise dos produtos da reação de oxidação do complexo Ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$

Os produtos da reação entre os complexos Ferro(II) - oxima-imino.amino e o tris(oxalato)cobaltato(III) foram isolados com auxílio de uma coluna de absorção de sílica gel 60, conforme descrito na seção 2.3.6, sendo que a eluição final foi feita com uma solução de NaCl. A figura 30, mostra o espectro de ferro(III)-oxima-imino, na região do visível, como um dos produtos finais. O $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OX})_3^{4-}$ possivelmente se transforma em $\text{Co}^{\text{II}}(\text{aq})$, tornando impossível sua identificação.

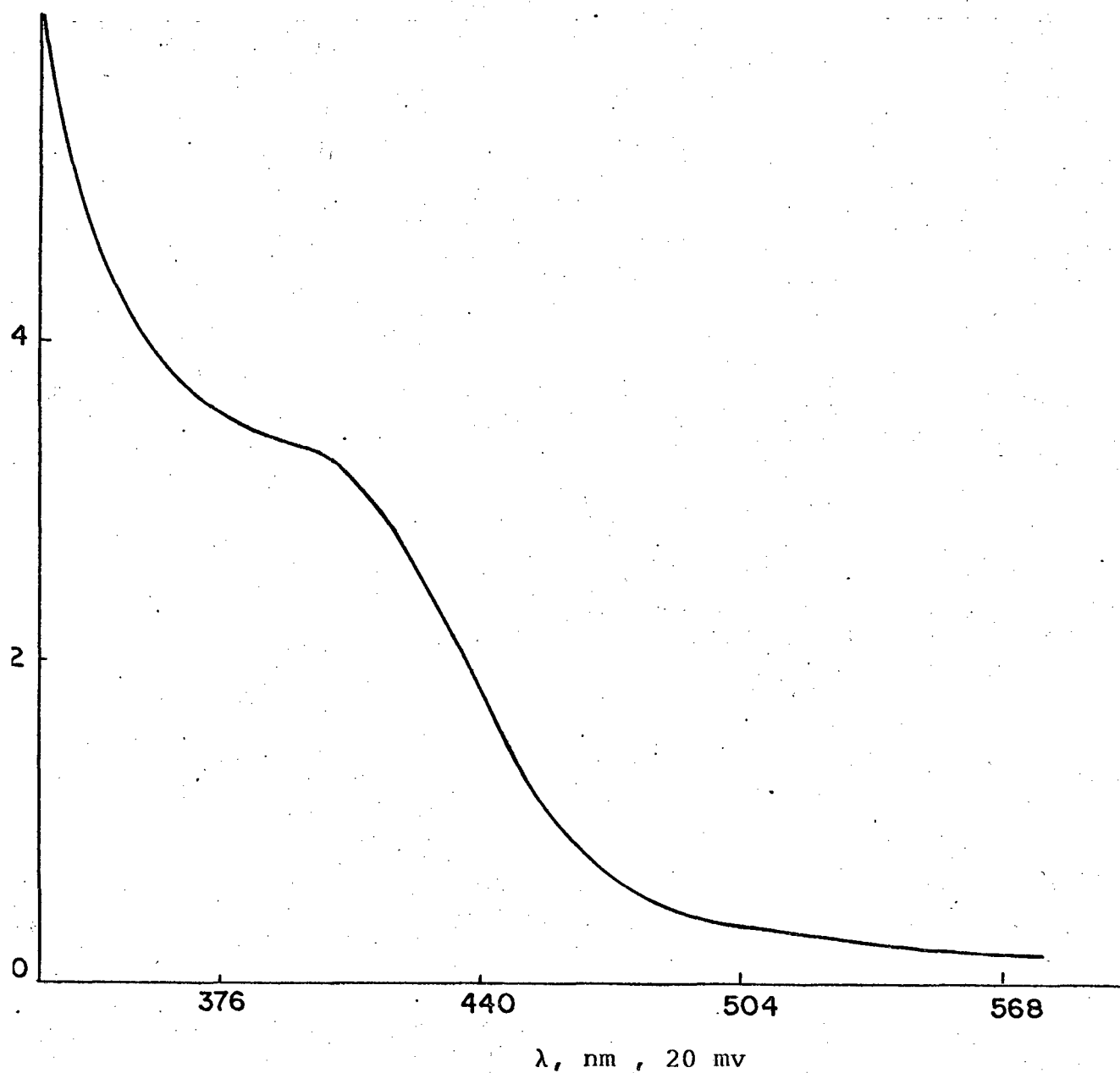


FIGURA 30 - Espectro de absorção na região do visível, do complexo de Fe(III)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente Fe(II) vs. $[\text{Co}(\text{OX})_3]^{3-}$ em meio aquoso.

3.2.4 - Cinéticas da reação de oxidação do complexo Fe(II)L pelo $[Co(dipic)_2]^-$

3.2.4.1 - Dependência das concentrações de $Co^{III}(dipic)_2^-$

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, foram linearmente dependentes das concentrações do reagente oxidante ($[Co(dipic)_2]^-$) usado em excesso, em pH 2,0 e na temperatura de 11°C, conforme indicam os dados da tabela (20) e a figura (31). ($k = 31,57 M^{-1} s^{-1}$), calculada pela equação 56 ($k_{obs} = k [OX]$)

3.2.4.2 - Dependência do pH

Para calcular as constantes de velocidade de segunda ordem, usou-se também a equação 56, que é uma das formas simplificadas da expressão geral da lei de velocidade.

A tabela (21) mostra os valores dessas constantes, bem como os respectivos pH's onde as mesmas foram determinadas e a figura (32) é o plote da dependência existente entre o pH e as constantes de velocidade de segunda ordem, determinadas para a reação de oxidação do Fe(II)L pelo $[Co(dipic)_2]^-$.

TABELA 20 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira-ordem da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima, pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ a diferentes concentrações; pH = 2,00 (tampão ftalato); temperatura = 11°C; I = 0,10 M (NaNO_3).

$10^4 \cdot \text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-, \text{ M}$	$10^2 \cdot k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
1,92	$0,44 \pm 0,01$
7,56	$1,64 \pm 0,02$
24,50	$7,72 \pm 0,21$
40,40	$13,10 \pm 1,60$

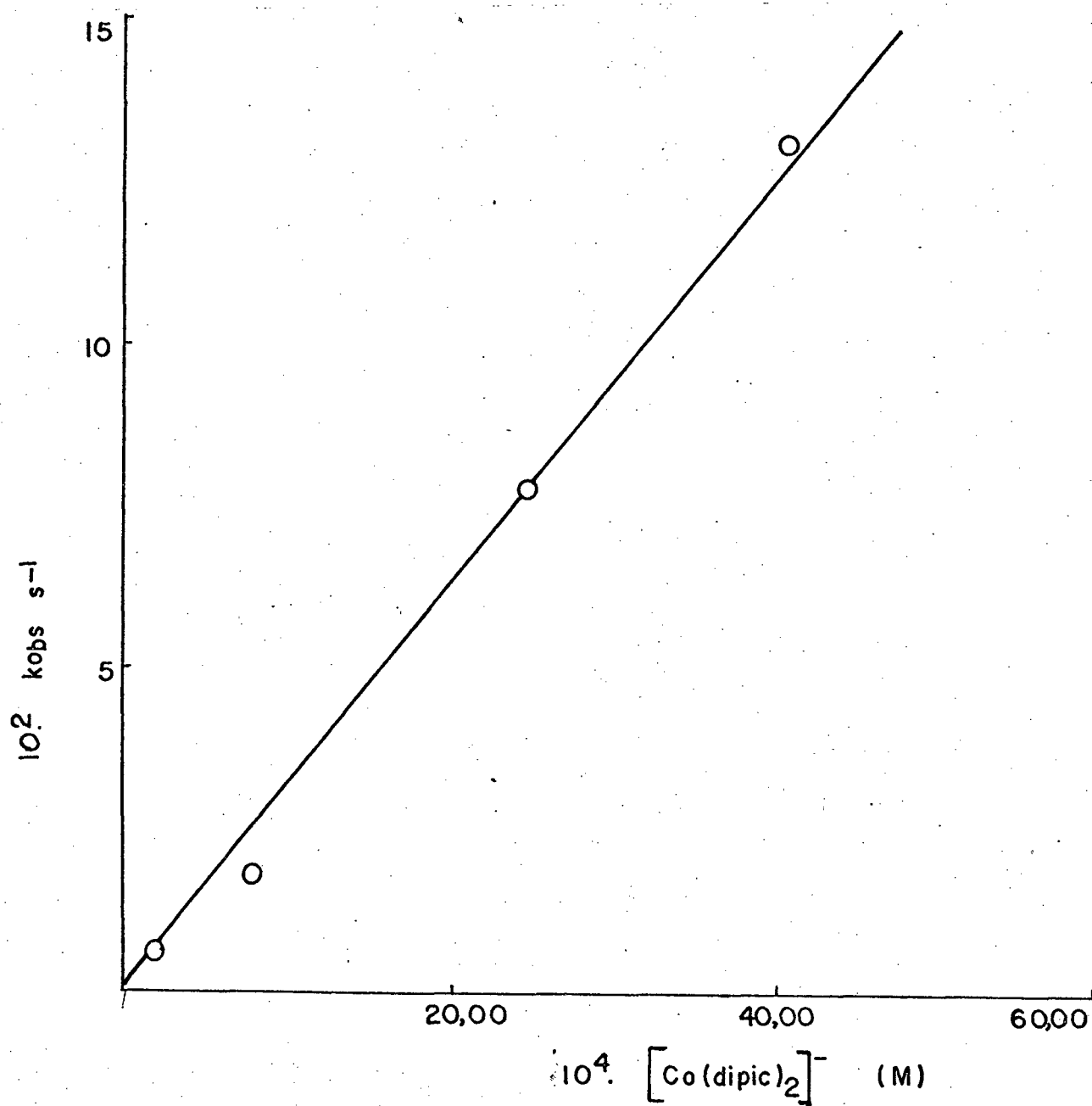


FIGURA 31 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira-ordem da reação de oxidação do Fe(II)L, vs. concentrações de $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; pH = 2,00 (tampão ftalato); temperatura = 25°C; I = 0,10 M (NaNO₃).

TABELA 21 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(dipic)_2]^-$; temperatura = 11°C; I = 0,20 M (nos pH's 1,00; 1,50 e 2,00) e 0,10M, até pH 4,00.

pH	k, $M^{-1}s^{-1}$
1,00 ^a	10,8
1,50 ^a	12,7
2,00 ^a	19,7
2,50 ^b	48,8
3,00 ^b	141,0
3,25 ^b	184,5
3,50 ^b	299,4
3,75 ^b	476,3
4,00 ^b	962,7

a = tampão de KCl e HCl

b = tampão de $C_8H_5O_4K$ e HCl

($C_8H_5O_4K$ = ftalato ácido de potássio)

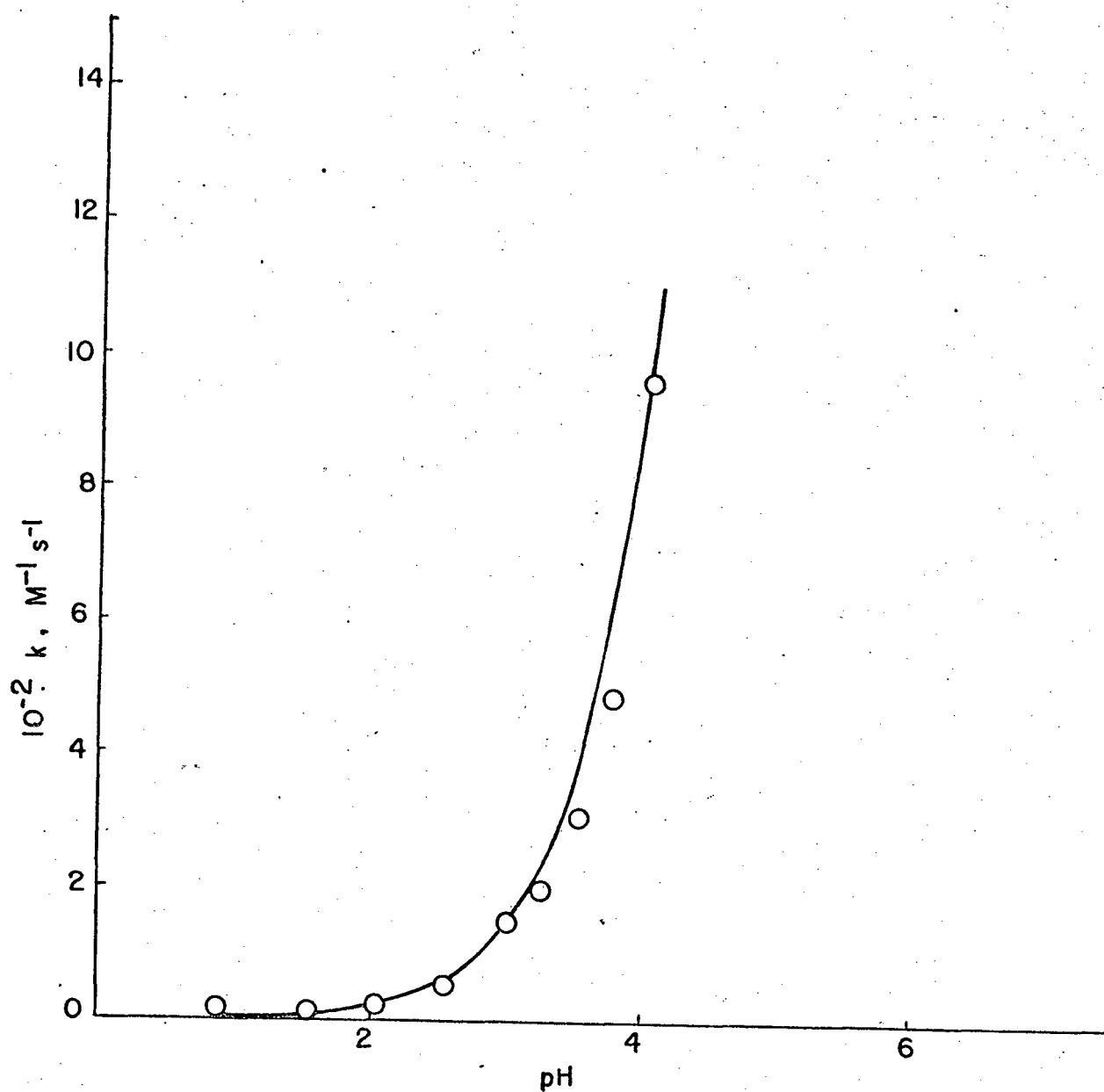


FIGURA 32 - Plote das constantes de velocidades de segunda ordem vs. pH, obtidos a partir da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[Co(dipic)_2]^-$; $I = 0,20 M$ (nos pH's 1,00; 1,50; 2,00) e $0,10 M$ nos pontos restantes; temperatura = $11^{\circ}C$; linha cheia = curva teórica; \circ = pontos experimentais.

3.2.4.3 - Parâmetros de ativação termodinâmicos

da oxidação do Fe(II)L pelo [Co(dipic)₂]⁻

Para obtenção desses parâmetros, (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger) a reação entre o complexo Fe(II)L e [Co(dipic)₂]⁻, foi feita em pH 4,0 e na faixa de temperatura compreendida entre 5°C e 20°C. A tabela (22) mostra as temperaturas estudadas e as correspondentes constantes de velocidade de segunda ordem determinadas e a figura (33) é o plote de $\ln(k_{12}/T)$ vs. T^{-1} (equação 30, $\ln k/T = k_B/h - \Delta H^\ddagger/RT + \Delta S^\ddagger/R$), por meio do qual foram calculados: $\Delta H^\ddagger = 7,76 \text{ Kcal mol}^{-1}$ e $\Delta S^\ddagger = -17,33 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e a equação 31, ($\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$), forneceu o valor de $\Delta G^\ddagger = 12,94 \text{ K cal mol}^{-1}$.

3.2.4.4 - Efeito da força iônica

A tabela (23), mostra os valores da força iônica empregada nesta reação, bem como, as respectivas constantes de velocidade de segunda ordem determinadas, a 25°C e pH 2,20. A figura (34), é um plote do $\log k_{12}$ vs. $\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$ (equação(32), capítulo 1.6), através do qual foi calculado o produto $Z_A Z_B$ (= 1,87), valor que sugere uma carga +2 para o complexo ferro(II), (Fe(II)H₂L)²⁺ e -1 para o complexo [Co(dipic)₂]⁻, como se esperava.

TABELA 22 - Constante de velocidade de segunda ordem para a reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$ $I = 0,10 \text{ M (NaN)}_3$; $\text{pH} = 4,00$ (tampão ftalato).

T ($^{\circ}\text{C}$)	k $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5	740,3
10	933,7
15	1248,6
20	1624,3

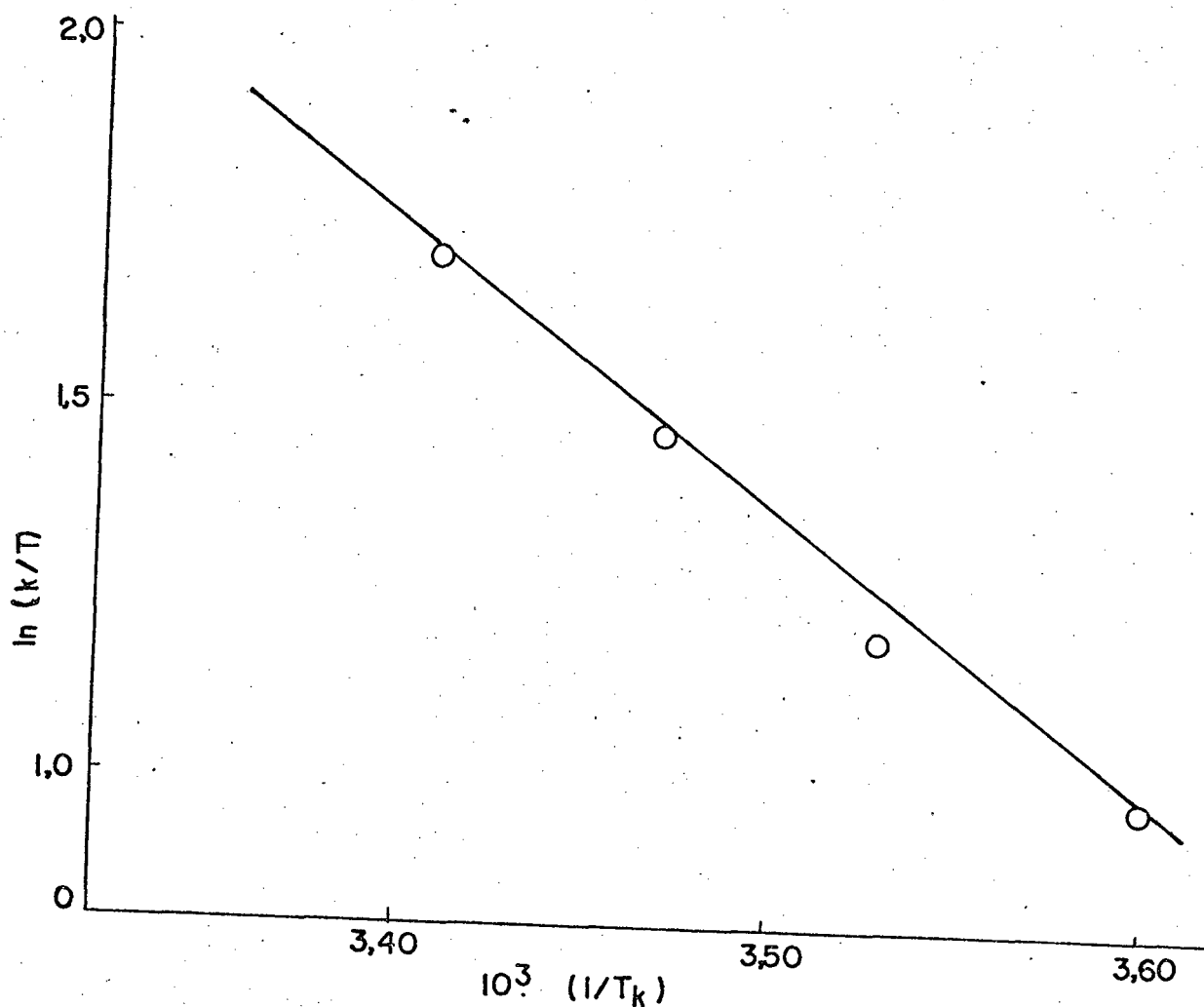


FIGURA 33 - Plote da variação da constante de velocidade de segunda ordem, em função da temperatura, da reação de oxidação do Fe(II)-amino-imino-oxima pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; $I = 0,10 \text{ M (NaNO}_3)$; $\text{pH} = 4,00$ (tampão ftalato).

TABELA 23 - Constantes de velocidades de segunda ordem da reação de oxidação do complexo de Fe(II)-amino-imino-oxima, pelo $[Co(dipic)_2]^-$, em função da variação da força iônica; pH = 2,20 (tampão ftalato) temperatura = 25°C.

I (M)	k M ⁻¹ s ⁻¹
0,1000	53,20
0,1505	43,95
0,2000	39,32
0,2260	37,01

$$z_A z_B = 1,87$$

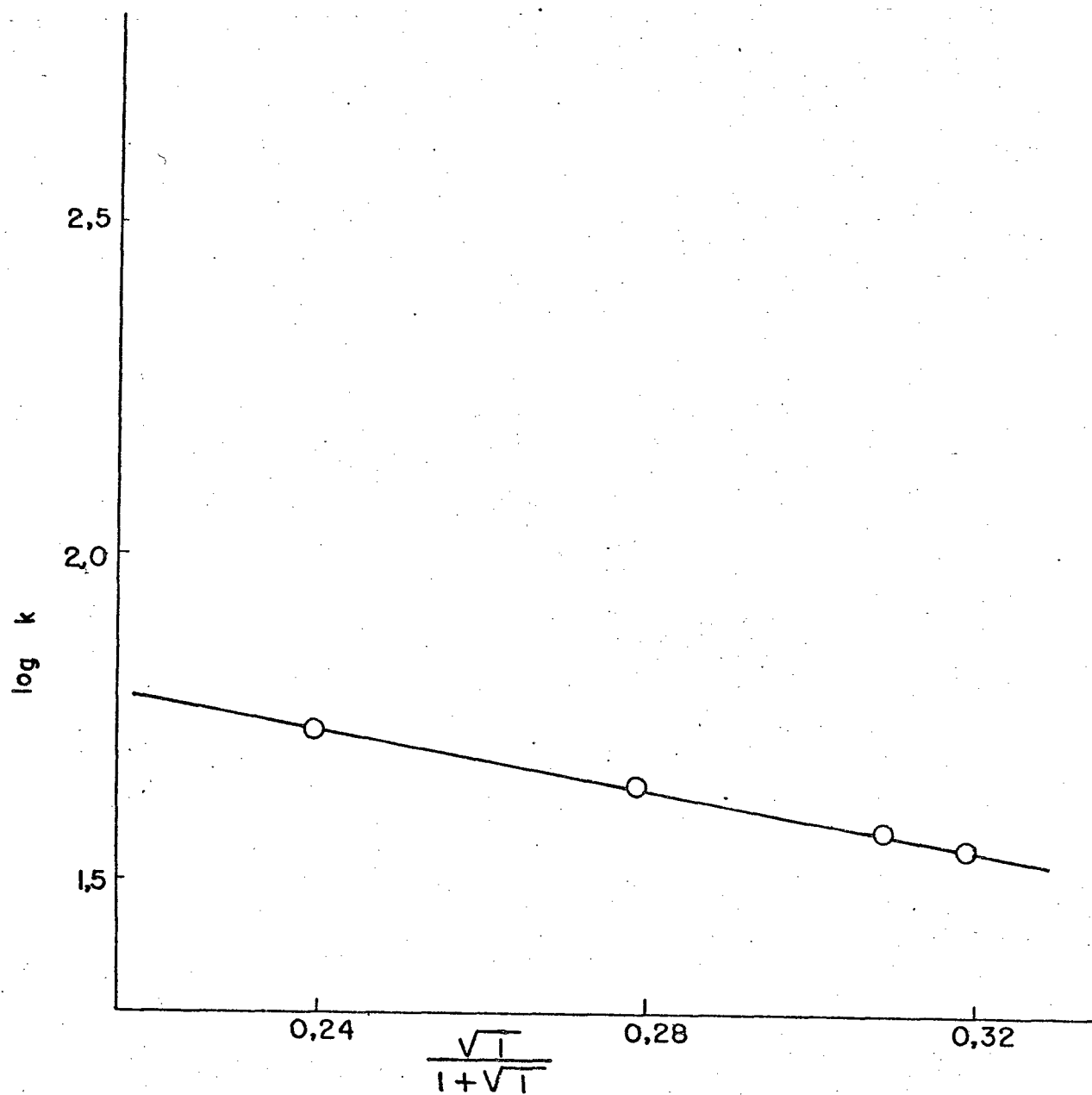


FIGURA 34 - Plote de dependência da força iônica da reação de oxidação do Ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$; pH = 2,20 (tampão ftalato); temperatura = 25°C.

3.2.4.5 - Análise dos produtos da reação de oxidação do complexo Fe(II)L pelo [Co(dipic)₂]⁻

A figura (35), mostra o espectro na região do complexo Fe(III)L⁺, como produto da reação de oxidação do seu correspondente ferro(II) pelo complexo [Co(dipic)₂]⁻. Nas condições aplicadas não se obteve o complexo de Co^{III}(dipic)₂²⁻ como produto final da reação.

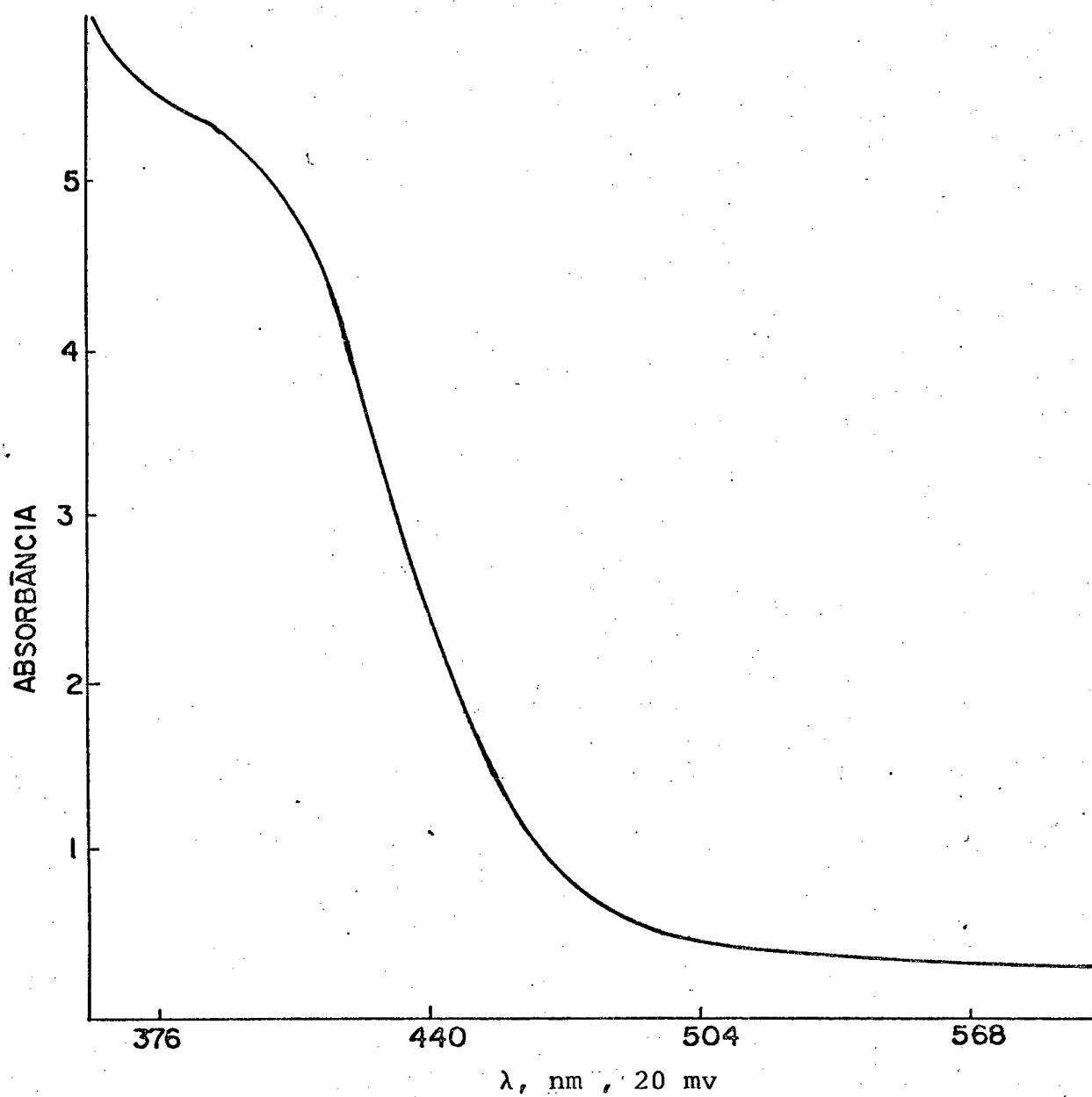


FIGURA 35 - Espectro de absorção na região do visível, do complexo Fe(III)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente de Fe(II) versus $[\text{Co}(\text{dipic})_2]^-$, em solução aquosa.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO

4.1 - Estequiometria e Análise dos Produtos de Reação

Os resultados estequiométricos obtidos na oxidação do complexo ferro-II-amino-imino-oxima, pelos complexos, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2]^-$, indicam que apenas 1 (um elétron é transferido do redutor para o oxidante. E as análises dos produtos, através dos seus espectros de absorção no visível, mostram que o complexo de ferro(II) é completamente oxidado ao seu correspondente complexo de ferro(III).

4.2 - Parâmetros de Ativação Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de ativação, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger , foram obtidos a partir das constantes de velocidade de segunda ordem, determinadas a várias temperaturas. As tabelas 10, 17 e 22 mostram as temperaturas usadas, bem como as respectivas constantes de velocidade de segunda ordem determinadas. O gráfico de $\ln(k/T)$ versus $1/T$, figuras 19, 27 e 33, mostram uma dependência linear, correlação 0,99, em concordância com a equação de Eyring (equação 31). A tabela 24 apresenta os parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação de oxidação do complexo de ferro(II)-amino-imino-oxima pelos complexos, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$, $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2]^-$, cujos valores negativos de ΔS^\ddagger indicam tendências para um mecanismo de esfera externa¹⁴.

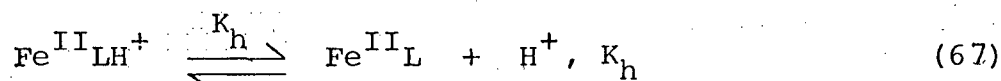
TABELA 24 - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação de oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima ,
0,1 M de NaNO_3

Reagentes	ΔH^\ddagger (kcal mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal mol ⁻¹)	ΔG^\ddagger (Kcal mol ⁻¹)
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	13,79	-10,07	16,80
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	7,02	-21,72	13,49
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	7,76	-17,33	12,94

4.3 - Cinéticas das Reações de Oxidação do Complexo Ferro(II)-Amino-Imino-Oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$

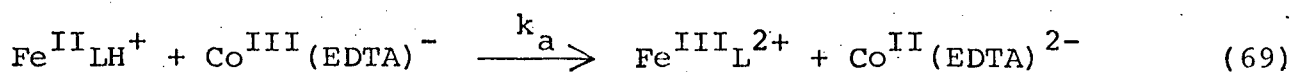
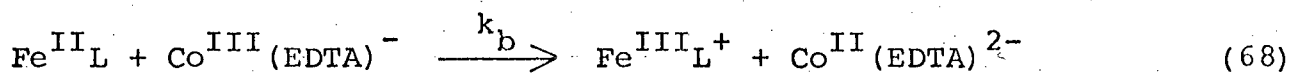
As reações dirigidas cineticamente para a absorção máxima do correspondente complexo de ferro(II)-amino-imino-oxima, mostraram ser monofásicas, apresentando um comportamento de pseudo-primeira ordem no pH estudado. A mudança de absorbância, é atribuída à oxidação do complexo de ferro(II), como etapa determinante da reação.

Uma dependência de pH para as constantes de velocidade de segunda ordem (k), para a reação entre o complexo de ferro(II)-amino-imino-oxima e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^-$ (tabela 9 e figura 18), é explicada pelo equilíbrio prótico (equação 67 devido à presença das espécies $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+$ e $\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$.



A forte dependência do pH, apresentada nesta reação, deve-se exclusivamente aos efeitos do segundo pKa do complexo de Ferro(II), cujo valor de 7,45 foi determinado por titulação potenciométrica¹⁶. Neste trabalho, através de método cinético, foi determinado o pKa relativo àquela protonação, encontrando-se um valor de 7,832, o que representa uma boa concordância, em se tratando de métodos extremamente diferentes.

O mecanismo proposto e a lei de velocidade para a reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima pelo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, estudada sob essas condições de pH de 5,63 até 9,50, é dado pelas seguintes equações (68 a 71).



$$-\frac{d \text{Fe}^{\text{II}}}{dt} = [k_a (\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+) + k_b (\text{Fe}^{\text{II}}\text{L})] [\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^- \quad (70)$$

$$\frac{\text{Vel.}}{\text{Fe}^{\text{II}}_T} = \left[\frac{k_a [\text{H}^+] + k_b K_h}{K_h + [\text{H}^+]} \right] [\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]^- \quad (71)$$

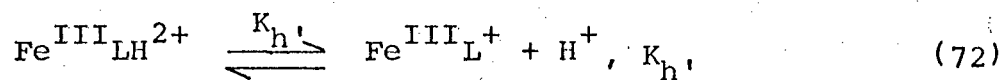
onde:

$$[\text{Fe}^{\text{II}}]_t = \text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+ + \text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^+$$

4.4 - Cinéticas da Redução do Complexo Ferro(III)-Amino-Imino-Oxíma pelo $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$

A larga faixa de variação do potencial redox das espécies $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, com o pH, permitiu um estudo cinético nos dois sentidos da reação redox, entre os complexos ferro-amino-imino-oxíma e etilenodiaminotetraacetatocobaltato.

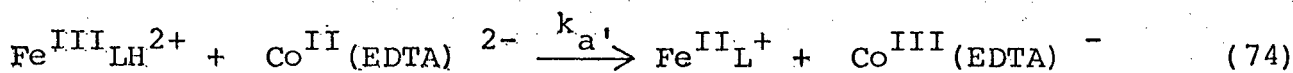
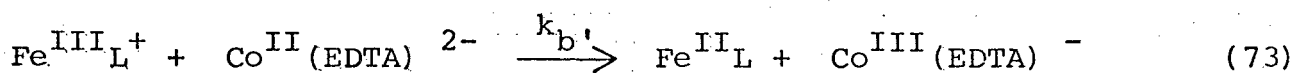
No presente caso, também foi verificada uma dependência de pH para as constantes de velocidade de segunda ordem (k), entre os complexos envolvidos na reação (Ferro(III)-amino-imino-oxíma v.s. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-}$, cujos dados estão apresentados na tabela 12 e plotados na figura 23. Essa dependência é explicada também pelo equilíbrio prótico (equação 72), devido à presença das espécies $\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}^{2+}$ e $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^+$.



A dependência de pH encontrada neste sistema, pode ser atribuída aos efeitos do pKa de 2,43 do complexo ferro(III) - amino-imino-oxima determinado em trabalhos feitos por Laranjeira e Lappin¹⁸, empregando ácido ascórbico e o complexo de tris-(fenantrolina)cobalto(II) como redutores.

Esta protonação é justificada pelo fato de que o plote das constantes de velocidade de segunda ordem versus o pH, apresenta um perfil de pH, o qual mostra que a espécie ferro(III) protonada é de fato mais reativa do que a espécie ferro(III) deprotonada, o que está em concordância com os potenciais redox do par ferro(III/II)-amino-imino-oxima, na faixa de pH estudado.

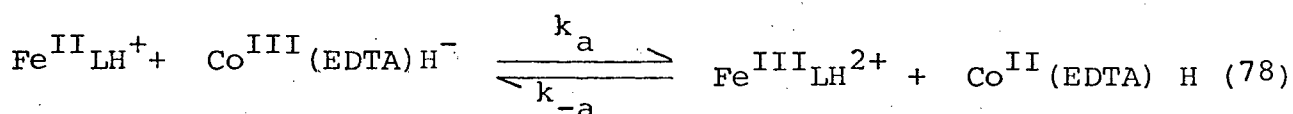
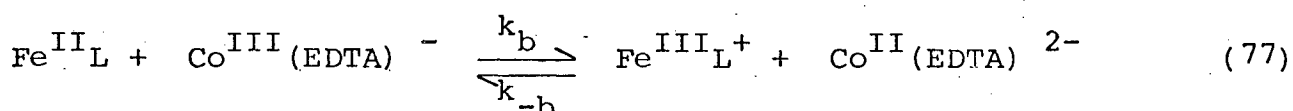
As equações, 73 e 74, representam o mecanismo proposto e 75 e 76, a lei de velocidade para a reação de redução do complexo ferro(III)-amino-imino-oxima, pelo $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, estudada sob essas condições de pH (de 3,0 até 5,0).



$$-\frac{d[\text{Fe}^{\text{III}}]}{dt} = [k_a'(\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}^{2+}) + k_b'(\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}^+)] [\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-} \quad (75)$$

$$\frac{\text{Vel.}}{[\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}]_T} = \left[\frac{k_a' \text{H}^+ + k_b' K_h'}{K_h' + \text{H}^+} \right] [\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})]^{2-} \quad (76)$$

A partir dos dados cinéticos obtidos nos dois senti-
dos da reação redox, tabela 25, entre os complexos de ferro-amino-
imino-oxima e o etilenodiaminotetraacetatocobaltato, em toda a fai-
xa de pH estudada (de 3,0 até 9,5, tabela 9 e 12), foram procedi-
dos os cálculos das constantes de equilíbrio dos seguintes siste-
mas redox (equações 77 e 78)



fazendo-se: $k_{b'} = k_{-b}$ e $k_{a'} = k_{-a}$ e empregando a equação de equilí-
brio ($K = \frac{k_1}{k_{-1}}$).

Para o equilíbrio contendo as espécies deprotonadas
obtem-se:

$$K_{\text{eq}_1} = \frac{k_b}{k_{-b}} \text{ (equação de equilíbrio)} \quad (79)$$

$$K_{\text{eq}_1} = \frac{1,27 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{9,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

$$K_{\text{eq}_1} = 1,41 \times 10^4 ;$$

Essa mesma constante, é calculada a partir dos parâmetros termodi-

nâmicos, através da equação 43, $\log K_1 = \Delta E/0,059$. Os valores dos potenciais padrões do par redox $\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}$, encontra-se na tabela 1 e do par redox $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-/\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, na tabela 3.

$$\Delta E = E_{\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-/\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}}^{\text{O}} - E_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{L}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}}^{\text{O}} \quad (80)$$

$$\Delta E = 0,38 \text{ V} - 0,12 \text{ V}$$

$$\Delta E = 0,26 \text{ V}$$

$$K_1 = 2,55 \times 10^4$$

Obtendo dessa maneira um segundo valor que confirma com boa aproximação o primeiro, dada a sua grande aproximação, visto que K_1 é apenas 1,8 maior que $K_{\text{eq}1}$.

O segundo equilíbrio é calculado pelo mesmo processo.

$$K_{\text{eq}2} = \frac{k_a}{k_{-a}}$$

$$K_{\text{eq}2} = \frac{6,39 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}}{2,22 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}}$$

$$K_{\text{eq}2} = 28,78$$

O valor do potencial padrão do par redox, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}^{2+}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+$, está na tabela 1 e assume-se que o par redox

TABELA 25 - Constantes de ionização e constantes de velocidade de segunda ordem para os sistemas $\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{L}} + \text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$ e $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{L}} + \text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$.

Ferro(II) + Cobalto(III)	K_{h_1} (M)	k_b ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_a ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
	$1,47 \times 10^{-8}$	$1,27 \times 10^2$	$2,22 \times 10^{-2}$
Ferro(III) + Cobalto(II)	K_{h_2} (M)	$k_{b'}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$k_{a'}$ ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)
	$1,26 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-3}$	$6,39 \times 10^{-1}$

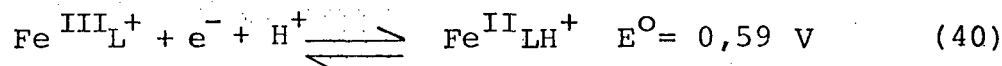
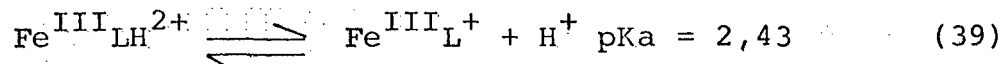
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^- / \text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})\text{H}^-$ seja 0,38 V.

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{Co}^{\text{III}}\text{LH}^{2+} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+} - E^{\circ}_{\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^- / \text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})\text{H}^-} \quad (81)$$

$$\Delta E = 0,07 \text{ V}$$

$$K_2 = 15,36$$

Por outro lado, foi demonstrado no capítulo I, seção 1.7, o cálculo indireto do potencial da espécie $(\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}\text{LH})^{2+/+}$, através das reações 39 e 40,



onde foi determinado um valor de 0,45 v.

Aplicando-se um novo raciocínio, através da equação 81,

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{\text{III}}\text{LH}^{2+} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+} - E^{\circ}_{\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^- / \text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}}$$

e do valor de $K = 28,78$ determinado por método cinético, tem-se

$$\Delta E = E^{\circ}_{\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}}} = - 0,38 \text{ V} \quad (82)$$

onde

$$\Delta E = 0,059 \times \log K, \quad (\text{eq. 43})$$

$$\Delta E = 0,09 \text{ V}$$

$$E^{\circ}_{(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{2+}/+} = 0,47 \text{ V}$$

Diferença esta relativamente pequena e que confirma o cálculo feito anteriormente para o potencial dessa espécie, bem como o valor do pK_a para a espécie $\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{LH}}^{2+}$, determinado cineticamente¹⁸ através da reação redox com o complexo $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$.

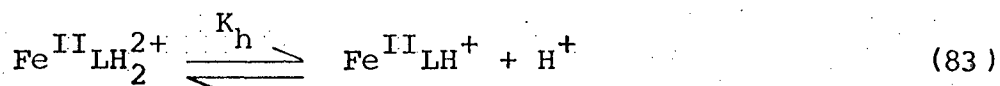
Da mesma forma, são encontrados valores que se aproximam muito, visto que $K_{\text{eq}2}$ é também aproximadamente 1,8 vezes maior que K_1 . Visto que os dados utilizados para o cálculo da constante de equilíbrio da reação redox, foram determinados por métodos diferentes (cinético e eletroquímico), pode-se considerar muito boa a concordância entre os valores assim obtidos. Estes resultados colocam o método cinético como uma alternativa, para estimar o potencial de um par redox, com uma boa precisão. Por outro lado, o complexo formado pelo ferro e o ligante hexadentado (3,14-dimethyl-4,7,10,13-tetraazahexadeca-3,14-diene-2,15-dione dióxima) revela-se como um ótimo composto para os estudos químicos,

dada a sua enorme versatilidade mostrada neste trabalho, numa faixa de pH entre 3,0 e 9,5, podendo esse complexo ser usado com eficiência como redutor e como oxidante.

4.5 - Cinéticas da Reação de Oxidação do Complexo de Ferro(II)-Amino-Imino-Oxima pelo Complexo $[Co^{III}(dipic)_2]^-$

As reações foram dirigidas para a absorção máxima do complexo de Ferro(II), 515 nm, as quais se mostraram monofásicas e apresentaram um comportamento de pseudo-primeira ordem no pH estudado. A mudança da absorbância, é atribuída à oxidação do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima, que é a etapa determinante da reação. Esse sistema foi conduzido quase na sua totalidade a uma temperatura de 11°C, dada a sua grande reatividade, provocada pela diferença de potenciais dos seus pares redox, tabelas 1 e 3, são 1.7.

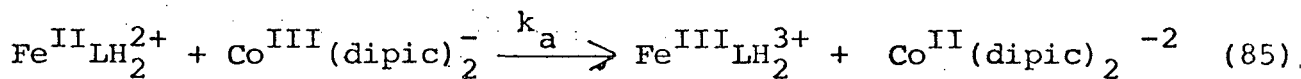
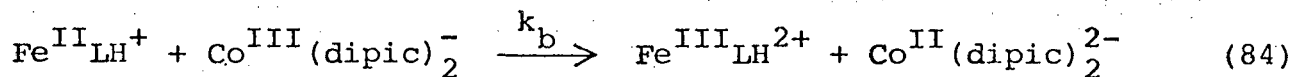
Uma dependência de pH, é observada para as constantes de velocidade de segunda ordem (k), para a reação entre o complexo ferro(II)-amino-imino-oxima e o complexo $Co^{III}(dipic)_2^-$ (tabela 21 e figura 32). Essa dependência de pH, é explicada pelo equilíbrio prótico (equação 83), devido à presença das espécies $Fe^{II}LH_2^{2+}$ e $Fe^{II}LH^+$



A forte dependência de pH, apresentada nesta reação, deve-se exclusivamente aos efeitos do primeiro pKa do complexo de ferro(II), cujo valor de 4,45 também foi determinado por titulação potenciométrica¹⁶.

O mecanismo proposto e a lei de velocidade para a reação de oxidação do ferro(II)-amino-imino-oxima, pelo $Co^{III}(dipic)_2^-$ estudada na faixa de pH de 1,0 a 4,0 é dado pelas equações que se

guem (84 - 87).



$$\frac{-d[\text{Fe}^{\text{II}}]}{dt} = (k_a [\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}] + k_b [\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}^+]) [\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-] \quad (86)$$

$$\frac{\text{Vel.}}{[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{T}}} = \left[\frac{k_a [\text{H}^+] + k_b K_h}{K_h + [\text{H}^+]} \right] [\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-] \quad (87)$$

4.6 - Cinéticas da Reação de Oxidação do Complexo Ferro(II)-Amino-Imino-Oxima pelo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$

Para este sistema, as reações também foram orientadas cineticamente para a absorção máxima do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima 515 nm, onde a mudança de absorbância é atribuída à oxidação do complexo de ferro(II), que é a etapa determinante da reação.

Para uma faixa de pH, compreendida entre 2,60 e 4,50, foi verificado um desvio no comportamento de pseudo-primeira ordem para todas as cinéticas realizadas, enquanto que a partir desse pH, até 7,0 a reação entre o complexo ferro(II)-amino-imino-

no-oxima versus $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$, apresentou exclusivamente o comportamento de pseudo-primeira ordem.

O desvio no comportamento de pseudo-primeira ordem, verificado na faixa de pH mais ácido pode ser justificado pela formação de um par iônico durante o processo da reação com uma constante de equilíbrio de $22,77 \text{ M}^{-1}$. A figura 24, caracteriza muito bem esse desvio, através do plote dos k_{obs} v.s. as concentrações do complexo $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3$. A formação do par iônico é explicada, tendo como suporte o valor das cargas dos reagentes (+2 para o complexo de ferro(II) e -2, para o complexo de cobalto(III) provavelmente como $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})^{2-}$.²⁵

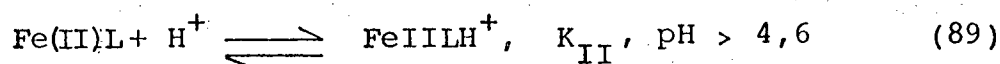
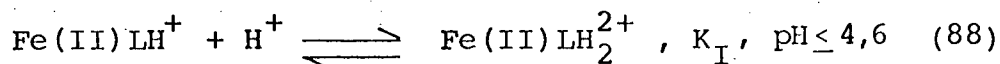
Através da dependência da força iônica pela equação 32, $\log k = \log k_o + 1,02 Z_A Z_B \sqrt{I} / (1 + \sqrt{I})$, na seção 3.2.3.3, o estudo da força iônica sobre a reação entre os complexos ferro(II)-amino-imino-oxima versus tris(oxalato)cobaltato(III), teve como seu principal objetivo confirmar as cargas do complexo de ferro em duas regiões distintas de pH, em 5,60 e em 4,40. No pH 5,60 é de fato esperada a presença de uma espécie monoprotionada, enquanto que no pH 4,40, a espécie predominante é a diprotionada, tendo em vista o primeiro pKa de 4,97 do complexo de Fe(II). No pH 5,60, as expectativas com relação às cargas das espécies foram confirmadas. Foi determinado o produto $Z_A Z_B = 3$, sendo atribuída a carga +1 para o complexo de ferro e carga 3 para o complexo tris(oxalato)cobaltato(III). No pH 4,40, a carga do complexo ferro(II)-amino-imino-oxima também se confirmou de acordo com o esperado, carga +2, porém revelou que o complexo tris-(oxalato)cobaltato(III) possui carga +2, em concordância com a equação 52, seção 1.8.1, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \xrightleftharpoons{+\text{H}^+} \text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{\text{ii}}(\text{C}_2\text{O}_4)^{\text{i}}(\text{H}_2\text{O})^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{\text{ii}}(\text{HC}_2\text{O}_4)^{\text{i}}(\text{H}_2\text{O})^{2-}$. Este modelo de reação sugere que um dos grupos carboxilatos se torne livre em meio moderadamente ácido, concordando com Shimi e Higginson²². Estes autores sugerem que um

dos grupos carboxilatos do etilenodiaminotetraacetato também se torna livre ao se coordenar com o cobaltato(III) em meio moderadamente ácido, atuando como um ligante pentadentado.

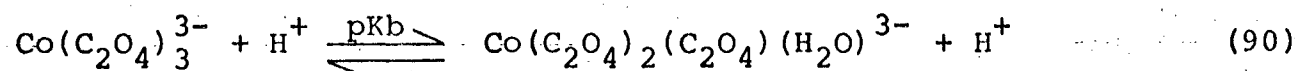
O plote das constantes de velocidade de segunda ordem versus pH, figura 26, mostra um perfil de pH, o qual indica a ocorrência de duas protonações para o complexo de ferro(II). A primeira inflexão, pouco acentuada, é devida à primeira deprotonação do complexo ferro-amino-imino-oxima, cujo pKa determinado neste trabalho, por meio de método cinético é igual a 4,97. Chakravorty¹⁶ encontrou para esse mesmo pKa o valor de 4,75 usando titulação potenciométrica. A segunda inflexão, muito acentuada é devida à segunda deprotonação do complexo de ferro(II), cujo pKa corresponde ao valor de 7,83 determinado no estudo com o Co(EDTA)⁻.

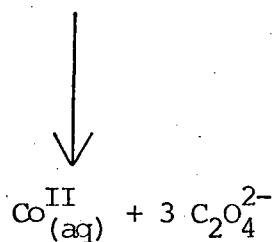
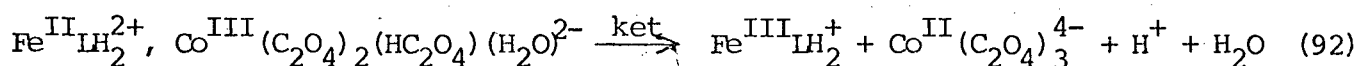
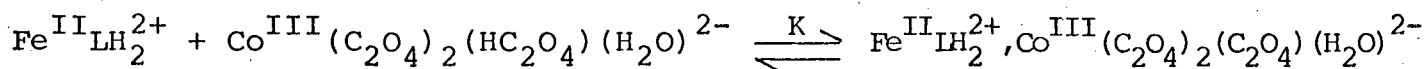
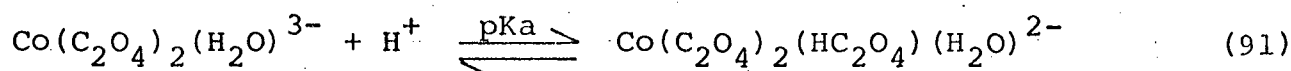
A ordem da reatividade das espécies de ferro(II) está de acordo com os seus respectivos potenciais, os quais foram previamente reportados na tabela 1.

O mecanismo proposto e a lei de velocidade, os quais podem explicar este processo redox são dados pelas equações 88 - 96.

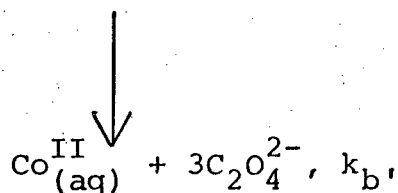
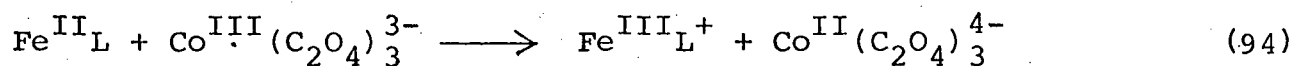
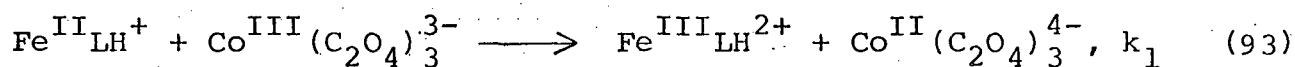


Para a região de pH \leq 4,60





Para a região de pH > 4,60

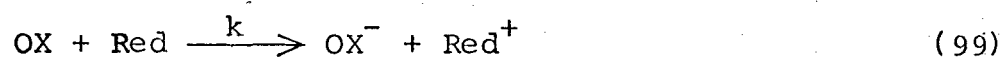
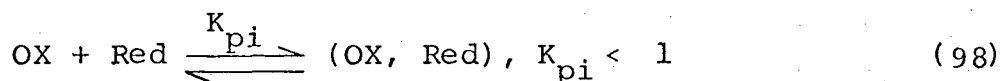
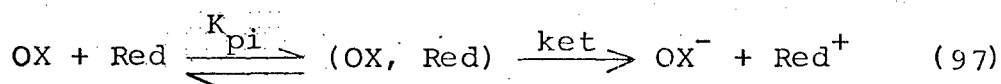


Embora não se tenha observado o equilíbrio prático para a espécie de tris(oxalato)cobaltato(III), equação (92), na reação com $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$, a lei de velocidade para a reação observada numa larga faixa de pH pode ser formulada pelas equações 95 e 96.

$$Vel = Co^{III} (k_{b1} Fe^{II}L + k_1 Fe^{II}LH^+ + k_o Fe^{II}LH_2^{2+}) \quad (95)$$

$$k_{obs} = \frac{(k_{b1} + k_1 K_{II} [H^+] + k_o K_I K_{II} [H^+]^2) [Fe^{II}]_T}{1 + K_{II} [H^+] + K_I K_{II} [H^+]^2} \quad (96)$$

As equações 96 - 100 se constituem em modelos muito bons, para demonstrar reações químicas, as quais obedecem a equação 55.



Um provável mecanismo parece envolver um pré-equilíbrio com participação de um par iônico, eq. 97, caracterizado pela constante de equilíbrio K_{pi} e uma etapa de transferência de elé

trons, ket. Essa proposição tem sido reforçada por numerosos estudos¹⁸ e é consistente com a lei de velocidade representada pela equação (101).

$$k_{\text{obs}} = \frac{\text{ket } K_{\text{pi}} [\text{OX}]}{1 + K_{\text{pi}} [\text{OX}]} \quad (102)$$

A velocidade de reação é influenciada por um dos três caminhos indicados pelas equações 97 - 101. Na equação 97, a transferência de elétrons ocorre através do par iônico formado, para então se processar a dissociação dos produtos. A equação 98, representa o mecanismo denominado "dead-end", o qual aducto redox inativo e a transferência de elétrons ocorre através da etapa representada pela equação 99. O terceiro caminho indica um mecanismo que envolve a transferência de elétrons, cuja velocidade é limitada pela ativação de um dos reagentes, equação 100, para então ocorrer a transferência de elétrons, equação 101. A mudança de geometria ou a mudança do número de coordenação, são exemplos dessa ativação. Ewall e Huchital³⁵, em estudos realizados com $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, versus vários oxidantes de pentacianoferrato(III), consideraram que nos sistemas químicos onde ocorre formação de par iônico, ambos os mecanismos de transferência de elétrons podem se processar, tanto o de esfera interna como o de esfera externa, dependendo do valor de K_{pi} . Se este valor é pequeno ($K_{\text{pi}} < 1$), o mecanismo de transferência de elétrons por esfera-externa é predominante. Se este valor é grande, a dissociação do complexo ativado redox ocupa um lugar importante e então o mecanismo de transferência de elétrons intramolecular dentro do par iônico é sugerido com maior preferência.

A formação do par iônico entre $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ e

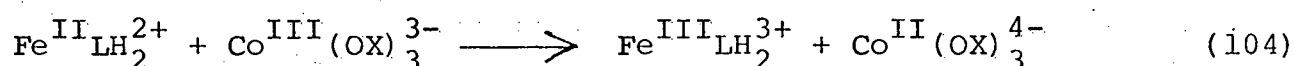
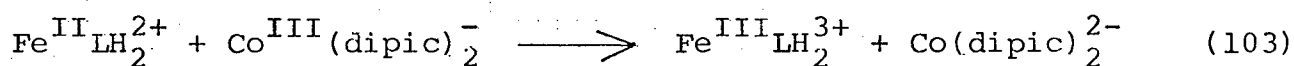
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{HC}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ é atribuída possivelmente à presença de uma ponte de hidrogênio entre os protons das oximas e um grupo carboxilato do complexo de cobalto(III). Entretanto o mecanismo cuja velocidade é limitada pela ativação do $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ pode ser descartada visto que esta etapa não foi detectada com as reações entre $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ e os oxidantes $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$ e $\text{Ni}^{\text{III}}\text{LH}_2^{2+}$ ¹⁸, embora uma possibilidade mais complexa de que o par iônico entre ferro(II) e cobalto(III) seja um complexo do tipo "dead-end" e que a transferência de elétrons ocorra de acordo com a equação 6, com uma constante de velocidade de segunda ordem, k_o cujo valor é $2,46 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, não pode ser descartada.

Embora os dados disponíveis são insuficientes para diferenciar entre os dois mecanismos, uma preferência é dada em favor da equação 97. Essa escolha é suportada indiretamente pelo valor da constante de equilíbrio para formação do complexo por esfera interna, $K_{pi} = 22,77 \text{ M}^{-1}$ onde a etapa da dissociação prevalece.

Entretanto estudos posteriores são requeridos para verificar o efeito da força iônica sobre estas reações redox, visto que a presença do efeito da força iônica sobre a etapa 99, seria um suporte indireto adicional para o mecanismo representado pela equação 97, $\text{OX} + \text{Red} \xrightleftharpoons{k_{pi}} (\text{OX}, \text{Red}) \xrightarrow{\text{ket}} \text{OX}^- + \text{Red}^+$.

4.7 - Considerações de Marcus

A equação 2, $k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f_{12})^{1/2}$, seção 1.3, formulada por Marcus, pode ser usada para justificar a diferença de reatividade entre duas espécies e um reagente comum, sem levar em conta os efeitos eletrostáticos, mediante um tratamento para o mecanismo de transferência de elétron por esfera externa, já aplicado com sucesso por, Neves e Wieghardt.³⁶ Para o sistema de reações



aplica-se a equação 2 conforme segue:

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{k_{11} k_{22} K_{12} f_{12}}{k_{11} k_{33} K_{13} f_{13}} \right)^{1/2} \quad (105)$$

A constante k_{11} representa a constante de auto-troca para o par redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}\text{LH}_2$, enquanto que k_{22} e k_{33} representam as constantes de auto troca dos pares redox das espécies $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{dipic})_2$ e $\text{Co}^{\text{III/II}}(\text{OX})_3$ respectivamente, $k_{22} = 3,0 \times 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k_{33} = 2,8 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. As constantes k_{12} e k_{13} representam as constantes de velocidade de segunda ordem para as reações cruzadas,

95 e 96 respectivamente, $k_{12} = 37,02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k_{13} = 2,46 \times \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, determinados experimentalmente. As constantes K_{12} e K_{13} são as constantes de equilíbrio para as reações cruzadas k_{12} e k_{13} . As constantes de equilíbrio K_{12} e K_{13} podem ser calculadas aplicando-se a equação 43, seção 1.7, $\log K = \Delta E/0.059$. ΔE representa a diferença entre os potenciais dos pares redox não comuns envolvidos no sistema de reações cruzadas, $E_{22}^{\circ} = 0,74 \text{ V}$ para $\text{Co}^{\text{III/II}}$ (dipic) e $E_{33}^{\circ} = 0,57 \text{ V}$ para $\text{Co}^{\text{III/II}}$ (OX)₃. Assumindo que a razão $f_{12} / f_{13} \approx 1$, a equação 105 pode ser resumida como segue:

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{k_{22} K_{12}}{k_{33} K_{13}} \right)^{1/2} \quad (106)$$

A partir da equação 43, a seguinte relação pode ser obtida:

$$\log \frac{K_{12}}{K_{13}} = \frac{E_{22}^{\circ} - E_{33}^{\circ}}{0,059} \quad (107)$$

onde:

$$\frac{K_{12}}{K_{13}} = 10^{\left(\frac{E_{22}^{\circ} - E_{33}^{\circ}}{0,059} \right)} \quad (108)$$

Combinando-se a equação 108 com a equação 109, resulta:

$$k_{12} = \left(\frac{k_{22}}{k_{33}} \right) 10^{\left(\frac{E_{22}^{\circ} - E_{33}^{\circ}}{0,059} \right)} \quad (109)$$

Desta maneira, é obtido o valor calculado para a razão $(k_{12}/k_{13}) = 9,03$. Utilizando-se os dados experimentais, obtidos através de método cinético, $(k_{12}/k_{13}) = 37,02/2,46 = 15,05$. Estes resultados, juntamente com os resultados obtidos para os demais sistemas de reações redox cruzadas, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+} + \text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$ e $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+} + \text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$; $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+} + \text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ e $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+} + \text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, estão resumidos na tabela 26.

A concordância apresentada entre os valores calculados e obtidos experimentalmente, conforme mostra a tabela 26, se constitui num indicativo para atribuir que a diferença de reatividade entre os diversos sistemas estudados, deve-se essencialmente às diferenças de potenciais entre os reagentes e que o provável mecanismo de reação, seja realizado por esfera externa.

Por outro lado, a equação de Marcus, pode ser aplicada para a determinação de k_{11} , para uma série de reações que possuem um reagente comum. Se as reações redox da série estudada conduz a valores próximos de k_{11} , é assumido que o mecanismo de transferência de elétron é idêntico para a série de reações cruzadas k_{12} . Se os valores de k_{11} apresentam diferenças substanciais, é esperado que os mecanismos de transferência de elétron sejam correspondentemente diferentes⁷. Sutin e outros³⁷ concluíram através de cálculos que a relação de Marcus, equação 2, é válida para valores discrepantes até um fator de 10 vezes, desde que a energia livre do sistema caia numa faixa onde $K_{12} < 10^6$.

As constantes de velocidade de segunda ordem (k_{11}) para as espécies redox $(\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}\text{L})^{+0}$, $(\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}\text{LH})^{+2/+}$, calculadas através das equações 2 e 3, seção 1.3, bem como os outros parâmetros correlacionadas estão nas tabelas 27 e 28 respectivamente. A tabela 29 apresenta apenas os valores de k_{12} e k_{22} determinados para reações com a espécie $(\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}\text{LH}_2)^{+3/+2}$. O desconhecimento do potencial redox dessa espécie, impossibilitou o cálculo de ou

TABELA 26 - Razões das constantes de velocidade de segunda ordem calculadas e medidas experimentalmente para a oxidação do complexo de Ferro(II)-amino-imino-oxima.

Complexos	k_{12}/k_{13} medido experimentalmente	k_{12}/k_{13} calculado
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^- / \text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	15,05	9,03
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-} / \text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	110,0	36,45
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^- / \text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	1667,57	324,14

tros parâmetros.

A tabela 27 apresenta os valores de k_{11} para as espécies deprotonadas do complexo de ferro-amino-imino-oxima, encontradas a partir das reações redox com a série de reagentes relacionados na mesma tabela, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$; $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$. Estes valores de k_{11} , estão em boa concordância entre eles, e com um valor médio de $1,64 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, desconsiderando os efeitos eletrostáticos. Assim, para a espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+0}$ as constantes de velocidade de auto-troca de segunda ordem, sugerem que o mecanismo de transferência de elétrons seja o mesmo para a série de reações. Uma ressalva é feita para a reação com $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, cuja constante de velocidade de segunda ordem, k_{11} , possui uma magnitude de 13,77 vezes a menor k_{11} da série, $3,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Por outro lado, as constantes de velocidade de auto-troca de segunda ordem, apresentados na tabela 28, obtidos a partir da reação redox dos reagentes, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ versus o complexo ferro-amino-oxima, monoprotonada estão em completo desacordo entre elas, variando de $9,01 \times 10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ até $2,23 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, o que constitui um forte indicativo de que o mecanismo de transferência de elétron não é o mesmo para a série de reações, e está em desacordo com a teoria de transferência de elétron por mecanismo de esfera externa, postulada por Marcus. Porém as informações são em número reduzido para se chegar a uma análise mais profunda sobre a espécie monoprotonada do complexo de ferro-amino-imino oxima, $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{+2/+}$.

Para se verificar se as duas séries de reações obedeceu a Teoria de Marcus, foi feito um rearranjo da equação 2, obtendo-se a equação 110.

$$(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22} = k_{11} K_{12} \quad (110)$$

TABELA 27 - Constantes de velocidade de segunda ordem, equilíbrio e auto-troca para as reações redox das espécies (Fe^{III/II}L)⁺⁰.

Reagente	K ₁₂	k ₁₂ M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂₂ M ⁻¹ s ⁻¹	f	k ₁₁ M ⁻¹ s ⁻¹
Co ^{III} (EDTA) ⁻	2,55 x 10 ⁴	1,27 x 10 ²	3,5 x 10 ⁻⁷	0,604	3,0 x 10 ⁶
Co ^{III} (OX) ₃ ³⁻	4,24 x 10 ⁷	1,02 x 10 ⁴	2,8 x 10 ⁻⁷	0,212	4,13 x 10 ⁷
Co ^{II} (phen) ₃ ²⁺	5,79 x 10 ⁻⁵	1,11 x 10 ²	40	0,469 ^a	1,13 x 10 ^{7a}
Co ^{II} (EDTA) ²⁻	3,91 x 10 ⁻⁵	9,0 x 10 ⁻³	3,5 x 10 ⁻⁷	0,597	9,92 x 10 ⁶

E⁰ = 0,12 V para Fe^{III/II}L, (Ref. 17); E⁰ = 0,38 V para Co^{III/II}(EDTA), (Ref. 25);

E⁰ = 0,57 V para Co^{III/II}(OX)₃, (Ref. 25); E⁰ = 0,37 V para Co^{III/II}(phen)₃, (Ref. 7);

a = dado obtido a partir Ja ref. 7.

TABELA 28 - Constantes de velocidade de segunda ordem, equilíbrio e de auto-troca para as reações redox das espécies (Fe^{III/II}LH)^{+2/+}

Reagente	K_{12}	k_{12} M ⁻¹ s ⁻¹	k_{22} M ⁻¹ s ⁻¹	f	k_{11} M ⁻¹ s ⁻¹
Co ^{III} (EDTA) ⁻	$6,51 \times 10^{-2}$	$2,22 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-7}$	0,966	$2,23 \times 10^4$
Co ^{III} (OX) ³⁻	$1,08 \times 10^2$	$1,65 \times 10^2$	$2,8 \times 10^{-7}$	0,885	$1,02 \times 10^9$
Co ^{III} (dipic) ²⁻	$8,23 \times 10^4$	$3,20 \times 10^4$	$3,0 \times 10^{-8}$	0,460	$9,01 \times 10^{11}$
Co ^{II} (EDTA) ²⁻	$1,5 \times 10$	$6,39 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-7}$	0,966	$7,85 \times 10^4$
Co ^{II} (phen) ²⁺	$2,27 \times 10$	$4,35 \times 10^3$	40	0,936 ^a	$2,23 \times 10^4$

$E^0 = 0,45$ V para Fe^{III/II}LH, $E^0 = 0,38$ V para Co^{III/II}(EDTA), (Ref. 25);

$E^0 = 0,57$ V para Co^{III/II}(OX)₃, (Ref. 25); $E^0 = 0,74$ V para Co^{III/II}(dipic)₂, (Ref. 28);

$E^0 = 0,37$ V para Co^{III/II}(phen)₃, (Ref. 7); a = dado obtido na ref. 7.

TABELA 29 - Constantes de velocidade e de auto-troca para as reações entre a espécie $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ e alguns complexos de cobalto(III).

	k_{12}	k_{12} $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_{22} $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	f	k_{11} $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
1 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3]^{3-}$	-	2,46	$2,8 \times 10^{-7}$	-	-
2 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2]^-$	-	37,02	$3,0 \times 10^{-8}$	-	-

Uma inclinação de 1,0 para o plote do $\log [(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}]$ versus $\log K_{12}$, prediz que as reações, se enquadram dentro da Teoria de Marcus para a transferência de elétron por mecanismo de esfera externa.

A tabela 30 contém os valores dos $\log [(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}]$ e os $\log K_{12}$, para as reações com a espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+1/0}$ e a tabela 31, contém esses mesmos parâmetros para a espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{2+/+}$.

As figuras 36 e 37 representam o plote do $\log [(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}]$ versus $\log K_{12}$, para as espécies $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+1/0}$ e $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{2+/+}$ respectivamente.

Na figura 36, o gráfico produziu uma inclinação de 1,02, valor este que está em perfeita concordância com a Teoria de Marcus, para o mecanismo de transferência de elétron por esfera externa, com um intercepto de 7,02, que pela equação 110, $\text{intercepto} = \log k_{11}$, portanto $k_{11} = 1,05 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, também em concordância com o valor médio experimental de $1,64 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Entretanto, os dados da tabela 31, os quais são oriundos dos valores contidos na tabela 28, para espécie monoprotonada quando colocados na figura 37 não reproduzem uma relação linear, como se espera pela teoria de Marcus, para reações de transferência de elétrons por mecanismos de esfera-externa. A discrepância neste plote e os diferentes valores de k_{11} , mostrados na tabela 28, confirmam que o mecanismo de transferência de elétron não é o mesmo para as reações em estudo com o par redox $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{2+/+}$. Tais dados experimentais sugerem para algumas das reações o mecanismo alternativo de transferência de elétron por esfera interna.

TABELA 30 - Dados obtidos a partir dos valores contidos na tabela 27, para a reação redox da espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+1/0}$.

Complexo	$\log [(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}]$	$\log K_{12}$
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	10,88	4,41
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	15,24	7,63
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$	2,82	-4,24
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$	2,58	-4,41

TABELA 31 - Dados obtidos a partir dos valores contidos na tabela 28, para a reação redox da espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{+2/+1}$.

Complexo	$\log [(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}]$	$\log K_{12}$
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$	3,16	-1,19
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$	11,04	2,03
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$	16,86	4,91
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$	6,08	1,19
$\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$	5,69	1,36

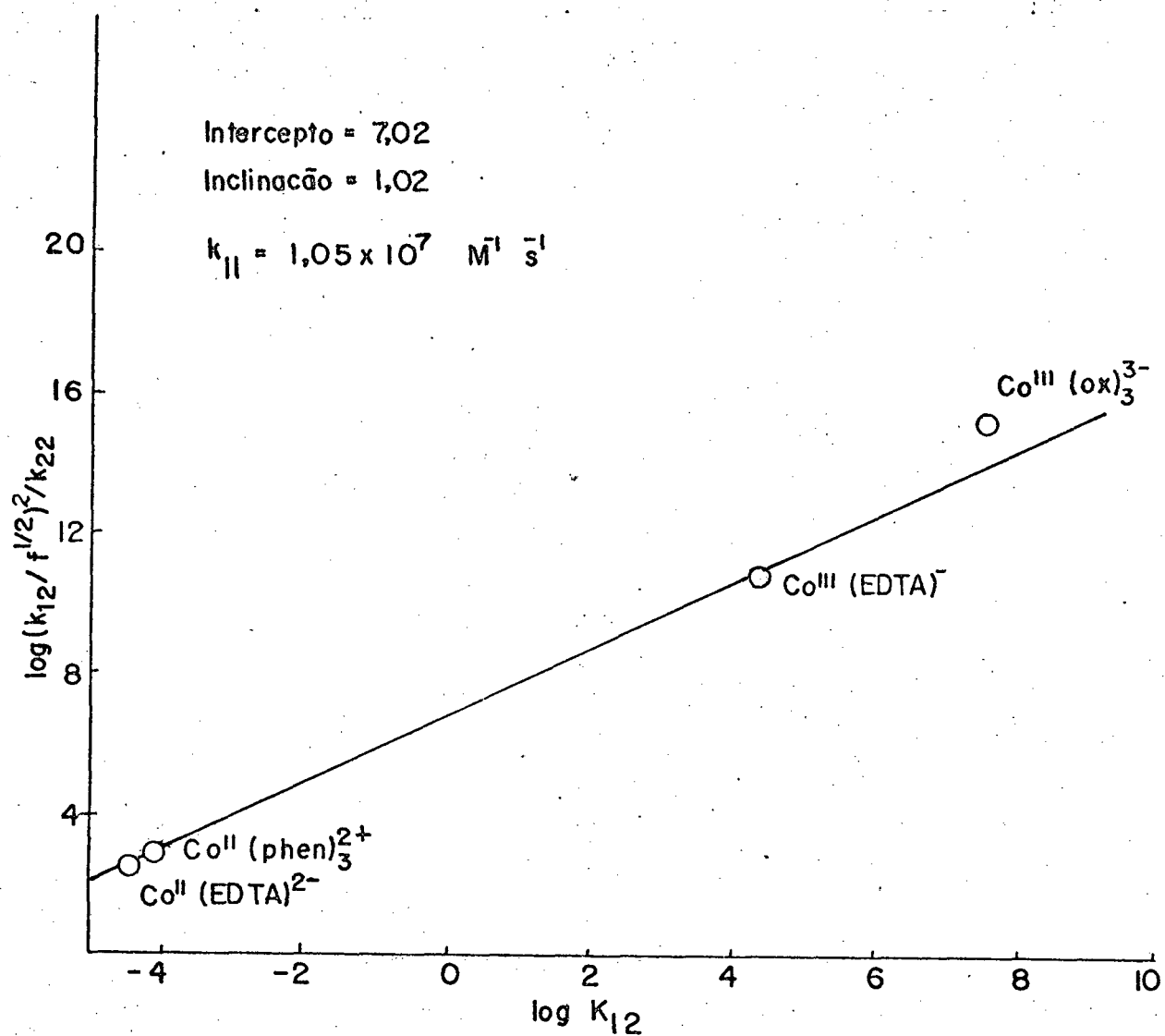


FIGURA 36 - Gráfico do $\log \left[\left(\frac{k_{12}}{f^{1/2}} \right)^2 / k_{22} \right]$ versus $\log K_{12}$ para a reação redox das espécies $(\text{Fe}^{\text{III/II}})_L^{+1/0}$, a 25°C , $I = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 .

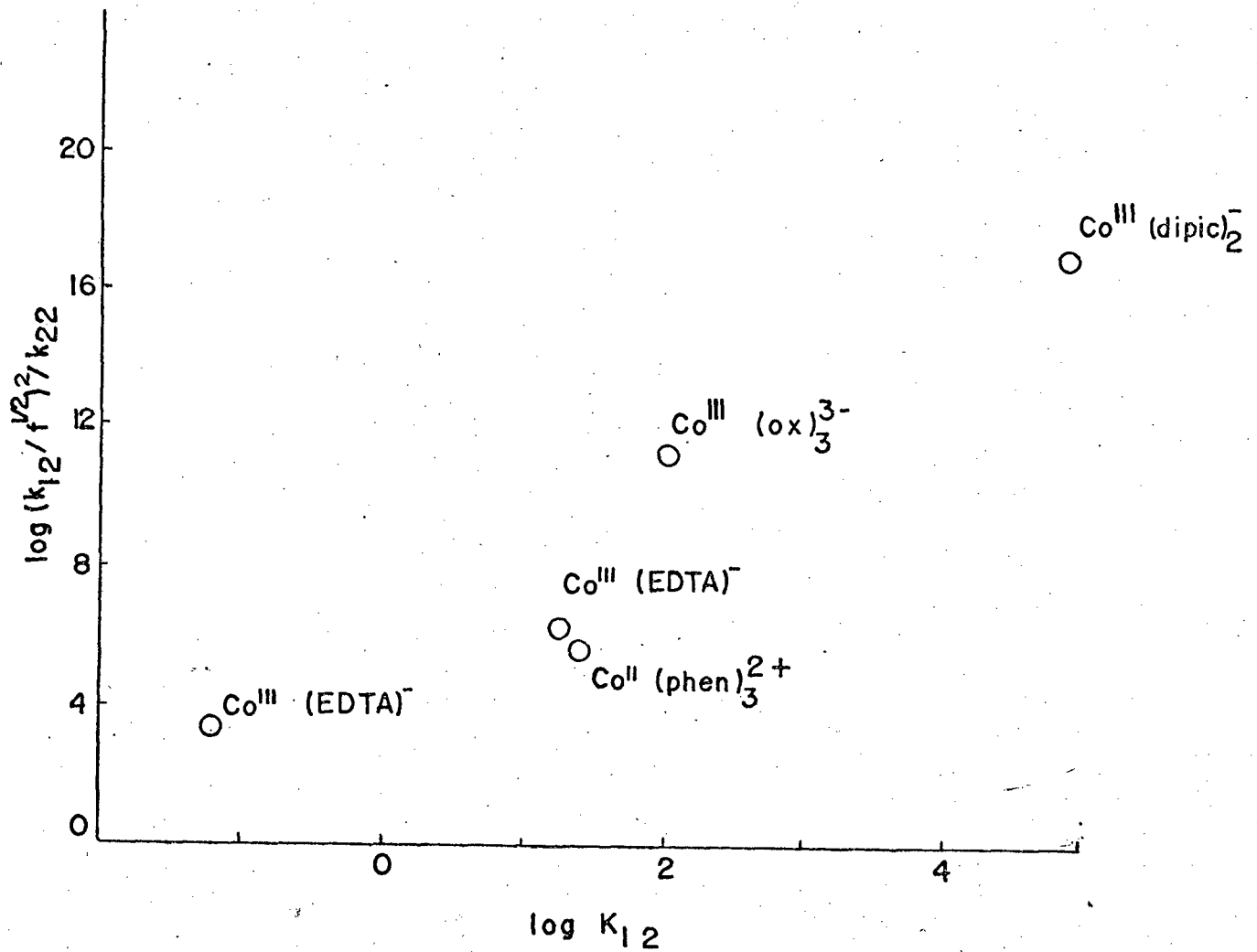


FIGURA 37 - Gráfico do $\log[(k_{12}/f^{1/2})^2/k_{22}]$ versus $\log K_{12}$ para a reação redox das espécies $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{+2/+}$; a 25°C ; $I = 0,1 \text{ M}$ de NaNO_3 .

4.8 - Correções Eletrostáticas para os valores de k_{11} .

A Teoria de Marcus descreve a velocidade de uma reação cruzada entre dois complexos, k_{12} atribuindo a força da reação e a velocidade de auto-troca, aos reagentes individuais, k_{11} e k_{22} ³⁸. Isso é convenientemente expresso em termos de energia livre, pelas equações 111 e 112.

$$\Delta G_{12}^{**} = 1/2 \cdot \Delta G_{11}^{**} + \Delta G_{22}^{**} + \Delta G_r^O (1 + \alpha^{**}) \quad (111)$$

$$\alpha^{**} = \Delta G_r^O / 4 (\Delta G_{11}^{**} + \Delta G_{22}^{**}) \quad (112)$$

onde ΔG^{**} representa uma energia livre de ativação corrigida eletrostaticamente e ΔG_r^O representa um termo independente de interações de energia livre corrigido eletrostaticamente. As correções eletrostáticas, envolvem a avaliação da função trabalho, usado na aproximação de reagentes carregados no meio reativo³⁹. As correções eletrostáticas tomam uma importância relevante quando a força iônica alcança o valor de 0,1 M e principalmente quando existe uma grande diferença em termos de carga, para as reações cruzadas, como $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$. As equações que sugerem são necessárias para estimar as correções eletrostáticas⁷

$$\Delta G_{12}^O = \Delta G_r^O + w_{12} - w_{21} \quad (113)$$

$$\Delta G_{11}^* = \Delta G_{11}^{**} + w_{11} \quad (114)$$

$$\Delta G_{22}^* = \Delta G_{22}^{**} + w_{22} \quad (115)$$

$$\Delta G_{12}^* = \Delta G_{12}^{**} + w_{12} \quad (116)$$

onde ΔG_{12}^0 é o termo de interações de energia livre para a reação cruzada, w_{12} e w_{21} são os trabalhos eletrostáticos usados para aproximar os reagentes e os produtos, respectivamente. As energias livres de ativação previstas são ΔG_{12}^* , ΔG_{11}^* e ΔG_{22}^* , enquanto que as energias independentes dos efeitos eletrostáticos são ΔG_{12}^{**} , ΔG_{11}^{**} e ΔG_{22}^{**} . Para calcular a energia livre, constantes de velocidade e o termo trabalho, as seguintes equações são usadas⁷:

$$\Delta G_{12}^* = 592,1 (29,45 - \ln k_{12}), \text{ cal mol}^{-1} \quad (117)$$

$$\Delta G_{12}^0 = -23,06 (\Delta E), \text{ kcal mol}^{-1} \quad (118)$$

$$k_{11} = 6,21 (10^{12}) \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{0,5921}\right), \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (119)$$

$$\bar{a} = \frac{1}{2} (d_1 \cdot d_2 \cdot d_3)^{1/3}, \text{ \AA} \quad (120)$$

$$\bar{r} = 2 \bar{a} \text{ ou } \bar{a}_1 + \bar{a}_2, \text{ \AA} \quad (121)$$

$$w_r = \frac{4,24 Z_1 Z_2}{\bar{r}(1+0,104)\bar{r}} \quad (122)$$

onde k_{11} é a constante de velocidade de auto-troca, \bar{a} é o raio do composto, d_1 , d_2 e d_3 são os diâmetros relacionados com os da molécula, \bar{r} é a distância entre os centros de dois reagentes num complexo ativado, e Z_1 e Z_2 são as cargas dos reagentes. A equação

123, dá a energia de ativação independente dos efeitos eletrostáticos (ΔG_{12}^{**}) e a equação 124 fornece a energia livre de ativação predita ΔG_{11}^*

$$\Delta G_{12}^{**} = (\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^* + \Delta G_{12}^O + w_{12} - w_{21} - w_{22})/2 \quad (123)$$

$$\Delta G_{11}^* = 2\Delta G_{12}^* - \Delta G_{22}^* - \Delta G_{12}^O - w_{21} - w_{12} + w_{11} + w_{22} \quad (124)$$

A equação 123 pode ser expressa também como segue

$$\Delta G_{12}^{**} = (\Delta G_{11}^{**} + \Delta G_{22}^{**} + \Delta G_r^O)/2 \quad (125)$$

A equação 111, é a combinação das equações 116, 123 e 125. Resolvendo a equação 111, em função do termo ΔG_{11}^{**} , obtem-se a expressão seguinte:

$$A(\Delta G_{11}^{**})^2 + B(\Delta G_{11}^{**}) + C = 0 \quad (126)$$

onde:

$$A = 4$$

$$B = 8\Delta G_{22}^{**} + 4\Delta G_r^O - 8\Delta G_{12}^{**} \quad (127)$$

$$C = 4\Delta G_{22}^{**}(\Delta G_{22}^{**} + \Delta G_r^O - 2\Delta G_{12}^{**}) + (\Delta G_r^O)^2 \quad (128)$$

O termo ΔG_{11}^* pode ser obtido pela equação 114 e k_{11} pela equação 119.

Efeitos de interações eletrostáticas sobre as constantes de velocidade de auto-troca para o par redox $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+/0}$ da reação cruzada entre os compostos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ estão na tabela 32. Estão também presentes na tabela 32, os raios dos pares redox dos respectivos reagentes, as constantes de velocidade de segunda ordem, k_{12} , constantes de velocidade de auto-troca, k_{22} e, todas as funções, trabalho e as energias livre corrigidas. Na tabela 33 constam os mesmos parâmetros da tabela 32, para a reação cruzada entre o par redox $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{2+/+}$ e os complexos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$.

A tabela 32, mostra os valores das constantes de velocidade de auto-troca (k_{11}) corrigidos para a espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}})^{+/0}$, a partir das reações com os complexos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$. Nota-se que esses valores de k_{11} corrigidos, comparados com os correspondentes da tabela 27, apresentam diferenças muito pequenas entre os mesmos. Com exceção de k_{11} para a reação entre o complexo de ferro e $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, o qual apresenta um valor de $8,38 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Os outros valores de k_{11} corrigidos apresentam-se quase homogêneos. Essa concordância entre as constantes de auto-troca da espécie de protonada $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}})^{+/0}$ é um indicativo de que para as espécies, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$, o mecanismo de reação de transferência de elétrons ocorra via esfera externa, a qual obedece a Teoria de Marcus, com um valor médio de k_{11} de $3,23 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A tabela 33 mostra os valores das constantes de velocidade de auto-troca k_{11} , corrigidas para a espécie $(\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{LH}})^{2+/+}$, a partir das reações com os complexos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, $\text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})^{2-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{phen})_3^{2+}$. Ao serem comparados os valores das constantes de auto-troca, k_{11} , corrigidos da tabe

la 33, com os seus correspondentes da tabela 28, nota-se diferenças entre os mesmos e se comparados esses valores entre si, dentro da própria tabela 33. Uma enorme discrepância é apresentada pela reação com o $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, enquanto que para as demais reações, diferenças menores são verificadas. Para o caso do $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ o valor de k_{11} é de $1,02 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ obtido através da equação de Marcus, eq.2, não considerando os efeitos eletrostáticos. Quando corrigido os efeitos eletrostáticos essa constante, k_{11} , adquire o valor de $1,30 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este forte desvio, pode ser atribuído ao alto valor das cargas das espécies $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{II}}(\text{OX})_3^{4-}$ e possivelmente pela influência da formação de um par iônico nessa reação cruzada.

Excluindo-se desta série, o valor da constante de velocidade de auto-troca de segunda ordem do $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, calculou-se um valor médio para as demais de $5,17 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A diferença observada entre k_{11} para a espécie de protonada, $3,23 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e k_{11} para a espécie monoprotonada, $5,17 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, pode ser atribuída ao efeito de protonação, que segundo Lappin e colaboradores³⁹, em trabalho realizado com complexos de Ni(III) bis(oxima-imina), no qual foram encontrados resultados semelhantes, as velocidades de auto troca de elétron podem se tornar mais lentas com o aumento da protonação. Laranjeira e Lappin⁷, para reações redox, realizadas com níquel(III)amino-imino-oxima, versus uma série de complexos de cobalto, um valor médio, determinaram k_{11} médio igual a $2,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. É um valor aproximadamente 1000 vezes menor que k_{11} , $3,23 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, determinado neste trabalho para as reações redox do ferro(II)amino-imino-oxima, também versus uma série de complexos de cobalto. Como o ligante é o mesmo para os dois metais, níquel e ferro, este maior valor de k_{11} para o complexo de ferro pode ser explicado em termos das respectivas estruturas eletrônicas. O par redox

$\text{Ni}^{\text{III/II}}_{\text{L}}$ é d^7 e d^8 baixo spin, possui elétrons nos dois níveis de energia t_{2g} e e_g , com uma elevada barreira de energia a ser vencida durante o processo de auto-troca eletrônica, enquanto que para redox $\text{Fe}^{\text{III/II}}_{\text{L}}$ é d^5 e d^6 , baixo spin, cujos elétrons estão todos no mesmo nível de energia, t_{2g} . Neste caso a barreira de energia e o processo reorganizacional são muito menores, facilitando a auto-troca de elétrons e aumentando a constante de velocidade k_{11} .

TABELA 32 - Efeitos de interações eletrostáticas sobre as constantes de velocidade para a reação de auto-troca de elétron para o par redox (Fe^{III/II})^{+/0} a 25°C e 0,1 M de NaNO₃.

	Co ^{III} (EDTA) ⁻	Co ^{III} (OX) ₃ ³⁻	Co ^{II} (phen) ₃ ²⁺	Co ^{II} (EDTA) ₂ ⁻
ΔE, V	0,26	0,45	-0,25	-0,26
k ₁₂ , M ⁻¹ s ⁻¹	1,27 x 10 ²	1,02 x 10 ⁴	1,11 x 10 ²	9,0 x 10 ⁻³
k ₂₂ , M ⁻¹ s ⁻¹	3,5 x 10 ⁻⁷ (a)	2,8 x 10 ⁻⁷ (a)	40(a)	3,5 x 10 ⁻⁷ (a)
\bar{a} , Å	5(a)	4,5(b)	7(a)	5(a)
W ₁₂ , kcal mol ⁻¹	0	0	0,28	-0,36
W ₂₁ , kcal mol ⁻¹	-0,36	-0,77	0	0
W ₂₂ , kcal mol ⁻¹	0,42	2,92	0,83	0,42
W ₁₁ , kcal mol ⁻¹	0	0	0	0
ΔG ₁₂ [*] , kcal mol ⁻¹	14,57	11,97	14,65	20,59
ΔG ₂₂ [*] , kcal mol ⁻¹	26,24	26,37	15,25	26,24
ΔG ₁₂ ⁰ , kcal mol ⁻¹	-6,0	-10,38	5,77	6,0
ΔG ₁ ⁰ , kcal mol ⁻¹	-6,30	-11,15	5,48	6,36
ΔG ₁₁ [*] , kcal mol ⁻¹	9,68	10,73	8,51	9,0
k ₁₁ corr. M ⁻¹ s ⁻¹	8,76 x 10 ⁵	8,38 x 10 ⁴	3,73 x 10 ⁶	2,54 x 10 ⁶

TABELA 33 - Efeitos das interações eletrostáticas sobre as constantes de velocidade para a reação de auto troca de elétron para o par redox (Fe^{III/II}(H)₂^{+/+} a 25°C e 0,1 M de NaNO₃.

	Co ^{III} (EDTA) ⁻	Co ^{III} (OX) ₃ ³⁻	Co ^{III} (dipic) ₂ ⁻	Co ^{II} (EDTA) ²⁻	Co ^{II} (phen) ₃ ²⁺
E, V	-0,07	0,12	0,29	0,07	0,08
k ₁₂ , M ⁻¹ s ⁻¹	2,22 x 10 ⁻²	1,65 x 10 ²	3,2 x 10 ⁴	0,639	4,35 x 10 ³
k ₂₂ , M ⁻¹ s ⁻¹	3,5 x 10 ⁻⁷ (a)	2,8 x 10 ⁻⁷ (a)	3,0 x 10 ⁻⁸ (c)	3,5 x 10 ⁻⁷ (a)	40 (a)
\bar{a} , Å	5 (a)	4,5 (b)	7 (c)	5 (a)	7 (a)
W ₁₂ , kcal mol ⁻¹	-0,18	-0,58	-0,14	-0,72	0,55
W ₂₁ , kcal mol ⁻¹	-0,72	-1,54	-0,55	-0,18	0,42
W ₁₁ , kcal mol ⁻¹	0,42	0,31	0,31	0,94	0,31
W ₂₂ , kcal mol ⁻¹	0,31	2,92	0,12	0,42	0,74
ΔG_{12}^* , kcal mol ⁻¹	19,69	14,41	11,30	17,70	12,48
ΔG_{22}^* , kcal mol ⁻¹	26,24	26,37	27,69	26,24	15,25
ΔG_{12}^O , kcal mol ⁻¹	1,61	-2,77	-6,69	-1,61	-1,84
ΔG_I^O , kcal mol ⁻¹	1,09	-3,73	-7,1	0,54	-1,97
ΔG_{11}^* , kcal mol ⁻¹	13,13	10,47	2,29	10,97	11,59
k ₁₁ corr, M ⁻¹ s ⁻¹	1,46 x 10 ³	1,30 x 10 ⁵	1,30 x 10 ¹¹	5,56 x 10 ⁴	1,97 x 10 ⁴

a referência 7

b referência 34

c referência 33

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Nos estudos efetuados no presente trabalho, para procurar estabelecer o comportamento cinético, bem como o provável mecanismo de reação, entre o complexo Ferro(III/II)amino-imino-oxima e os reagentes: etilenodiaminotetraacetato(III/II) ; tris(oxalato)cobaltato(III) e o bis(dipicolinato)cobaltato(III) , concluímos o seguinte:

1) O complexo de ferro (Fe L) apresenta excelentes características, tanto de redutor como de oxidante , suportando pH's extremos, pH de 1-9,5.

2) Foi confirmada a forte dependência de pH apresentada pelo composto bem como um primeiro $pK_a \approx 4,97$ e um segundo $pK_a \approx 7,83$.

3) As reações da espécie deprotonada, $(Fe^{III/II}L)^{+0}$, obedecem a Teoria de Marcus, cuja constante de velocidade de auto-troca, k_{11} , possui um valor médio de $3,23 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$, excluindo-se o valor da constante de auto-troca determinada pela reação cruzada com o $Co^{III}(OX)_3^{3-}$. As reações com a espécie monoprotonada , corrigidos os efeitos eletrostáticos, aparentemente também obedece a Teoria de Marcus para as reações de esfera externa , porém ainda carece de mais dados para se chegar a uma conclusão mais apurada para este espécie.

A concordância nas razões das constantes de velocidade de segunda-ordem calculadas e medidas experimentalmente para as reações cruzadas entre a espécie diprotonada $Fe^{II}LH_2^{2+}$ e os com

plexos $\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})^-$, $\text{Co}^{\text{III}}(\text{OX})_3^{3-}$ e $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipic})_2^-$, sugerem que um mecanismo de esfera-externa é dominante para as reações com aquela espécie.

4) A etapa determinante da reação ocorre com a transferência de elétron.

5) Para o sistema de reação entre o complexo ferro-amino-imino-oxima e o complexo de cobalto EDTA foram determinados as constantes de equilíbrio, cinético tanto da espécie deprotonada como da espécie monoprotonada do complexo de ferro, $K_{(\text{deprot})} = 1,41 \times 10^4$ e $K_{(\text{monoprot})} = 28,78$.

6) Foi determinada a constante de formação do par iônico $K_{\text{pi}} = 22,77 \text{ M}^{-1}$ para a reação entre o complexo de ferro-amino-imino-oxima e o tris(oxalato)cobaltato(III).

7) Foi também confirmado o potencial para a espécie $\text{Fe}^{\text{III}/\text{II}}_{\text{LH}} = 0,47 \text{ V}$.

BIBLIOGRAFIA

1. DEVOLUT, D., Quantum Mechanical Tunnelling in Biological Systems; 1 3,4, (1980) pp. 387-564.
2. BASOLO, F. & PEARSON, R.G., Mechanisms of Inorganic Reactions a Study of Metal Complex in Solution. New York, Wiley & Sons, 1967.
3. LEWIS, N.A., Potential Energy Diagrams - A Conceptual Tool in the Study of Electron Transfer Reactions; Journal Chemical Education; vol. 57, nº 7, (1980), 478-83.
4. WEAVER, M.J. and YEE, E.L. Activation Parameters for Homogeneous Outer-sphere Electron-transfer Reactions. Comparisons between self-exchange and cross reactions using Marcus' Theory., Inorg. Chem., 1980, 19, 1936-45.
5. WILKINS, R.G. "The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes" (1974).
6. NEVES, A.; HERRMANN, W., and WIEGHARDT, K. Intramolecular electron-transfer reactions in bridged polynuclear $Ru^{II}-Co^{III}$ complexes containing a (-carboxylato)bis(-hydroxo)bis (amina)cobalt(III) and a $Ru^{II}(NH_3)_5$ structural unit. J.Am. Chem.Soc., vol. 106, nº 19, (1984) 5532-37.
7. LARANJEIRA, M.C.M. and LAPPIN, A.G. "Redox reaction of nickel and iron-oxima complexas, thesis submitted to the University of Glasgow for the degree of Doctor of Ohilosophy, January 1983.
8. MARCUS, R.A. "Chemical and eletrochemical electron transfer theory. Ann. Rev. Phys. Chem., 15: (1964) 155-96.

9. NEVES, A.; HERRMANN, W. & WIEGHARDT, K. "Adiabatic intramolecular electron-transfer in pyrazine-2,6-dicarboxylato-bridged complexes of cobalt(III)-ruthenium(II) and of cobalt(III)-iron(II): comparison of inner-sphere v.s. outer-sphere activated-complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, 23, 3435, 1984.
10. BEITZ, J.V.; MILLER, J.R.; COHEN, H.; WIEGHARDT, K. and MEYERSTEIN, D. Activation energies for an intramolecular electron transfer reaction. *Inorg. Chem.*, 198 , 966-68.
11. TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes - A retrospective viene (nobel lecture); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984), 329-39.
12. BROWN, G.M. and SUTIN, N. A comparison of the rates of electron exchange reactions of amine complexes of ruthenium(II) and (III) with the predictions of adiabatic, outer-sphere electron transfer models, *JACS*,/101:4/February 14, 1979 , 883-92.
13. BALZANI, V.; BOLLETTA, F.; GANDOLFI, M.T. and MAESTRI, M. "Bimolecular electron transfer reactions of the excited states of transition metal complexes". (Book) *Top. Curr. Chem.*, 75, 1, (1978).
14. OLIVEIRA, N.S.W.; LARANJEIRA, M.C.M. Estudo cinético da oxidação da cisteína através de complexos de Fe(III)- α -diiminos, Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciências, julho , 1985.

15. MOHANTY, J.G.; SINGH, P.R. and CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species. I. MN_6 coordination octahedra generated from hexadentate oxime ligands. *Inorg. Chem.*, vol. 14, nº 9, (1975).
16. SINGH, A.N.; SINGH, P.R.; MOHANTY, J.G. and CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species. 3.¹ Characterization and cyclic voltametry of new NiN_6 species based on tridentate ligands. *Inorg. Chem.*, vol. 16, nº 10, (1977), 2597-2601.
17. MOHANTY, J.G. and CHAKRAVORTY, A. Coupled electron-and proton-transfer equilibria in some iron-oxime and related systems. *Inorg. Chem.*, vol. 16, nº 6, (1977), 1561-63.
18. LARANJEIRA, M.C.M. & LAPPIN, A.G. Reação de transferência de elétrons entre o complexo de ferro(III)-oxima-imino-amina e ácido ascórbico. 37ª Reunião Anual da SBPC, 29-D., 2.2, 10a, 17 de julho de 1985, Belo Horizonte, M.G., (Brasil).
19. HUHEEY, J. E. Química Inorgânica - Princípios de Estrutura y reatividade; segunda edición, capítulo 12.9, (1981).
20. RADLOWSKI, A. CECILIA and GOULD, EDWIN S. Electron transfer. 41. Rate enhancement by ligands in which conjugation is interrupted. *Inorg. Chem.*, vol. 18, nº 5, (1979), 1289-94.
21. HUCK, H. - MICHAEL and WIEGHARDT, K. Outer-sphere electron-transfer reactions of binuclear complexes of cobalt(III): assessment of an inductive effect on the rates. A linear relationship between the selectivity of redox reactions and the reduction potentials of the reductants. *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 3688-95.

22. SHIMI, I.A.W. and HIGGINSON, W.C.E. Kinetics of formation of ethylenediaminetetra-acetatecobalt(III) from the corresponding monoquo and monohydroxo-complexes in aqueous solutions. *J. Chem. Soc.*, (1958), 260-63.
23. PIDCOCK, A. and HIGGINSON, W.C.E. Kinetics studies of oxidation-reduction of cobalt-ethylenediaminetetra-acetic acid complexes. Part. I. The reduction of chloro-(ethylenediamine-triacetateacetic acid)cobalt(III) and its conjugate base by ferrous ion. *J. Chem. Soc.*, (1963), 2798-2801.
24. ROWAN, N.S.; HOFFMAN, N.Z. and MILBURN, R.M. Intermediates in the photochemistry of tris(oxalato)cobalt(III) iron in aqueous solution. Free and coordinated radicals. *J. Amer. Chem. Soc.*, /96:19/september 18, 1974, 6060-67.
25. FAT, L.H. and HIGGINSON, W.C.E. Some observations concerning trioxalatecobaltate(III). *J. Chem. Soc. (A)*, 1967, 298-301.
26. PORTER, G.B.; DOERING, J.G.W. and KARANKA, S. Photolysis of transition metal oxalato complex ions. *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 4027-29 (1962).
27. DEMAS, J.N. and ADAMSON, A.W. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) sensitized reactions of some oxalato complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, /95:16/august 8, 1973, 5159-68.
28. YANDELL, J.K. & WILLIAMS, H.N. Ruthenium and iron complexes of dipicolinic acid: synthesis, solutions properties and kinetics of electron transfer reactions with ascorbate ions. *Aust. J. Chem.*, 36: 2377, 1983.
29. ABLOV, A.V.; BELICHUK, N.I. and KAFTANAT, V.N. Coordination compounds of cobalt(III) with the schiff's base formed by diacetylmonoxime with triethylenetetramine. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 17, 392-94 (1972).

30. MOELLER, T. Bario(ethylenediaminetetraacetato)-cobaltate(II) 4-hydrate. Inorganic Synthesis. New York. McGraw-Hill, 1939, vol. 2, pp. 186.
31. MOELLER, T. Potassium trioxalato cobaltato. Inorg. Synthesis. New York. McGraw-Hill, 1939, vol. 1, pp. 37.
32. MAUK, A.G.; COYLE, C.L.; BORDIGNON, E. & GRAY, H.B. Bis(dipicolinate) complexes of cobalt(III) and iron(II) as new probes of metalloprotein. Electron-transfer reactivity. Analysis involving cytochrome C and cytochrome C₅₅₁. J. Am. Chem. Soc., 101(17) 5054, 1979.
33. STADLER, C. & NEVES, A. Uma correlação linear de energia livre para reações entre complexos de pentacianoferratos(II) e cobaltatos(III). Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de "Mestre em Ciências" julho, 1986.
34. HOLWERDA, R.A.; KNAFF, D.B.; GRAY, H.B.; CLEMMER, J.D.; CROWLEY, R.; SMITH, J.M. and MUK, A.G. Comparison of the electron transfer reactivities of tris(oxalato)cobaltate(III) ($\text{Co}(\text{OX})_3^{3-}$ and tris(1,10-phenanthroline)cobalt(III) ($\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$) with metalloproteins. J. Am. Chem. Soc., 1980, 102(3) 1142-6.
35. EWALL, R.X. and HUCHITAL, D.H. Inorg. Chem., 1975, 14, 494.
36. NEVES, A.; HERRMANN, W.; WIEGHARDT, K. Adiabatic intramolecular electron transfer in pyrazine 2,6-dicarboxilato-bridged complexes of cobalt(III)-ruthenium(II) and of cobalt(III)-iron(II): comparison of inner-sphere versus outer-sphere activated complexes. Inorg. Chem., 23: 3435, 1984.

37. CHOU, M.; CREUTZ, C. and SUTIN, N. Rate constants and activation parameters for outer-sphere electron-transfer reactions and comparison with the predictions of Marcus Theory. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5615-23.
38. MARCUS, R.A. *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 853.
39. LAPPIN, A.G., MARTONE, D.P. and OSVATH, P. Disproportionation of nickel(III) bis(oxime imine) complexes. *Inorg. Chem.*, 24: 4187-91, 1985.