

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

"UMA CORRELAÇÃO LINEAR DE ENERGIA LIVRE
PARA REAÇÕES ENTRE COMPLEXOS DE PENTACIA
NOFERRATOS (II) E COBALTATOS (III)".

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

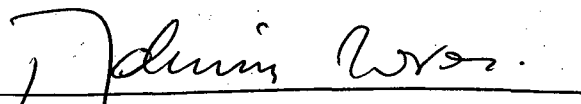
CARLOS CEZAR STADLER

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JULHO - 1986

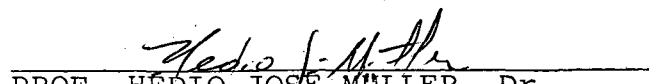
UMA CORRELAÇÃO LINEAR DE ENERGIA LIVRE
PARA REAÇÕES ENTRE COMPLEXOS DE PENTACIA
NOFERRATOS (II) E COBALTATOS (III).

CARLOS CEZAR STADLER

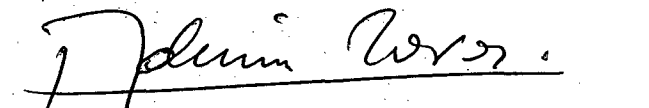
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA
BANCA EXAMINADORA.



PROF. ADEMIR NEVES, Dr.
ORIENTADOR


PROF. HÉDIO JOSE MÜLLER, Dr.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:


PROF. ADEMIR NEVES, Dr.
PROF. MAURO C.M. LARANJEIRA, Dr.
PROF. CESAR VITÓRIO FRANCO, Dr.

À Iara

E aos nossos filhos

Carlos Cezar, Luiz Guilherme e

Paulo Henrique.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pela segura, eficiente orientação e amizade permanentemente demonstrados e tornando possível a concretização do nosso trabalho.
- Aos Profs. Drs. Mauro C.M. Laranjeira e Cesar Vitório Franco, pelo apoio e colaboração durante a realização e discussão deste trabalho.
- Aos Drs. professores e aos colegas, pelo apoio cultural e moral a nós prestados.
- Aos amigos Jesuan e Paulo pela contribuição recebida.
- Ao Prof. Wolfgang João Meyer da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo incentivo recebido.
- 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.
- Ao Dr. Karl Wiegardt, da Universidade de Bochum (Alemanha) e ao Dr. Henrique E. Toma da Universidade de São Paulo, pela doação dos reagentes pirazina 2,6 dicarboxílico e pirazina.
- Aos amigos Noel e Obdúlio pelo companherismo demonstrado.
- À Universidade Estadual de Ponta Grossa e à CAPES, pelo apoio financeiro proporcionado.
- À UFSC, pela cordial acolhida.
- Aos meus pais e irmãs pelo apoio e incentivo recebido.

INDICE GERAL

	PAG.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1 - Objetivo.....	1
1.2 - Reações com transferência de elétrons.....	2
1.2.1 - Mecanismo de esfera externa.....	2
1.2.3 - Mecanismo de esfera interna.....	9
1.3 - Mecanismos adiabáticos e não adiabáticos em transferên cia de elétrons.....	11
1.4 - A teoria de Marcus-Hush para reações de esfera externa.	13
1.5 - Química dos complexos de pentacianoferratos.....	18
1.6 - Química dos complexos de cobalto.....	18
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Instrumentação.....	23
2.2 - Materiais.....	23
2.3 - Sínteses.....	24
2.3.1 - Síntese do aminopentacianoferrato(II) de sódio .	24
2.3.2 - Síntese dos complexos $(NC)_5Fe(II)L^{n-}$	25
2.3.3 - Síntese do complexo de bis(dipicolinato) cobal tato(III) de amônio.....	25
2.3.4 - Síntese do complexo de tris(oxalato) cobalta - to(III) de potássio.....	30
2.3.5 - Síntese do complexos de etilenodiaminotetraace tato cobaltato(III).....	33
2.4 - Obtenção e tratamento dos dados cinéticos.....	36
2.5 - Determinação dos parâmetros de ativação.....	36
2.6 - Estequiometria.....	38
2.7 - Identificação dos produtos.....	38

CAPÍTULO III - RESULTADOS

3.1 - Cinética dos complexos do tipo $(NC)_5FeL^{n-}$ através de $Co(dipic)_2^-$	40
3.1.1 - Determinação dos parâmetros de ativação a oxidação dos complexos do tipo $(NC)_5FeL^{n-}$ através de $Co(dipic)_2^-$	59
3.1.2 - Dependência de H^+ para a reação entre $(NC)_5Fe$ -piraz-2,6 ⁵⁻ e $Co(dipic)_2^-$	74
3.2 - Cinética da redução dos complexos $Co(EDTA)^-$, $Co(Ox)_3^-$ e $Co(dipic)_2^-$ através do $(NC)_5FeTh^{3-}$	76
3.3 - Espectros de absorção e produtos das reações	85
 CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO	 89
 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	 104
 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS	 106

INDICE DE FIGURAS

	PAG.
FIGURA 1 - Gráfico da constante de velocidade observada versus a concentração do oxidante para reações de "Esfera - Externa".....	8
FIGURA 2 - Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes e produtos de uma reação de auto troca.	12
FIGURA 3 - Diagrama modificado de Tanabe - Sugano para configurações de alto spin e baixo spin, para complexos de Co(III).....	22
FIGURA 4 - Espectro de absorção dos complexos de pentaciano ferrato(II).....	26
FIGURA 5 - Espectro de absorção para o complexo de bis(dipicolinato) cobaltato(III).....	28
FIGURA 6 - Espectro infra-vermelho do complexo bis(dipicolinato) cobaltato(III).....	29
FIGURA 7 - Espectro de absorção do complexo tris(oxalato)cobaltato(III).....	31
FIGURA 8 - Espectro infravermelho do complexo de tris(oxalato) cobaltato(III).....	32
FIGURA 9 - Espectro infravermelho do complexo de etilenodiamino tetraacetato cobaltato(III).....	34
FIGURA 10 - Espectro de absorção do complexo Co(EDTA) ⁻	35
FIGURA 11 - Constante de velocidade observada de pseudo-primeira ordem versus a concentração de bis(dipicolinato)cobaltato(III) a 25°C para as reações do (NC) ₅ Fe-2,6 H ⁴⁻ e (NC) ₅ Fe-2,6 ⁵⁻	48

- FIGURA 12 - Constantes de velocidade observada de pseudo-primeira ordem versus a concentração de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ a 25°C , para a reação com o complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$ 50
- FIGURA 13 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$, a 25°C para as reações com os complexos $(\text{NC})_5\text{Fe-py}^{3-}$ e $(\text{NC})_5\text{Fe-4-pic}^{4-}$ 53
- FIGURA 14 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ a 25°C , para a reação com o complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-pz}^{3-}$ 55
- FIGURA 15 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ a 25°C , para a reação com o complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ 57
- FIGURA 16 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$ 61
- FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura para a oxidação do complexos $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}^{4-}$ 63
- FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}^{5-}$ 65
- FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-pz}^{3-}$ 67

- FIGURA 20 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-py}^{3-}$ 69
- FIGURA 21 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-4-pic}^{4-}$ 71
- FIGURA 22 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$, em função da temperatura..... 73
- FIGURA 23 - Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem versus concentração do $\text{Co}(\text{EDTA})^-$, à 25°C , para a reação com o complexo de $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ 78
- FIGURA 24 - Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem versus a concentração do $\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$, à 25°C , para a reação com o complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ 80
- FIGURA 25 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}$ pelo $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ 82
- FIGURA 26 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura para a oxidação do complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ pelo $\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$ 84
- FIGURA 27 - Espectro de absorção para os complexos de $(\text{NC})_5\text{Fe-L}^{n-}$ 86
- FIGURA 28 - Espectro de absorção para o complexo de $\text{Co}(\text{dipic})_2^{2-}$ 88

FIGURA 29 - Correlação linear da variação da energia livre de ativação versus a variação da energia livre padrão, segundo Marcus, para a oxidação dos complexos de $(NC)_5Fe L^{n-}$ pelo $Co(dipic)_2^-$ 96

INDICE DE TABELAS

	PAG.
TABELA I - Constantes de velocidade de segunda ordem para reações conhecidas de esfera externa.....	4
TABELA II - Comprimento de onda máximo e coeficiente de absorvidade para os complexos de Fe(II) e Co(III).....	37
TABELA III - Estequiometria para a reação de oxidação dos complexos $(NC)_5FeL^{n-}$ pelo complexo de $Co(dipic)_2^-$	43
TABELA IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe$ -piraz 2,6 $^{5-}$ em $NaClO_4$ 0,1M a $25^{\circ}C$, e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$, $I = 0,1 M$	46
TABELA V - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe$ -piraz 2,6 H^{4-} em pH 3,0, tampão acetato, a $25^{\circ}C$, $I = 0,1 M$ de $NaClO_4$ e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$	47
TABELA VI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe$ -piraz 2,6 H_2^{3-} em $HClO_4$ 0,1 M, $25^{\circ}C$ a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$ $I = 0,1 M$	49
TABELA VII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe$ -py $^{3-}$ em $NaClO_4$, 0,1 M, $25^{\circ}C$ e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$ $I=0,1M$..	51

TABELA	VIII	- Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe-4-pic^{4-}$ em $NaClO_4$, 0,1 M, à 25°C, I = 0,1 M e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$	52
TABELA	IX	- Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe-pz^3$ em $NaClO_4$ 0,1 M a 25°C. I=0,1 M e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$..	54
TABELA	X	- Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação de $(NC)_5Fe-Th$ em $NaClO_4$, 0,1M a 25°C, I = 0,1 M e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$..	56
TABELA	XI	- Constantes de velocidade de segunda ordem, para os complexos de $(NC)_5Fe L^{n-}$ (I - VII), obtidos a partir das constantes de velocidade observadas.....	58
TABELA	XII	- Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo de $(NC)_5Fe-piraz-2,6H_2^{3-}$ com $Co(III)(dipic)_2^- = 1,10^{-3}M$ em $HClO_4$ 0,1 M.....	60
TABELA	XIII	- Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-piraz-2,6H^{4-}$ em pH 3,0, I = 0,1 M de $NaClO_4$ com $Co(dipic)_2^-$..	62
TABELA	XIV	- Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-pirz-2,6^{5-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M, com $Co(dipic)_2^-$	64

TABELA	XV - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexos $(NC)_5Fe-pz^{3-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^-$	66
TABELA	XVI - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-py^{3-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^-$	68
TABELA	XVII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-4-pic^{4-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^-$	70
TABELA	XVIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^-$	72
TABELA	XIX - Constantes de velocidade de segunda ordem para os complexos de $(NC)_5Fe-piraz-2,6^{5-}$, em função do pH, a $25^\circ C$ e $I = 0,1 M$	75
TABELA	XX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M a $25^\circ C$ $I=0,1 M$ e a diferentes concentrações de $Co(EDTA)^-$	77
TABELA	XXI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M a $25^\circ C$, $I = 0,1M$ e a diferentes concentrações de $Co(Ox)_3^{3-}$	79
TABELA	XXII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(EDTA)^- = 1,7 \cdot 10^{-3} M$	81
TABELA	XXIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ com $Co(Ox)_3^{3-} = 5 \cdot 10^{-4} M$,.....	83

TABELA	XXIV	- Parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a reação entre os complexos $(\text{NC})_5\text{Fe-L}^{n-}$	90
TABELA	XXV	- Potenciais redox para as espécies Fe(II) e Co(III)	91
TABELA	XXVI	- Razão das constantes de velocidades calculadas e medidas para a oxidação dos complexos (I - III) através do $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ I = 0,1 M $\text{HClO}_4/\text{NaClO}_4$, a 25°C	93
TABELA	XXVII	- Relação entre a energia livre padrão e a energia livre de ativação para a oxidação dos complexos de $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-})$ pelo $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$..	95
TABELA	XXVIII	- Razão das constantes de velocidade calculadas e medidas para a oxidação dos complexos $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ (VII), $(\text{NC})_5\text{Fe-py}^{3-}$ (V) $(\text{NC})_5\text{Fe-pz}^{3-}$ e $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6H}_2^{3-}$ (I) pelo $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ a 25°C e I = 0,1 M $\text{NaClO}_4/\text{HClO}_4$..	100

RESUMO

A cinética da redução dos íons cobaltatos (III) L_1^{n-} , (L_1 = ácido dipicolínico (dipic), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido oxálico (Ox)) foi estudada em solução aquosa $I = 0,1$ M de $NaClO_4$, utilizando-se $(NC)_5Fe(II)L_2^{n-}$, (L_2 = piridina (py) 4-picolina (4-pic), pirazina (pz), ácido-2,6 pirazino dicarboxílico (pyraz-2,6- H_2) e tiouréia (Th), como redutores. Todas as reações exibem comportamento de segunda ordem com as seguintes constantes de velocidade específicas a $25^\circ C$ ($k, M^{-1} \cdot s^{-1}$): 212,5 (py), 78 (4-pic), 11 (pz), 9,2 (pyraz-2,6), 3,6 (pyraz-2,6-H), 0,68 (pyraz-2,6- H_2), 1100 (Th). Para os redutores pentacionoferatos com os ligantes pyraz-2,6, pyraz-2,6-H e pyraz-2,6- H_2 a reação é dependente de H^+ demonstrando que essas espécies possuem diferentes forças redutivas (Inor. Che., 1984, 23, 3435). Um gráfico de ΔG^\ddagger , energia livre de ativação, versus ΔG° fornece uma relação linear com gradiente de 0,54 para essas reações confirmando a previsão da Teoria de Marcus $\Delta G^\ddagger \approx 0,5 \Delta G^\circ$, para reações de esfera externa.

ABSTRACT

The kinetic of reduction of cobaltate(III) L^{n-} ions (L_1 = dipicolinic acid (dipic), ethilenediaminetetraacetic acid (EDTA) and oxalic acid (Ox) was studied in aqueous solution $I = 0,1$ M of $NaClO_4$, using $(NC)_5Fe(II)L_2^{n-}$, L_2 = pyridine (py), 4-picolinic acid, pyrazine (pz), 2,6-pyrazinedicarboxilica acid (pyraz-2,6 H_2) and thiourea (Th), as reductores. All the reactions show behavior of second order with the follwing specific rate constants at 25°C (k, M^{-1}, s^{-1}): 212,5 (py), 78 (4-pic, 11 (pz) 9,2 (pyraz-2,6), 3,6 (pyraz 2,6 H), 0,68 (pyraz-2,6 H_2) and 1100 (Th). For the pentacyanoferrate(II) reductores with pyraz 2,6, pyraz 2,6 H and pyraz 2,6 H_2 ligands, the reactions are dependents on H^+ showing that these species have diferent reductive forces (Inorg. Chem., 1984, 23, 3435). One grafic ΔG^* , free energy of activation, versus ΔG^0 gives us one linear relation with gradient of 0,54 for these reactions confirmig the prevision of Marcus theory $\Delta G \cong 0,5 \Delta G^0$, for outer sphere reactions.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

Reações com transferência de elétrons são de fundamental importância para todas as áreas de química e para a biologia. Essas reações constituem um processo redox elementar que inclui os sistemas químicos e eletroquímico¹.

Nos últimos trinta anos as reações redox de complexos de metais de transição, os quais ocorrem em solução aquosa tem sido investigados extensivamente nas suas propriedades cinéticas e termodinâmicas. Essas investigações experimentais tem estimulado estudos teóricos, propiciando o esclarecimento dos mecanismos de tais reações.

A maioria das reações redox para as quais foram desenvolvidas as teorias de Marcus e Hush, envolve reagente inorgânicos. Investigações detalhadas tem sido feitas, particularmente em reações homogêneas, inicialmente com técnicas cinéticas e com traçadores isotrópicos.

A teoria de Marcus tem sido empregada para elucidar os fatores que governam a velocidade de transferência de elétrons nas reações entre complexos inorgânicos e metaloproteínas².

Este trabalho tem por objetivo o estudo cinético de reações redox envolvendo complexos de cobalto(III) (sistemas oxidantes) e complexos de ferro(II) (sistemas redutores) procurando-se estabelecer os mecanismos prováveis apoiado na Teoria de Marcus¹, uma relação linear de energia livre.

1.2 Reações com Transferência de Elétrons

A velocidade da reação de transferência de elétrons entre complexos de metais de transição em solução está relacionada com a possibilidade de acesso e com existência de uma barreira devido a uma elevada energia de ativação. A transferência de elétrons só ocorre quando os reagentes estão em contato, neste caso o orbital doador do agente redutor interage com o orbital receptor do agente oxidante³. Esse processo pode ocorrer via mecanismo de esfera interna e externa.

1.2.1 Mecanismo de Esfera Externa

É também conhecido como transferência de elétron ou rota do elétron túnel, mas talvez esses termos são postulados desnecessariamente⁴.

O critério essencial para o mecanismo de transferência de elétron de esfera externa é que a esfera interna de ambos os reagentes sejam preservados intactos no estado de transição. Indubitavelmente alguma distorção da esfera interna pode ocorrer, desde que a distância metal ligante, certamente, são afetadas pela troca de valência, mas não é formada ou quebrada qualquer ligação entre os ligantes e os íons metálicos. Essa definição provém de um número de testes que se pode aplicar para qualquer reação específica para verificar quando esse mecanismo é ou não possível.

O critério mais evidente é aquele que provém da observação dos produtos da reação; onde não se observa a trans

ferência de ligantes entre os reagentes.

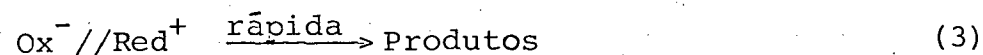
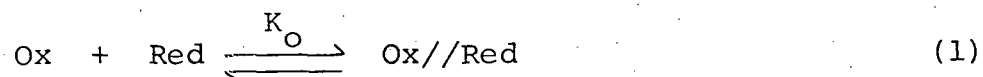
O segundo critério, é aquele onde a reação cinética deve ser aplicado. "A velocidade no processo de transferência de elétron pode ter qualquer magnitude, mas, ela deve ser mais rápida que qualquer velocidade de substituição dos ligantes de outros oxidantes ou redutores"⁴.

A energia de ativação desse tipo de reação será muito menor do que aquela antecipada para o mecanismo envolvendo quebra de ligação entre o metal e o ligante.

A lei cinética da reação também dá um teste, isto é, deve mostrar que o estado de transição tem a mesma composição que a soma das moléculas reagentes, desta forma excluindo rotas nas quais o ligante é perdido num pré equilíbrio.

Alguns exemplos de reação conhecidas de esfera externas são apresentados na tabela 1.

Sem entrar em maiores detalhes, é conveniente considerar as várias etapas que podem ocorrer na reação.



A primeira etapa é a aproximação dos íons reagentes, formação do complexo precursor, (equação 1). Isto poderá ser auxiliado ou dificultado por forças eletrostáticas, e esses efeitos

TABELA 1 - Constantes de velocidade de segunda ordem para reações conhecidas de esfera externa.

	$k \text{ mol}^{-1} \text{ seg}^{-1}$	Ref.
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{IrCl}_6^{3-}$	$2,3 \cdot 10^5$	6
$\text{IrCl}_6^{2-} + \text{Os}(\text{dipy})_3^{2+}$	$> 10^8$	7
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	ca 20	8
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$< 10^{-8}$	9,10
$\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$	$3,7 \cdot 10^4$	11
$\text{MnO}_4^- + \text{MnO}_4^{2-}$	710	12
$\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{Fe}(\text{phen})_3^+$	$> 3 \cdot 10^7$	13

tos podem ser facilmente calculados. Qualitativamente reações entre íons de cargas opostas devem ser favorecidas.

Antes da transferência do elétron ocorrer, duas condições às quais derivam do princípio de Franck Condon devem ser satisfeitas⁵. A primeira é que a transferência do elétron não pode alterar a energia do sistema, e a segunda restrição diz respeito ao spin e momento angular que não podem mudar.

A segunda etapa do mecanismo é a transferência do elétron, formação do complexo sucessor (equação 2). Se os complexos reagentes estão suficientemente próximos e com simetria apropriada, assim que houver alguma interação entre os orbitais ocorre a transferência do elétron, e então a reação é descrita como fracamente "adiabática" e a probabilidade de transferência de elétron é unitária. Se a interação é mais difícil (devido a falta de orbital envolvente) a transferência de elétron torna-se improvável e a reação é descrita como "não adiabática".

A terceira etapa da reação é a rápida dissociação pelo complexo sucessor à produtos.

A sequência das equações 1 a 3 conduz à seguinte lei da velocidade (equação 4)

$$-\frac{d[\text{Ox}]}{dt} = \frac{k_{\text{et}} K_{\text{O}} [\text{Ox}] [\text{Red}]}{1 + K_{\text{O}} [\text{Ox}]} \quad (4)$$

Onde:

K_{O} = Constante de equilíbrio

k_{et} = Constante de velocidade de transferência do elétron

Ox = Oxidante

Red = Redutor

Da equação 4 nós podemos considerar os dois casos limites: quando os íons reagentes possuem cargas iguais (+ + ou - -) e sob condições experimentais o produto da constante de equilíbrio (K_O) pela concentração do oxidante (Ox) é muito menor do que um, ($K_O \text{ Ox} \ll 1$), a equação 4 se reduz a:

$$-\frac{d|\text{ox}|}{dt} = k |\text{Ox}| |\text{Red}| \quad (5)$$

sendo $k_{\text{et}} K_O = k$ a constante de velocidade de segunda ordem, (figura 1). Sob essas condições é muito difícil calcular o valor de k_{et} , mas em condições experimentais e por meio da equação de Fouss Eigen é possível estimar o valor de k_{et} .

$$K_O = \frac{4\pi N a^3}{3.000} \exp(-U(a)/k_B T) \quad (6)$$

$$U(a) = Z_1 Z_2 e^2 / Da(1 + ka) \quad (7)$$

$$k = (8\pi N L^2 I / 1.000 D k_B T)^{1/2} \quad (8)$$

- N = Número de Avogadro
a = Distância aproximada
 k_B = Constante de Boltzmann
T = Temperatura absoluta

- Z_1 e Z_2 = Cargas dos íons
 L = Carga do elétron
 D = Constante dielétrica da água
 I = Força iônica

Por outro lado, quando os íons reagentes possuem cargas contrárias, (+, -) e o produto $K_o Ox \gg 1$, a equação 4 reduz-se à equação 9, com $k_{et} = k_{obs}$. A constante de velocidade de

$$-\frac{d|Ox|}{dt} = k_{et} |Red| \quad (9)$$

transferência de elétron, k_{et} , é a medida direta da constante de velocidade de primeira ordem, isto é, a constante de velocidade observada, ($k_{obs} = k_{et}$, figura 1).

Um resultado quantitativo acerca da hipótese acima, é a relação linear de energia livre de Marcus, entre a velocidade da reação e a energia livre padrão da reação^{14,15}.

$$\Delta G^* = a + 1/2\Delta G^0 \quad (10)$$

O termo a permanecerá constante para uma série de reações semelhantes, mas a equação tem sido verificada para um número de sistemas, e sustenta testes futuros para validar suposições de mecanismos de esfera externa.

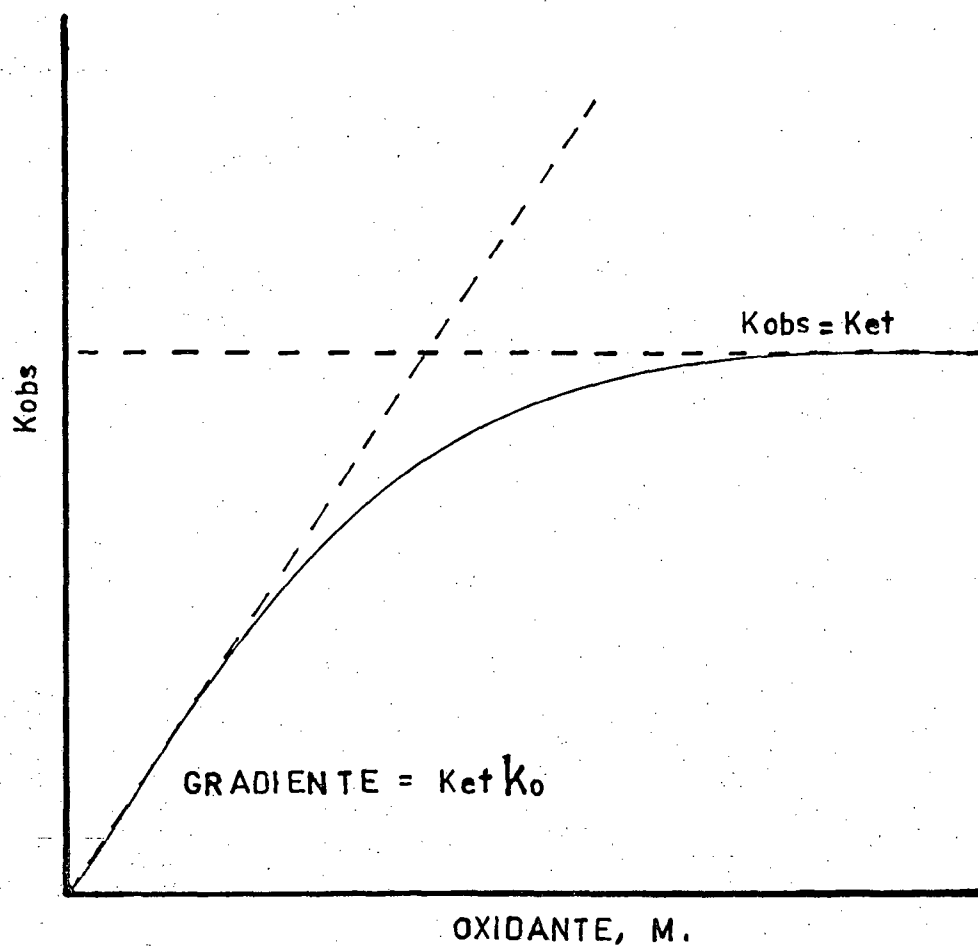
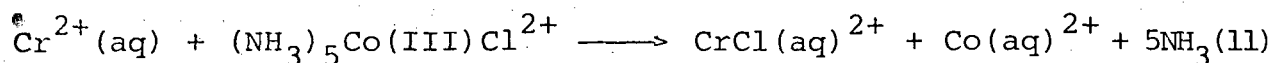


FIGURA 1 - Gráfico da constante de velocidade observada versus a concentração do oxidante para reações de "Esfera Externa".

1.2.2 Mecanismo de Esfera Interna

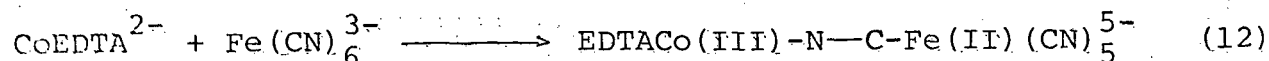
Neste mecanismo o contato entre o agente oxidante e o agente redutor é muito mais íntimo, isto é, a reação é fortemente "adiabática", e sua característica é que no estado de transição há um ligante o qual está ligado aos dois íons metálicos. Ele é, portanto, capaz de atuar como ponte entre os dois centros metálicos para que ocorra a transferência do elétron. A reação é do tipo¹⁶:

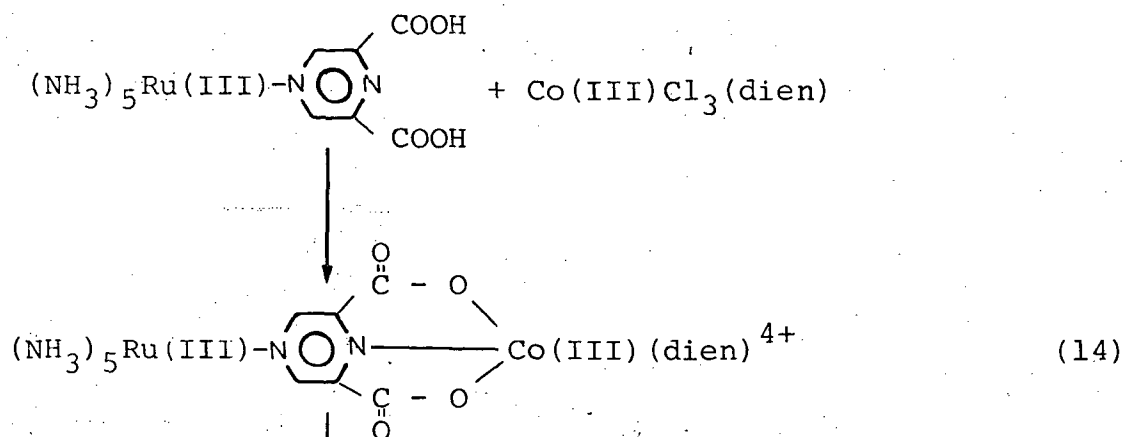
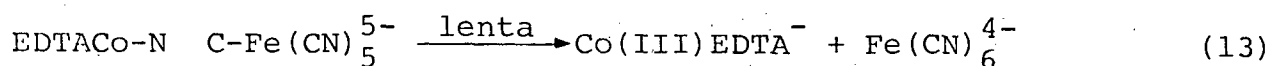


O uso de traçadores isotrópicos prova que o cloro ligado ao cromo é proveniente de complexo de cobalto e não de íons cloretos livres na solução.

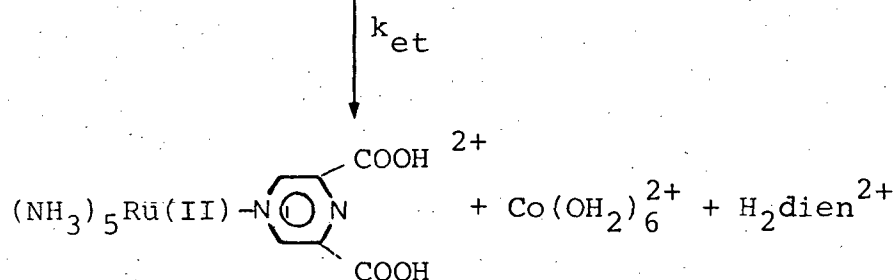
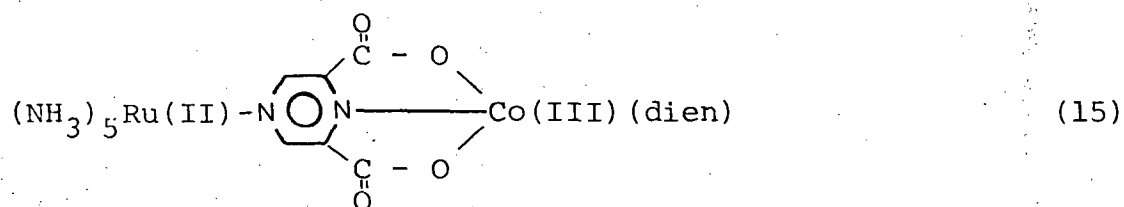
Evidentemente que o estado de transição tem estrutura $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{Cl}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$ no qual o átomo de cloro atua como ligante ponte. Nesse caso o estado de transição rompe-se de forma que o átomo de cloro seja transferido para o átomo de cromo(III) (produto).

Em muitos casos o complexo intermediário pode ser detectado pelo seu espectro de absorção eletrônica, os quais podem ser característicos¹⁷, por exemplo:





Excesso de ascorbato



dien = N-(2-aminoetil)-1,2-atanodiamino.

No exemplo acima, obtido por Neves e Wieghardt¹⁸, pode-se observar a grande estabilidade do intermediário formado, detectado através de espectroscopia UV-Vis, onde foi possível a redução do Ru(III) e a posterior transferência do elétron via esfera interna¹⁸.

Assim como nos processos de esfera externa, há um número de testes os quais podem ser aplicados para um provável mecanismo de esfera interna.

1.3 Mecanismos Adiabáticos e Não Adiabáticos em Transferência de elétrons

De acordo com deduções bem conhecidas da mecânica quântica, o tratamento clássico do movimento do núcleo na vizinhança da interação na figura 2, conduz às propriedades adiabáticas e não adiabáticas no processo de transferência do elétron, descrito qualitativamente da seguinte forma: quando o sistema passa a região de interseção a alta velocidade, há um pequeno tempo para a transferência do elétron. Quando a velocidade é baixa, geralmente há tempo¹.

No primeiro caso o sistema normalmente "saltará" da mais baixa superfície de "R" para a mais alta superfície de "R", ou passando através da região de interseção. No segundo caso, o sistema geralmente permanecerá na mais baixa superfície sólida "adiabática" durante essa passagem.

Podemos agora distinguir na literatura duas definições de "não adiabaticidade". A definição usada pelos físicos e muitos químicos se refere a: Quando o sistema salta de uma superfície sólida "adiabática" para outra, passando através da região de interseção (figura 1 por exemplo), o processo de salto é chamado de ação não adiabática. Uma segunda definição, padrão encontrada na literatura química pode ser afirmada desta forma¹⁹: Quando a probabilidade de uma reação química ocorrer pela passagem do

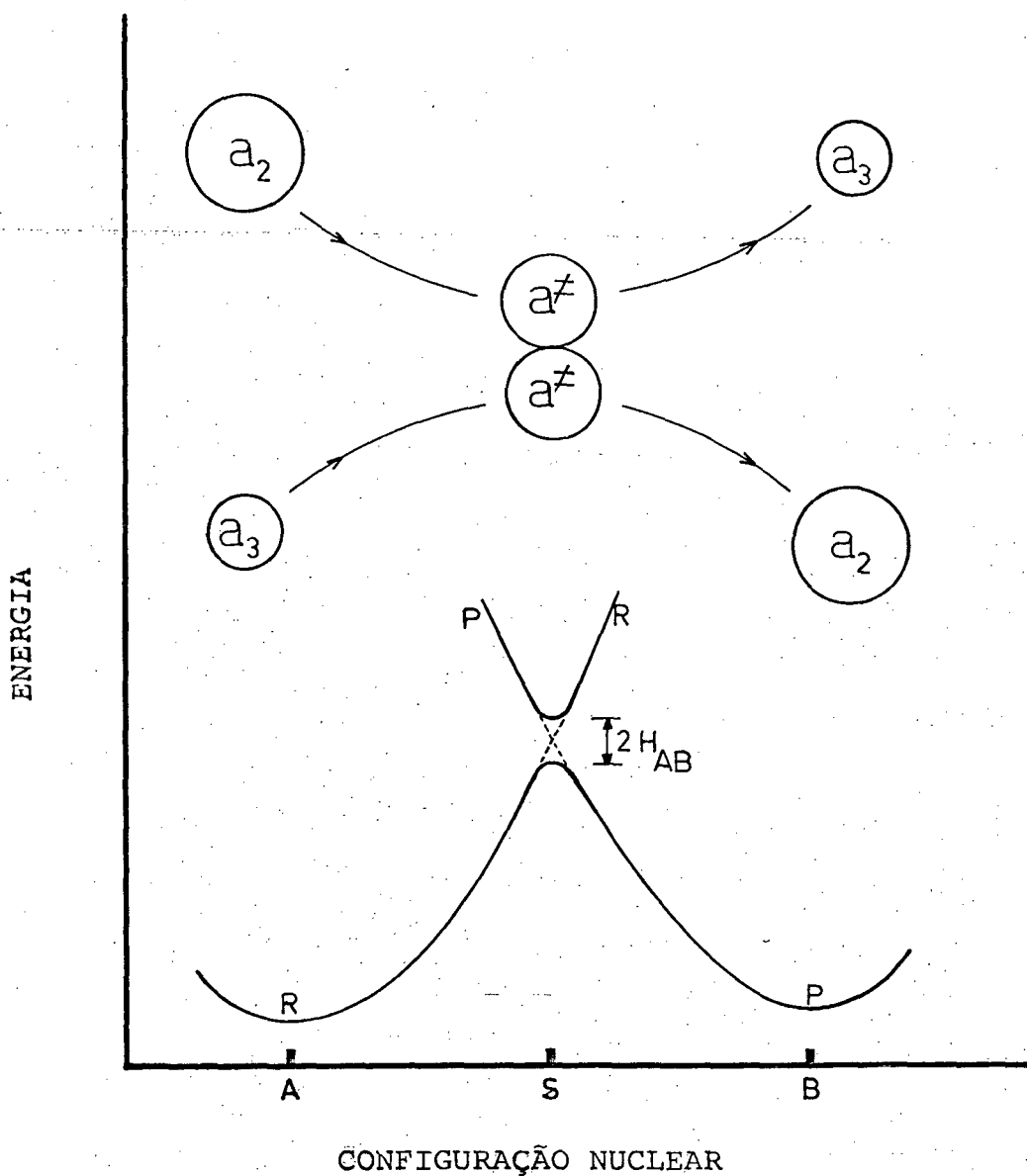


FIGURA 2 - Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes, R ($Ox_1 + Red_2$) e dos produtos, P ($Red_1 + Ox_2$) de uma reação de auto-troca de elétrons ($\Delta G^{\circ} = 0$) como uma configuração nuclear de todos os átomos do sistema. A curva pontilhada é a superfície para a interação eletrônica zero das espécies reagentes; a curva sólida é a superfície adiabática.

elêtron é pequena esta reação é chamada de reação química não adiabática.

Por outro lado, quando a probabilidade de uma reação química ocorrer pela passagem do elétron é grande, (próxima de um), a reação é chamada de "adiabática".

Em outro caso a reação pode ocorrer somente se um sistema saindo da mais baixa superfície de R finalmente vai para a mais baixa superfície sólida adiabática de P.

1.4 A Teoria de Marcus-Hush Para Reações de Esfera Externa

O tratamento teórico mais detalhado para reações de transferência de elétron tem sido dado por Marcus^{1,20}, que derivou a seguinte expressão para a constante de velocidade para a reação redox:

$$k = pZe^{- (W_r + \Delta G^*) / RT} \quad (17)$$

- p - é a probabilidade dos reagentes serem convertidos em produtos (igual a unidade para as reações adiabáticas).
- Z - é a frequência de colisão entre os dois reagentes em solução ($10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- W_r - é o trabalho necessário para aproximar os reagentes no complexo ativado.
- ΔG^* - Energia livre requerida para reorganizar a esfera de coordenação antes da transferência de elétrons.

O termo W_r , o qual é relacionado com a estabilidade do complexo precursor, pode ser aproximadamente calculado pela equação abaixo²¹:

$$W_r = \frac{z_1 z_2 e^2}{D_s a} e^{-a\chi} \quad (18)$$

z_1 e z_2 = cargas formais dos reagentes.

e = carga do elétron.

D_s = constante dielétrica do meio.

a = distância entre os centros metálicos dos reagentes.

A exponencial é o termo de Debye-Huckel com χ como o recíproco do raio de Debye.

A energia livre de reorganização ΔG^* , é dada por:

$$\Delta G^* = \Delta G_i^* + \Delta G_o^* \quad (19)$$

ΔG_i^* - Energia requerida para reorganizar a esfera interna de coordenação dos reagentes.

ΔG_o^* - Energia requerida para reorganizar o meio ambiente, (esfera externa).

Ambos ΔG_i^* e ΔG_o^* podem ser calculados se quantidades apropriadas do sistema são conhecidos^{20,22}.

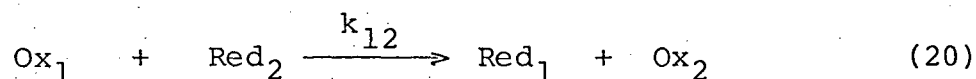
A velocidade das reações de auto-troca do elêtron

é determinada por quatro fatores:

- a energia de interação,
- o termo trabalho,
- energia de reorganização da esfera interna,
- energia de reorganização do solvente.

A falta de importantes parâmetros não permite testes gerais de absoluta precisão da teoria, mas sua validade formal pode ser provada por comparação da constante de velocidade da referida reação^{22,23}.

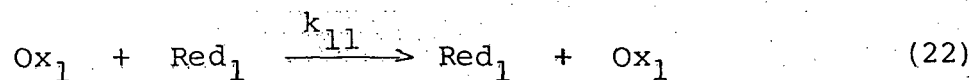
Marcus^{24,25} e Sutin²⁶ tem mostrado que a energia livre de ativação para a reação cruzada

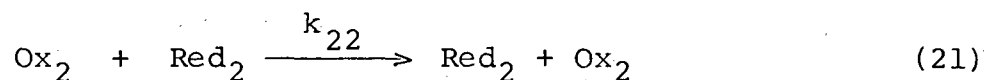


pode ser expressa por:

$$\Delta G_{12}^* = \frac{(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^*)}{2} + \frac{\Delta G_{12}^0}{2} + \frac{(\Delta G_{12}^0)^2}{8(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{12}^*)} \quad (21)$$

onde ΔG_{11}^* e ΔG_{22}^* referem-se a reação apropriada de auto-troca (equação 20 e 21) e ΔG_{12}^0 é a mudança de energia livre para a reação cruzada quando os dois reagentes estão separados pela distância r .





Derivando a equação 19, e supondo o rompimento da interseção é suficientemente pequeno, tanto que pode ser negligenciado no cálculo da energia livre de ativação, mas grande o suficiente para que o valor de p seja igual a 1.

A equação 19 é frequentemente escrita como:

$$\Delta G_{12}^* = \frac{\lambda_{12}}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda_{12}} \right)^2 \quad (23)$$

onde,

$$\lambda_{12} = (\Delta G_{12}^* + \Delta G_{22}^*) \quad (24)$$

Sob condições particulares^{20,23,27} a equação 19 pode ser relacionada para a constante de velocidade apropriada na seguinte expressão:

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12}f)^{1/2} \quad (25)$$

onde

$$\log f = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log(k_{11}k_{22}/Z^2)} \quad (26)$$

K_{12} - É a constante de equilíbrio para a reação cruzada.

λ_{12} - É chamado de parâmetro de reorganização.

Z - É aproximadamente igual a $10^{11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.

A constante de velocidade para um grande número de reações entre complexos de metais de transição tem sido calculada pela equação 24 e com boa concordância com os valores experimentais^{22,23,27,28}.

Recentemente, a relação de Marcus também tem sido aplicada para reações entre complexo de metais de transição e sistemas redox orgânicos²⁹, e para reações do tipo esfera interna com uma excelente concordância entre resultados experimentais e teóricos¹⁸.

Quando $\Delta G_r^0 \ll 8(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^*)$, a equação 19, se reduz para:

$$\Delta G_{12}^* = \frac{\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^*}{2} + \frac{\Delta G_{12}^0}{2} \quad (27)$$

Sob tais condições uma relação linear com coeficiente angular de 0,5 é predita³⁰, e frequentemente observada entre as energias livres de ativação e a variação da energia livre padrão para uma série de reações para as quais λ_{12} é uma constante.

1.5 Química dos Complexos de Pentacianoferratos

Há um grande número de estudo de reação térmicas^{32,33} e fotoquímicas^{34,35} para os centros metálicos de pentacianoferrato(II) e pentaaminorrutenio(II) com ligantes insaturados, nitrogenados e heterocíclicos.

Espectros do visível e ultravioleta próximo são dominados pela intensa banda de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT) assinalando o caráter $d\pi M \rightarrow p\pi L$ ^{36,37}.

A energia da banda máxima de transferência de carga do metal para o ligante é muito sensível com relação a troca de ligantes(L) (isto é, a energia dos orbitais livres do ligante) com mais elétrons retirantes do substituinte causando mudanças para o vermelho na transferência de carga do metal para o ligante, bem como maior deslocalização da densidade eletrônica $d\pi$ no estado fundamental (retro-ligação π)³⁷.

Numerosos tipos de métodos e instrumentos tem sido usados, sobretudo a espectroscopia eletrônica para provar a extensão das retro-ligação π (π back-bonding) do Fe(II)^{36,38,39} ou Ru(II)^{40,41} dentro de vários ligantes (L)^{37,38,39}.

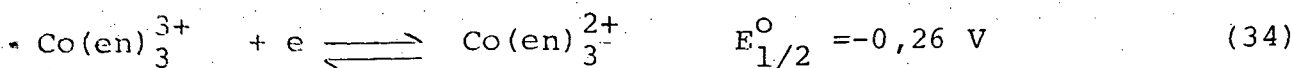
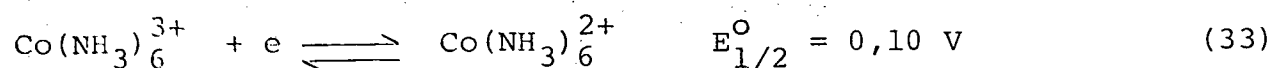
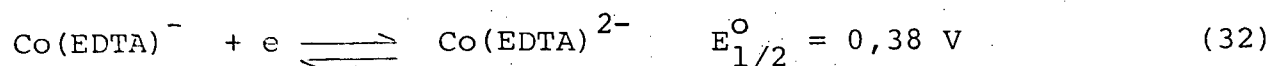
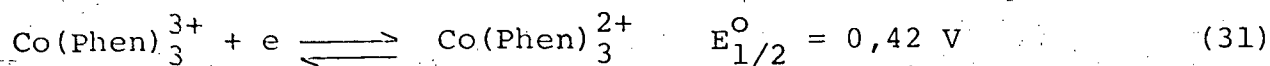
Nesses estudos prévios, um aumento positivo no potencial de redução $E_{1/2}^O$ ($M^{III/II}$) tem sido interpretado, em geral como sendo um aumento da retro-ligação nos complexos M(II)⁴².

1.6 Química dos complexos de Cobalto

Em solução aquosa, o Co(III) é instável com respei

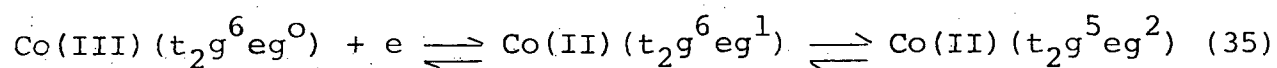
to a redução em água para formar Co(II). Quando intervêm vários termos energéticos, isto pode se considerar como um reflexo da alta energia da terceira ionização do cobalto. Se estão presentes na solução alguns ligantes de campo forte ou moderado o Co(III) é perfeitamente estável, de fato, em certos casos é difícil ou mesmo impossível impedir a transformação espontânea de Co(II) a Co(III).

Por exemplo, as correspondentes forças eletromotrizas são:

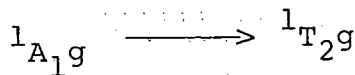
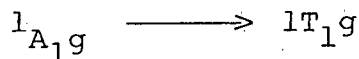


Observa-se que a ordem dos ligantes nas equações de 28 a 33 é aproximadamente a mesma da série espectroquímica e, em consequência, a do aumento da energia de estabilização do campo cristalino.

A redução do Co(III) a Co(II) conduz a uma situação de mudança de spin baixo para spin alto. Pode-se imaginar que a redução ocorra em dois passos. O primeiro é o recebimento do elétron e o segundo é o rearranjo dos elétrons para a formação do estado de spin alto.



Os complexos de Co(III) de baixo spin apresentam configuração d^6 , o termo símbolo para o estado fundamental é 1A_1g e são esperadas as transições:



A medida que a força do campo cresce pode-se pre

ver que a segunda transição aumenta um pouco mais rápida que a primeira, conforme diagrama de Tanabe Sugano (figura 3)⁴³. Portanto, complexos de Co(III), deverão apresentar duas bandas de transição.

A grande diferença entre as constantes de velocidade previstas e observadas para as reações envolvendo íons Co(III) é comum. Geralmente a constante de velocidade observada é mais lenta que o valor teórico, e a explicação desse fato está na transição e inversão dos estados de spin⁴⁴.

Os reagentes de Co(III) são de spin baixo e apresentam a configuração $t_{2g}^6 e_g^0$ no estado fundamental, enquanto que o estado fundamental do produto Co(II) (com poucas exceções, tais como $\text{Co}(\text{terpy})_3^{2+}$) são de spin alto $t_{2g}^5 e_g^2$. Em consequência a reação de transferência de elétron é acompanhada pela mudança no estado de spin do cobalto de $t_{2g}^6 e_g^0$ para $t_{2g}^5 e_g^2$.

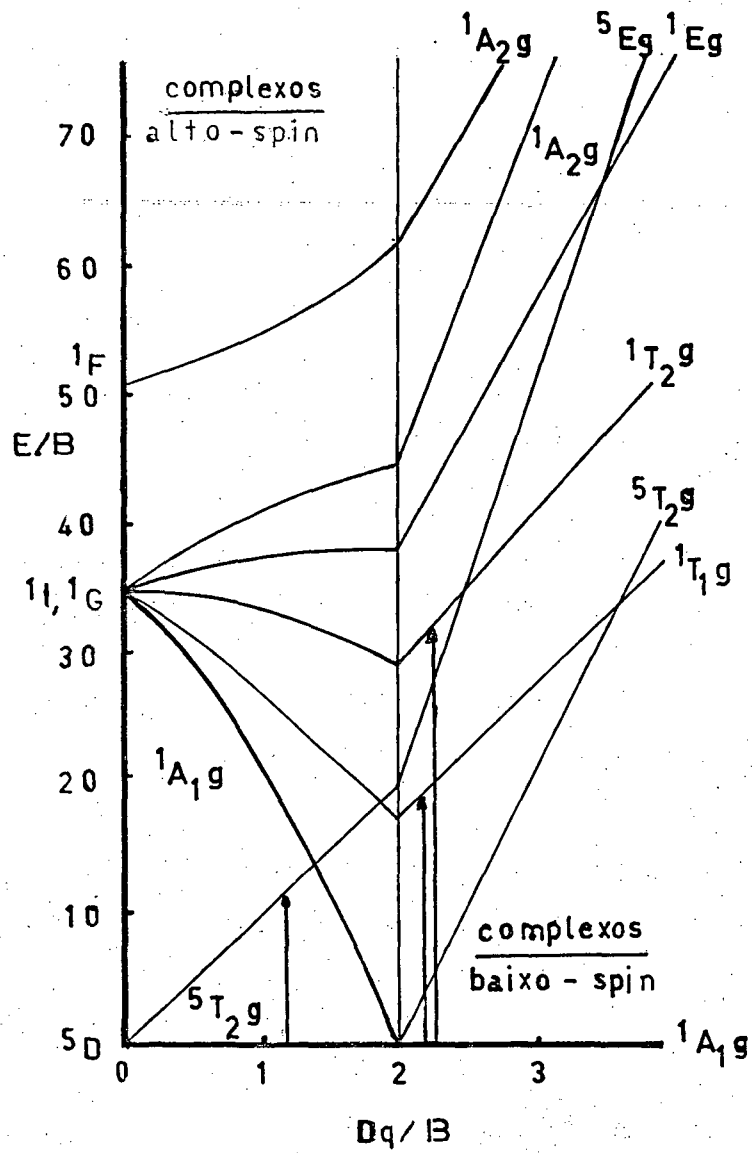


FIGURA 3 - Diagrama modificado de Tanabe-Sugano, mostrando somente os termos 5D , 1F , 1G e 1I . Para configurações de alto spin e baixo spin para complexos de Co (III).

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL2.1 - Instrumentação

As determinações cinéticas foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-190, equipado com registrador R B 101 E.C.B. (Equipamentos Científicos do Brasil), células de quartzo com caminho ótico de um centímetro. A temperatura foi mantida constante usando-se um termostato Haake F. J. e um criostato Etica (Equipamentos Científicos).

As pesagens foram realizadas em balança analítica Metler, modelo AE 100. O pH das soluções foram medidos em pHmetro Micronal B. 375.

Os espectros infravermelho foram tirados num espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 781.

2.2 - Materiais

Os reagentes hidróxido de sódio, ácido pirazina-2,6-dicarboxílico, resina catiônica, resina aniônica, dióxido de chumbo, etanol, éter etílico, pirazina, ácido piridin-2,6-dicarboxílico, picolina, ácido ascórbico, citrato de sódio, sílica gel 60 para coluna cromatográfica, carbonato de cálcio, etilenodiamino tetraacético e carbonato de bário foram de procedência Merck. Nitroprussiato de sódio e nitrato de cobalto da Riedel. Hidróxido de amônio, piridina, ácido oxálico, carbonato de cobalto, oxa

lato de potássio, peróxido de hidrogênio 30% e ácido acético da Reagen. O nitrogênio foi adquirido da White Martins.

2.3 - Sínteses

2.3.1 - Síntese do Aminopentacianoferrato(II) de Sódio

A síntese do aminopentacianoferrato(II) de sódio trihidratado ($\text{Na}_3 \text{Fe(II) (CN)}_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), foi preparado segundo o método convencional⁴⁵.

Foram dissolvidas 30 g de nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2 \text{Fe(II) (CN)}_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em 120 ml de água, a solução foi colocada num balão de destilação e resfriada em banho de gelo. Num segundo balão de destilação foi adicionado hidróxido de amônio e hidróxido de sódio, a mistura foi aquecida em manta aquecedora. A amônia desprendida fez-se borbulhar na solução de nitroprussiato de sódio até que ocorresse a saturação e a temperatura não ultrapassou a 10°C.

A solução ficou em repouso por várias horas a 0°C e os cristais amarelos produzidos foram separados e recristalizados em etanol 90°C, filtrados, lavados com álcool e éter, dessecados até peso constante, separados em alíquotas e estocados no congelador.

2.3.2 - Síntese dos Complexos $(\text{CN})_5\text{Fe(II)}\text{L}^{n-}$

Os complexos de pentacianoferrato(II)

$\text{L} ((\text{CN})_5\text{Fe(II)}\text{L}^{n-}$ L = ácido pirazina-2,6-dicarboxílico, piridina, 4-picolina, pirazina e tiouréia, foram preparados pelo método de Hoffmann⁴⁶.

Em 5 ml da solução de perclorato de sódio 0,1 M foram adicionados 4 mg de aminopentacianoferrato(II) de sódio e a mistura ficou em repouso por 5 minutos.

Foi adicionado excesso do correspondente ligante (L) na solução, a mistura foi agitada e deixada em repouso por mais 5 minutos. Em seguida a solução foi transportada para um balão volumétrico de 25 ml e o volume foi completado com solução de perclorato de sódio 0,1 M. A solução foi protegida da ação da luz, saturada com nitrogênio e padronizada utilizando-se dos respectivos coeficientes de absorvidade (ϵ) e comprimentos de onda (λ), conforme mostra a figura 4.

2.3.3 - Síntese do Complexo de Bis(dipicolinato) Cobaltato(III)

O complexo de bis(dipicolinatocobaltato(III)) foi preparado pelo seguinte método⁴⁷.

Foram adicionados 10 g de ácido piridin-2,6-dicarboxílico em 10 ml de água destilada e adicionou-se 200 ml de hidróxido de amônio. A mistura foi aquecida entre 60 e 70°C até que secou. Foram adicionados 50 ml de água destilada e foi novamente

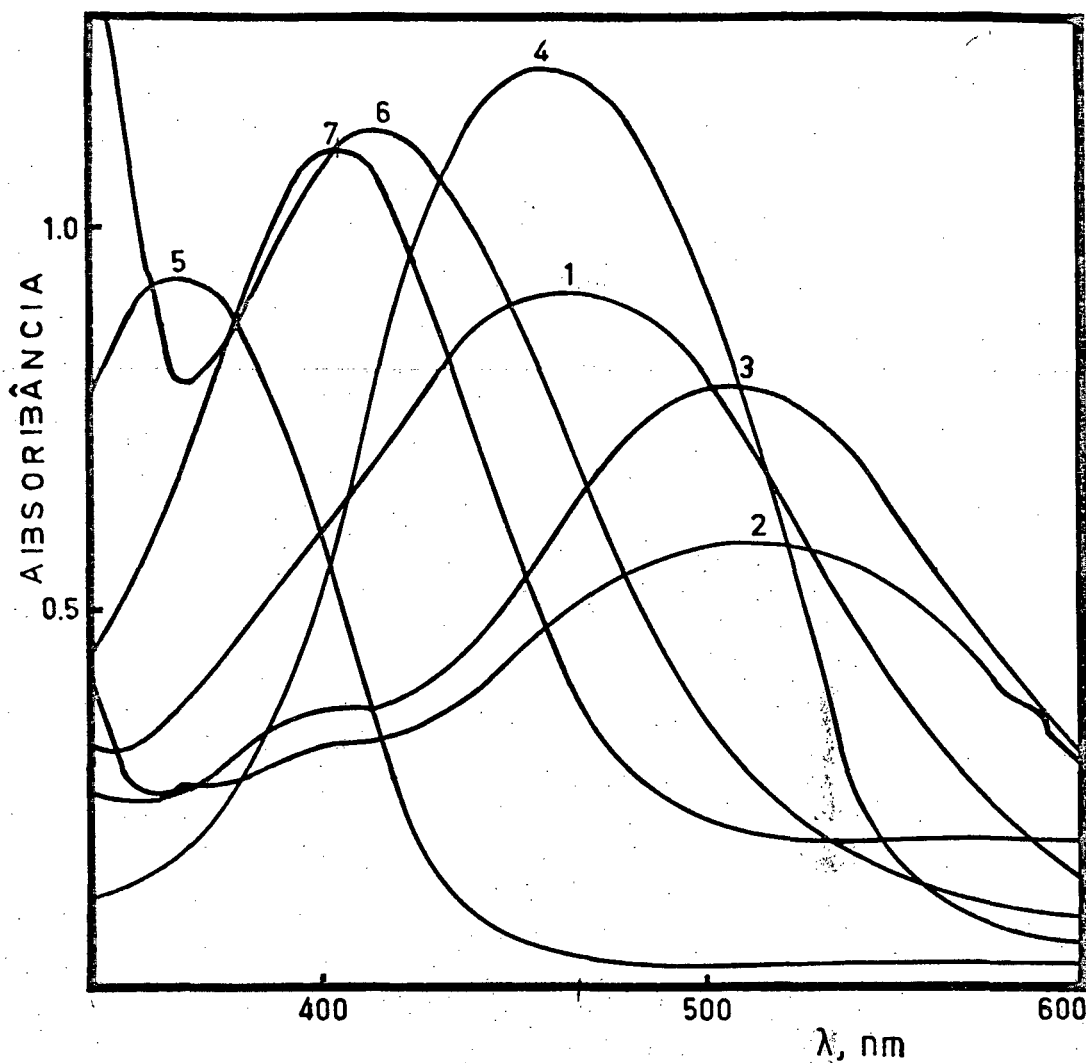


FIGURA 4 - Espectro de absorção na região do visível para os complexos $(NC)_5FeL^{n-}$ em solução aquosa.

- 1 - $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6 H}_2^{3-}$
- 2 - $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6 H}^{4-}$
- 3 - $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6}^{5-}$
- 4 - $(NC)_5Fe\text{-pz}^{3-}$
- 5 - $(NC)_5Fe\text{-py}^{3-}$
- 6 - $(NC)_5Fe\text{-4-pic}^{4-}$
- 7 - $(NC)_5Fe\text{-Th}^{3-}$

levada à secura, essa operação foi repetida uma vez.

O produto foi dissolvido em 500 ml de água destilada aquecida. Resfriou-se essa solução e sob agitação constante foi adicionada a solução de nitrato de cobalto (8,7 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 ml de água destilada).

A mistura permaneceu sob agitação durante uma hora e a seguir foram adicionados 50 ml de peróxido de hidrogênio 30% e a mistura permaneceu sob agitação durante 4 horas na temperatura ambiente.

O precipitado formado foi filtrado e a solução filtrada foi aquecida sob agitação entre 60 e 70°C até que turvou. A solução foi resfriada e deixada em temperatura ambiente por várias horas, o precipitado resultante foi filtrado, lavado com etanol e éter. Produto adicional foi obtido frente a nova recristalização da solução mãe.

O complexo de bis(dipicolinato) cobaltato(III) de coloração vermelha escarlata com λ máximo de 510 nm e ϵ de $630 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ foi confirmado conforme mostra o espectro UV-visível (figura 5) e também confirmado pelo espectro infravermelho (figura 6).

levada à secura, essa operação foi repetida uma vez.

O produto foi dissolvido em 500 ml de água destilada aquecida. Resfriou-se essa solução e sob agitação constante foi adicionada a solução de nitrato de cobalto (8,7 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 ml de água destilada).

A mistura permaneceu sob agitação durante uma hora e a seguir foram adicionados 50 ml de peróxido de hidrogênio 30% e a mistura permaneceu sob agitação durante 4 horas na temperatura ambiente.

O precipitado formado foi filtrado e a solução filtrada foi aquecida sob agitação entre 60 e 70°C até que turvou. A solução foi resfriada e deixada em temperatura ambiente por várias horas, o precipitado resultante foi filtrado, lavado com etanol e éter. Produto adicional foi obtido frente a nova recristalização da solução mãe.

O complexo de bis(dipicolinato) cobaltato(III) de coloração vermelha escarlate com λ máximo de 510 nm e ϵ de $630 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ foi confirmado conforme mostra o espectro UV-visível (figura 5) e também confirmado pelo espectro infravermelho (figura 6).

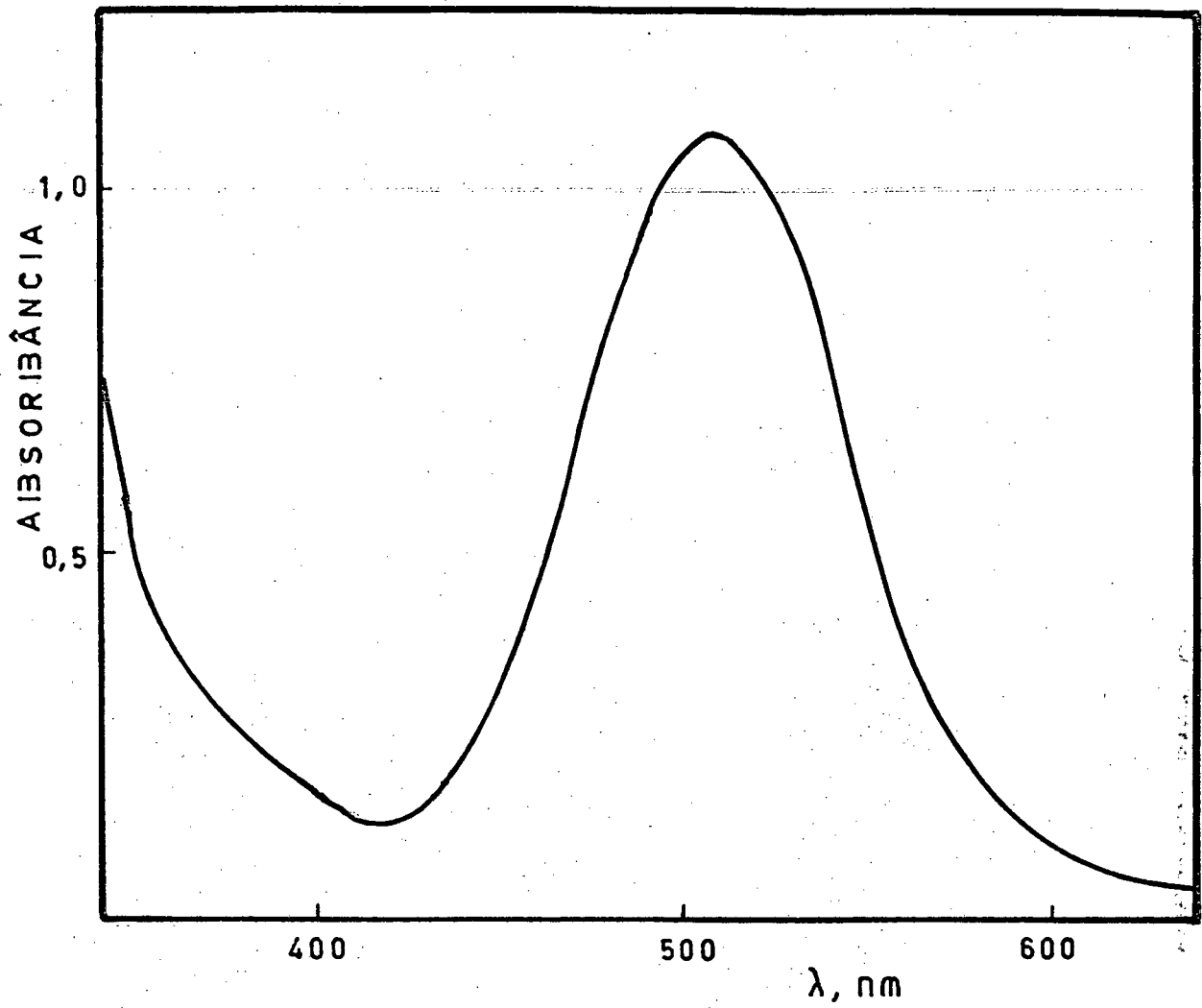


FIGURA 5 - Espectro de absorção para o complexo bis(dipicolinato)cobaltato(III) em solução aquosa.

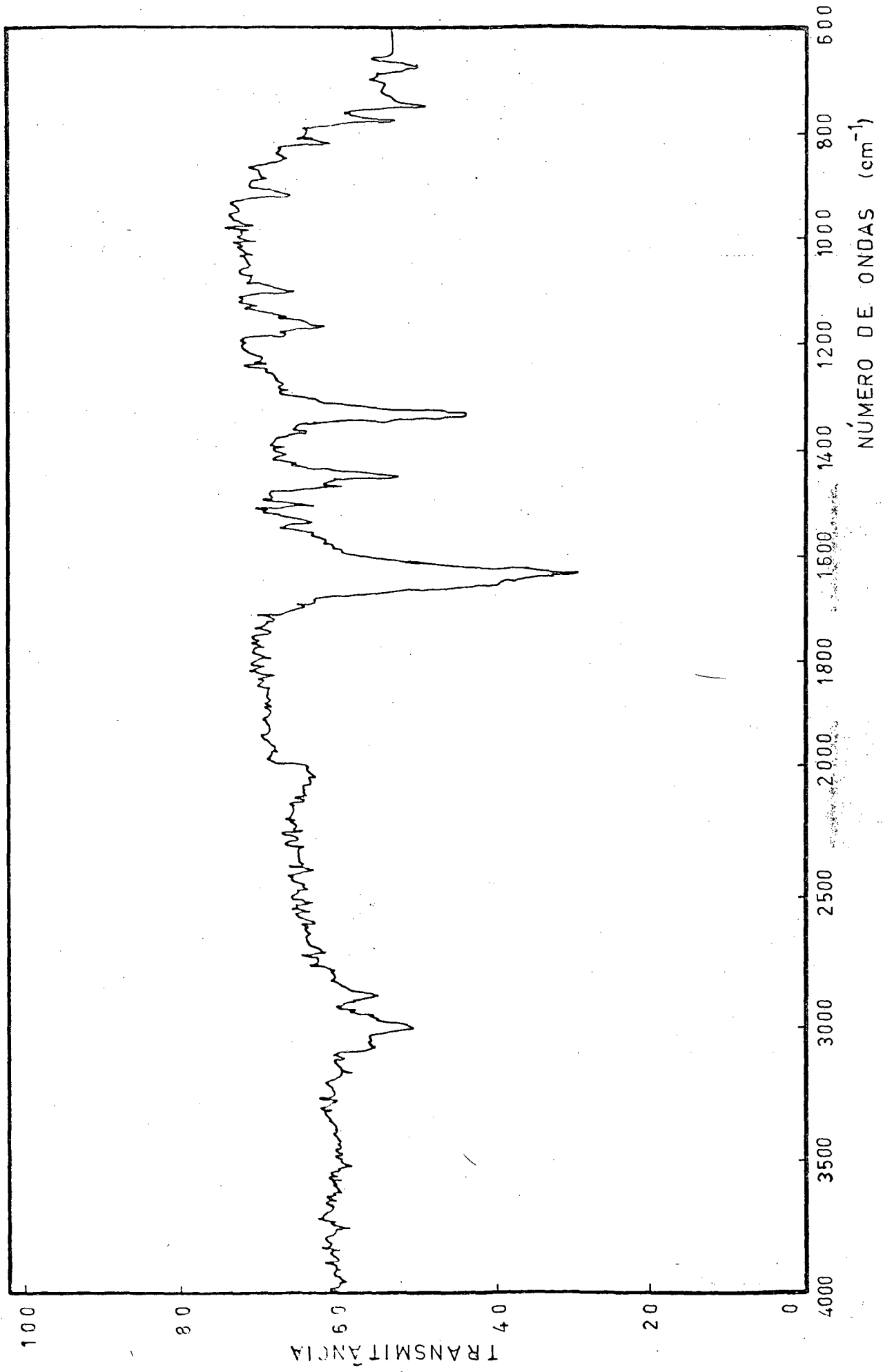


FIGURA 6 - Espectro infravermelho para o complexo Co(dipic)_2^- em pastilhas de KBr.

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

O complexo de tris(oxalato)cobaltato(III) de potássio, $(K_3 Co(Ox)_3 \cdot 3 H_2O)$ foi preparado de acordo com os procedimentos de Moeller⁴⁸ e Medeiros⁴⁹.

Em 50 ml de água destilada foi colocado 2,52 g 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 o aquecimento foi adicionado 2,38 g (0,02 mol) de carbonato de cobalto $(CoCO_3)$.

A mistura foi resfriada, agitada vigorosamente e adicionou-se lentamente 2,39 g de dióxido de chumbo, e gota a gota 2,5 ml de ácido acético glacial. A agitação foi mantida por uma hora e a coloração mudou de vermelho para verde intenso.

O excesso de dióxido de chumbo foi filtrado. Ao filtrado foi adicionado 50 ml de etanol.

O complexo de tris(oxalato)cobaltato(III) precipitou em forma de agulhas verde esmeralda e é sensível à luz e ao calor.

O complexo apresentou comprimento de onda máxima de 425 nm e coeficiente de absorvidade de $230 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, conforme mostram o espectro UV-visível (figura 7) e também foi confirmado pelo espectro infravermelho (figura 8).

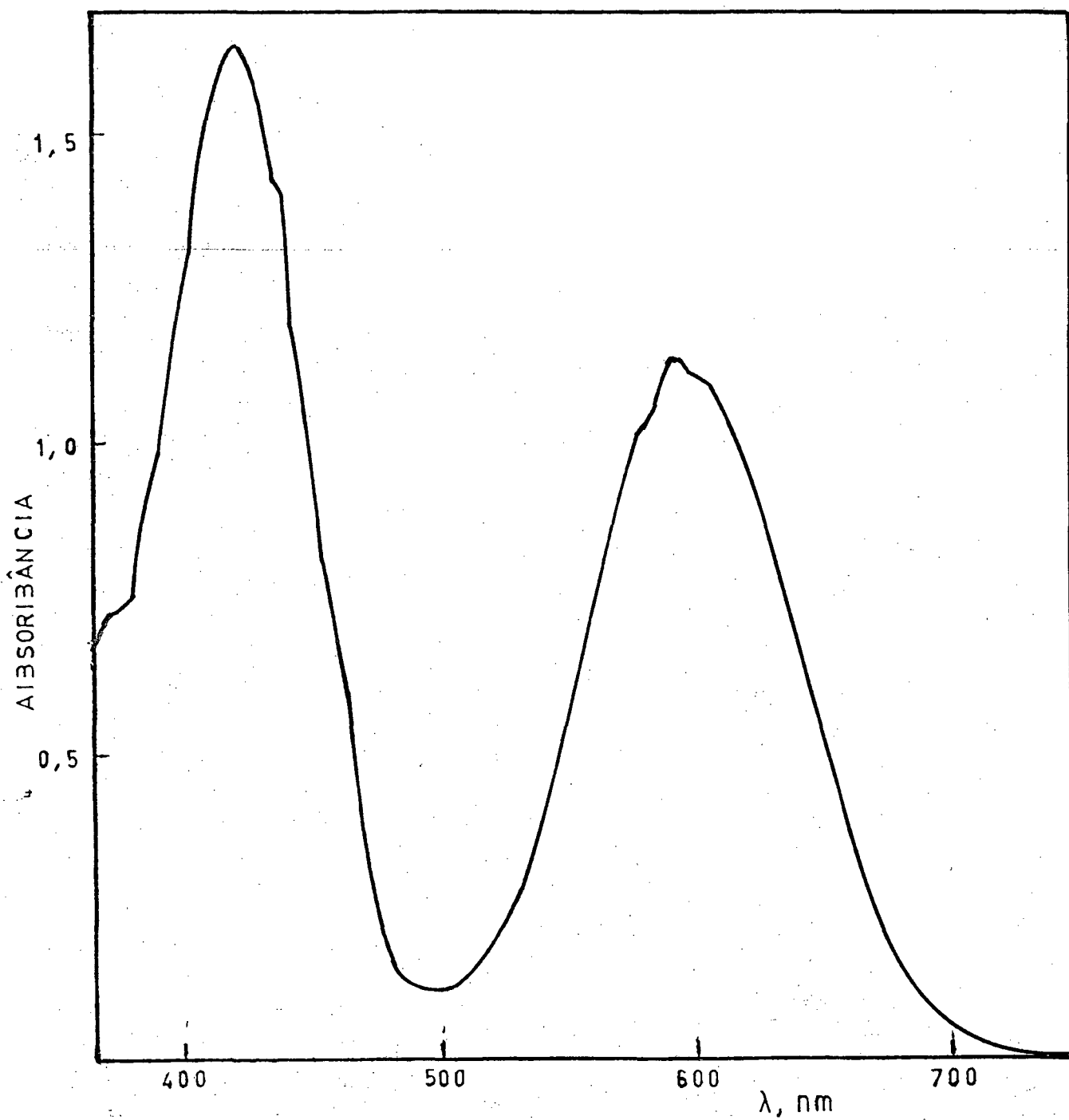


FIGURA 7 - Espectro do complexo de tris(oxalato)cobaltato(III) em solução aquosa.

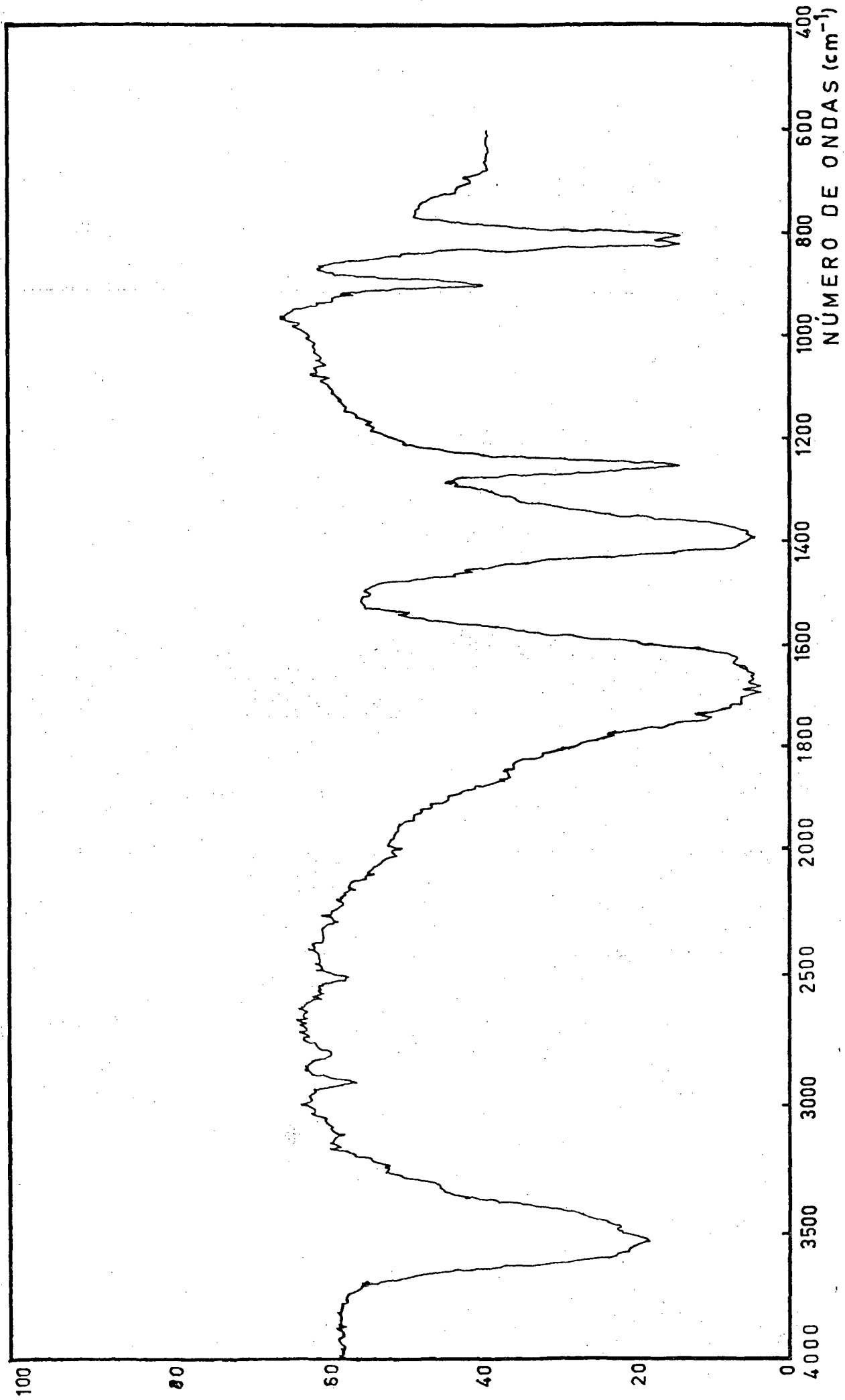


FIGURA 8 - Espectro infravermelho para o complexo $\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$ em pastilhas de KBr.

2.3.5 - Síntese do Complexo de Etilenodiaminotetraacetato cobaltato(III)

O complexo de etilenodiaminotetraacetatocobaltato ($\text{Ba} \cdot \text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), foi preparado pelos métodos de Moeller⁵⁰ e Medeiros⁴⁹.

Misturou-se 1,19 g de carbonato de cobaltato(II) (0,01 mol), 2,9225 g de ácido etilenodiaminotetraacético (0,01 mol) e 15 ml de água destilada num bequer de 80 ml.

A solução foi aquecida até 75°C e agitada. Quando cessou a evolução de dióxido de carbono foi acrescentado 2,5 ml de peróxido de hidrogênio a 30%.

A mistura continuou sendo vigorosamente agitada e adicionou-se 0,87 g de carbonato de bário (0,005 mol). Após a evolução do dióxido de carbono a solução foi filtrada em funil de vidro, o balão foi lavado com 2 ml de água, que também foi filtrada.

Com vigorosa agitação o filtrado foi lentamente adicionado em 425 ml de etanol. O precipitado resultante foi filtrado, lavado duas vezes com 6,25 ml de etanol e secado a 50°C por 24 horas.

O complexo etilenodiaminocobaltato, (CoEDTA^-) foi identificado conforme mostram os espectros das (figuras 9 e 10).

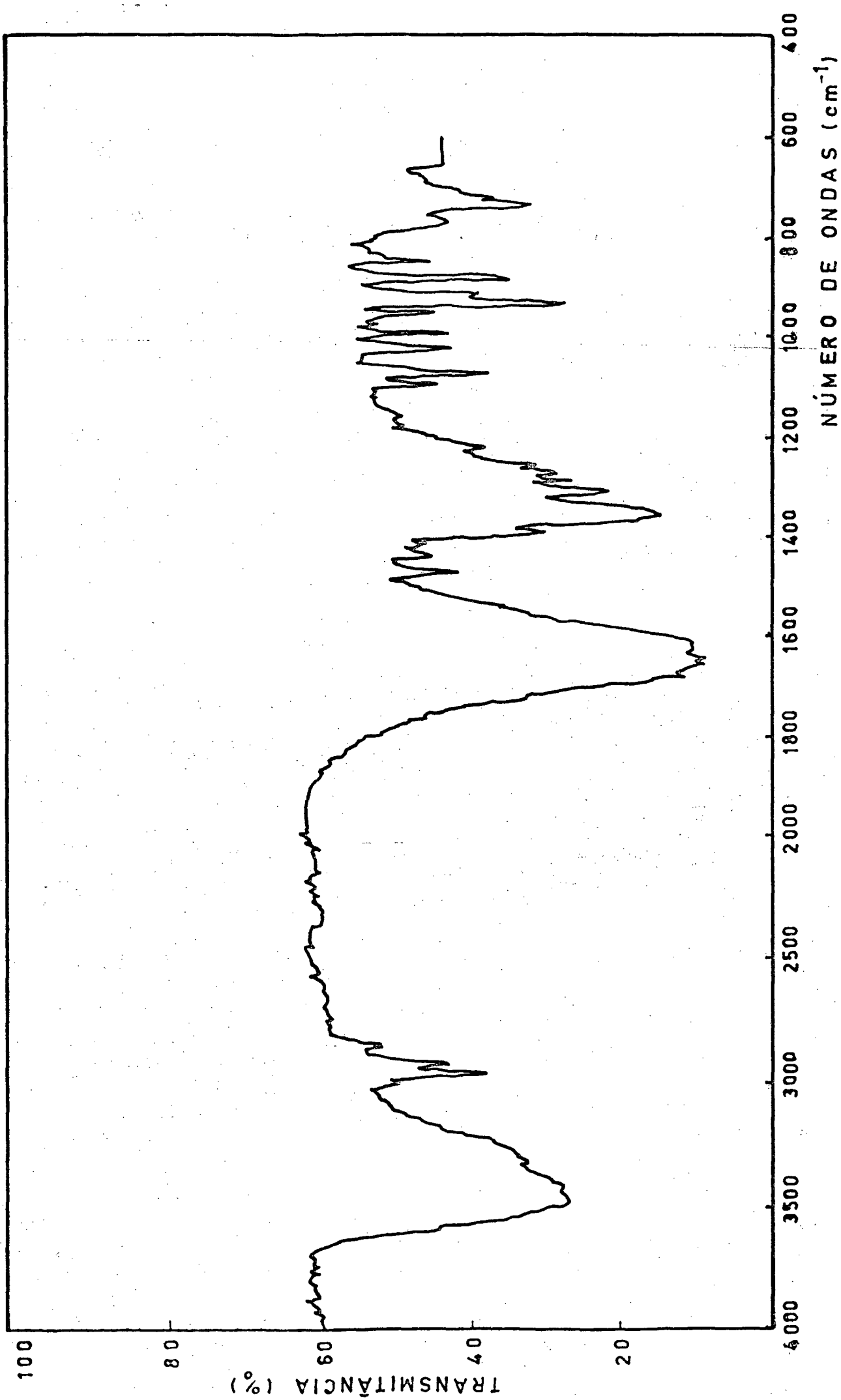


FIGURA 9 - Espectro infravermelho para o complexo Co(EDTA) em pastilhas de KBr.

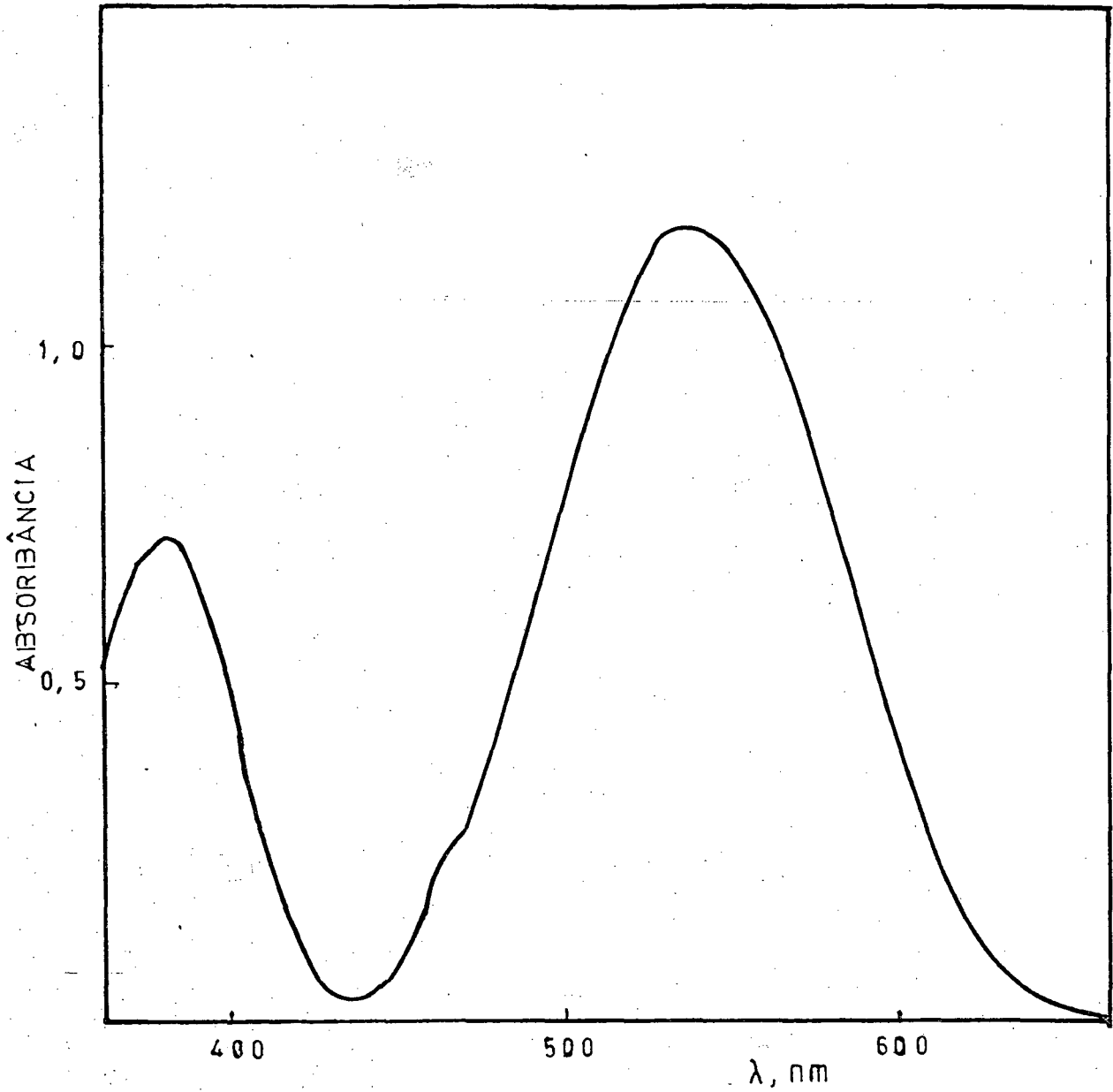


FIGURA 10 - Espectro de absorção para o complexo de etilenodiaminotetraacetato Co(EDTA)^- , em solução aquosa.

2.4 - Obtenção e Tratamento dos Dados Cinéticos

A cinética da oxidação dos complexos de pentacianoferrato(II)L, $(\text{CN})_5\text{Fe(II)L}^{n-}$, foram acompanhados nos correspondentes comprimentos de onda máximos, como mostra a tabela 2.

Todas as reações cinéticas foram realizadas em condições de pseudo-primeira ordem, com o oxidante em excesso de pelo menos 10 vezes.

As soluções de $(\text{CN})_5\text{Fe(II)L}^{n-}$ foram saturadas com nitrogênio, para prevenir a oxidação os frascos foram envolvidos por um papel para evitar a ação da luz e foram padronizados utilizando-se dos valores dos coeficientes de extinção molar (ϵ) nos respectivos comprimentos de onda máximos.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem foram obtidas a partir do gradiente dos plotes de $\ln(A_t - A_\infty)$ versus tempo, onde A_t é a absorvância no tempo t e A_∞ é a absorvância no tempo infinito.

As reações foram seguidas pelo menos durante 3 meias vidas, e demonstraram um comportamento linear.

2.5 - Determinação dos Parâmetros de Ativação

Os parâmetros de ativação ΔH^* , ΔS^* , e ΔG^* foram calculados com o auxílio da equação de Eyring e a partir das constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas, utilizando o gradiente dos plotes de $\ln(k/T)$ versus o recíproco

TABELA 2 - Comprimento de onda máximo e coeficiente de absorvidade para os complexos de Fe(II) e Co(III).

COMPLEXO	λ_{max} (nm)	(ϵ) $\text{LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Ref.
I - $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2$	448	4500	18
II- $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}$	512	4500	18
III- $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}$	478	4800	18
IV - $(\text{NC})_5\text{Fe-pz}$	455 *	5000	51,52
V - $(\text{NC})_5\text{Fe-py}$	365	3700	53
VI - $(\text{NC})_5\text{Fe-4-pic}$	420	3100	37
VII- $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}$	380		
VIII - $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$	510	630	48
XIX - $\text{Co}(\text{EDTA})^-$	534	318	54
X - $\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$	425	230	55

da temperatura (T^{-1}) como mostram as equações abaixo:

$$k = \frac{K_b T}{h} \exp \left(- \frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (36)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (37)$$

$$\ln \frac{k}{T} = 23,76 - \frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R} \quad (38)$$

2.6 - Estequiometria

A estequiometria foi determinada usando o método das variações contínuas⁵⁶.

Os complexos de $(CN)_5FeL^{n-}$ e $Co(dipic)_2^-$ nas concentrações de $2 \cdot 10^{-5} M$ foram misturados e variou-se a razão de tal modo que o volume final foi mantido constante. A absorbância foi lida no comprimento de onda do complexo de bis(dipicolinato) cobaltata(III).

2.7 - Identificação dos Produtos

Os produtos identificados foram pentacianoferrato (III), $(CN)_5Fe(III)L^{2-}$ e bis(dipicolinato)cobaltato(II)

Co(dipic)_2^{2-} .

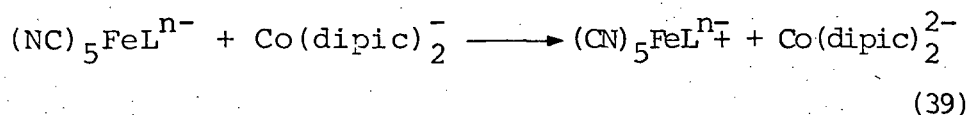
Os complexos de $(\text{CN})_5\text{Fe(III)L}^{2-}$ foram separados pelo uso de uma coluna cromatográfica de sílica gel 60 tamanho da partícula 0,063-0,2 nm de procedência Merck e eluída com água.

A identificação dos respectivos complexos foram feitas tirando-se espectro UV-visível, logo após a separação dos mesmos.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

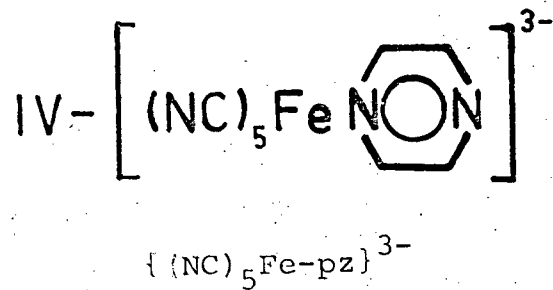
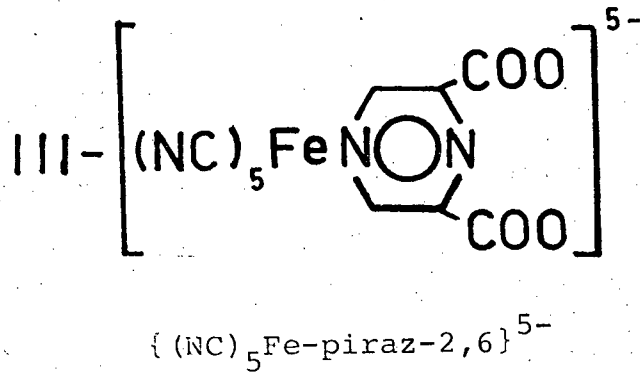
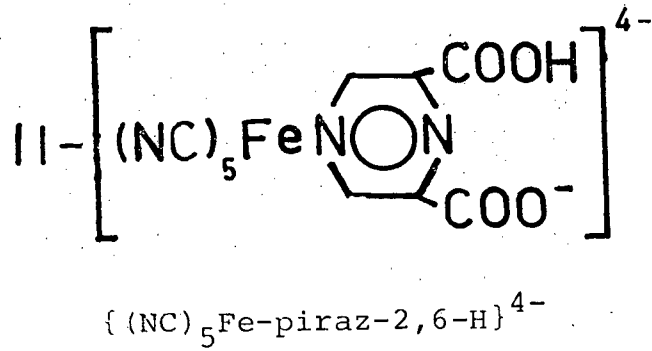
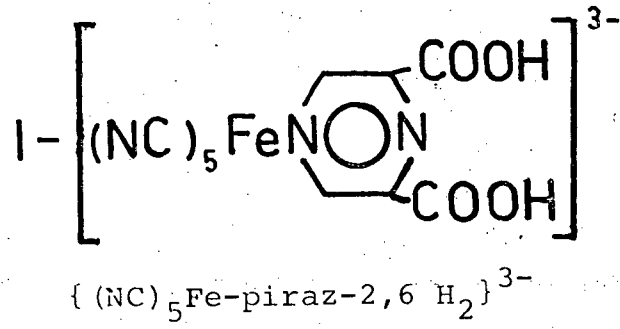
A estequiometria da oxidação dos complexos I - VII através de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ foi determinada utilizando-se o método das variações contínuas, indicando que 1 mol de $(\text{NC})_5\text{FeL}^{n-}$ foi oxidado para cada mol do complexo de cobalto (III) como mostra a tabela 3. De acordo com os resultados obtidos a equação estequiométrica pode ser escrita como:



Todas as determinações cinéticas foram realizadas sob condições de pseudo primeira ordem, em solução aquosa de perclorato de sódio com força iônica $I = 0,1 \text{ M}$, utilizando-se o oxidante em excesso.

No caso da reação envolvendo o complexo $(\text{NC})_5\text{Fe} - \text{piraz-2,6-H}_2^{3-}$ foi utilizado ácido perclórico $0,1 \text{ M}$. As medidas cinéticas, normalmente foram acompanhadas espectrofotometricamente nos comprimentos de onda máxima dos respectivos complexos de Fe(II). Para o complexo $(\text{NC})_5\text{FeTh}^{3-}$ a reação foi acompanhada em 596 nm , absorvância máxima da espécie $(\text{NC})_5\text{FeTh}^{2-}$.

A lei de velocidade experimental para essas reações mostra uma dependência de primeira ordem tanto para o complexo de cobalto (III) bem como para os respectivos redutores:



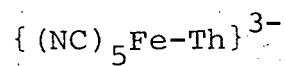
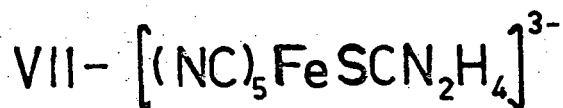
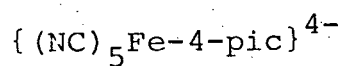
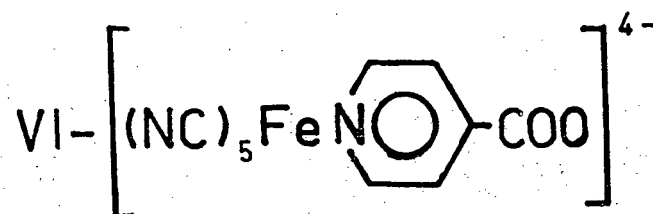
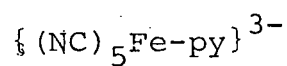
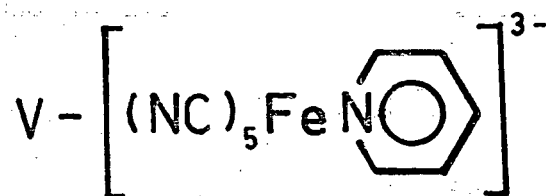


TABELA III - Estequiometria para a reação de oxidação dos complexos $(\text{CN})_5\text{FeL}^{n-}$ pelo complexo de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$.

COMPLEXO	$\frac{(\text{CN})_5\text{FeL}^{n-}}{\text{Co}(\text{dipic})_2^-}$
$(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}_2^{3-}$	$0,98 \pm 0,02$
$(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}^{4-}$	$0,97 \pm 0,02$
$(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6}^{5-}$	$1,00 \pm 0,01$
$(\text{CN})_5\text{Fe-pz}^{3-}$	$0,97 \pm 0,03$
$(\text{CN})_5\text{Fe-py}$	$0,96 \pm 0,01$
$(\text{CN})_5\text{Fe-4-pic}^{4-}$	$1,00 \pm 0,01$
$(\text{CN})_5\text{Fe-Th}$	$0,98 \pm 0,02$

$$-\frac{d \text{Fe(II)}}{dt} = k [\text{Co(III)}] [\text{Fe(II)}] \quad (40)$$

No capítulo 1 foi demonstrada a equação de velocidade para o mecanismo de esfera externa, no qual, numa primeira etapa ocorre o equilíbrio para a formação do par iônico, seguido do processo de transferência do elétron como etapa determinante da reação. Assim sendo, a constante de velocidade sob condições de pseudo-primeira ordem pode ser escrita como:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K_{\text{O}} [\text{Co(III)}]}{1 + K_{\text{O}} [\text{Co(III)}]} \quad (41)$$

Tendo em vista que, $K_{\text{O}} \text{Co(III)}$ e 1 - os dois reagentes possuem cargas negativas, a equação (33) pode ser simplificada para:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} K_{\text{O}} [\text{Co(III)}] \quad (42)$$

e

$$k_{\text{obs}} = k [\text{Co(III)}] \quad (43)$$

com

$$k = k_{\text{et}} K_{\text{O}} \quad (44)$$

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas aparecem resumidas nas tabelas 4-10. As figuras 11 a 15 mostram a dependência linear das constantes de velocidades observadas, k_{obs} , em relação à concentração do reagente em excesso para as reações dos complexos de I a VII.

A tabela 11 mostra os valores das constantes de segunda ordem, k_{12} , obtidas a partir das constantes de velocidade observadas, equação (43), para essa série de reações.

TABELA IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}^{5-}$ em NaClO_4 0,1 M a 25°C , e a diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$, $\text{I} = 0,1$ M.

10^4 $(\text{Co}(\text{III}) (\text{dipic})_2^-)$	10^3 $k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1,5	$1,3 \pm 0,2$
2,5	$2,3 \pm 0,2$
5,0	$4,3 \pm 0,3$
7,5	$6,6 \pm 0,5$
10,0	$8,9 \pm 0,6$
12,0	$10,6 \pm 0,8$

TABELA V - Constante de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6 H}^{4-}$ em pH 3,0 - tampão acetato, $25^\circ C$, $I = 0,1 M$ de $NaClO_4$ e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$.

$10^4 Co(III)(dipic)_2^-$	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
1,6	$0,6 \pm 0,1$
2,0	$0,8 \pm 0,1$
4,0	$1,5 \pm 0,3$
5,9	$2,2 \pm 0,5$
8,0	$2,9 \pm 0,4$
10,0	$3,6 \pm 0,3$
12,0	$4,3 \pm 0,4$

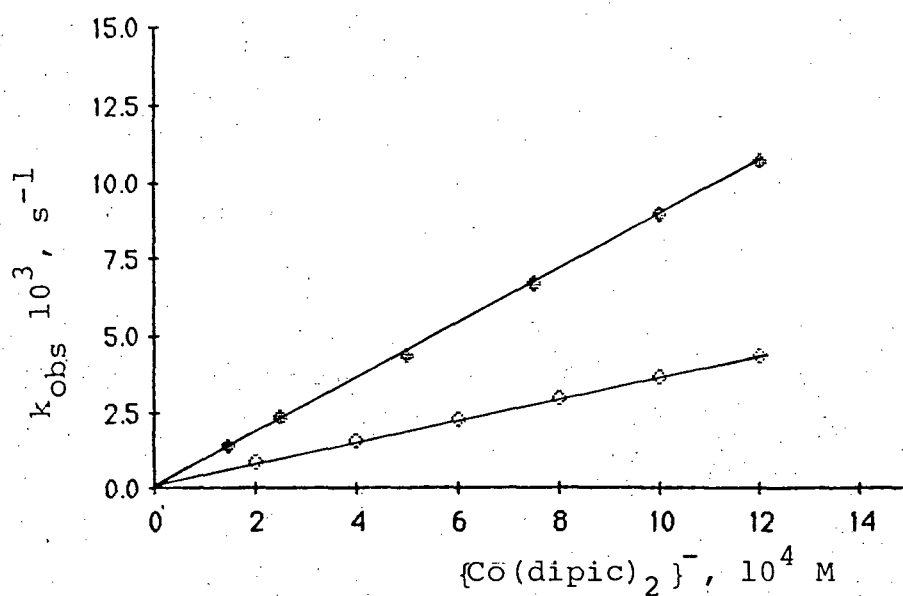


FIGURA 11 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de bis(dipicolinato)cobaltato(III) à 25° C para as reações com os complexos:

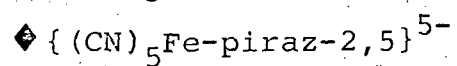
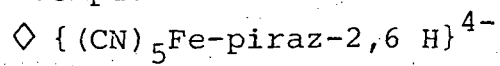


TABELA VI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2$ em HClO_4 0,1 M, 25°C , a diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$, $\text{I} = 0,1 \text{ M}$.

$10^4 \text{ Co(III) (dipic)}_2^-$	$10^4 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
1,4	$1,1 \pm 0,2$
2,0	$1,5 \pm 0,1$
4,1	$2,8 \pm 0,2$
6,0	$4,2 \pm 0,3$
8,0	$5,5 \pm 0,3$
10,0	$6,9 \pm 0,4$
12,0	$8,2 \pm 0,6$

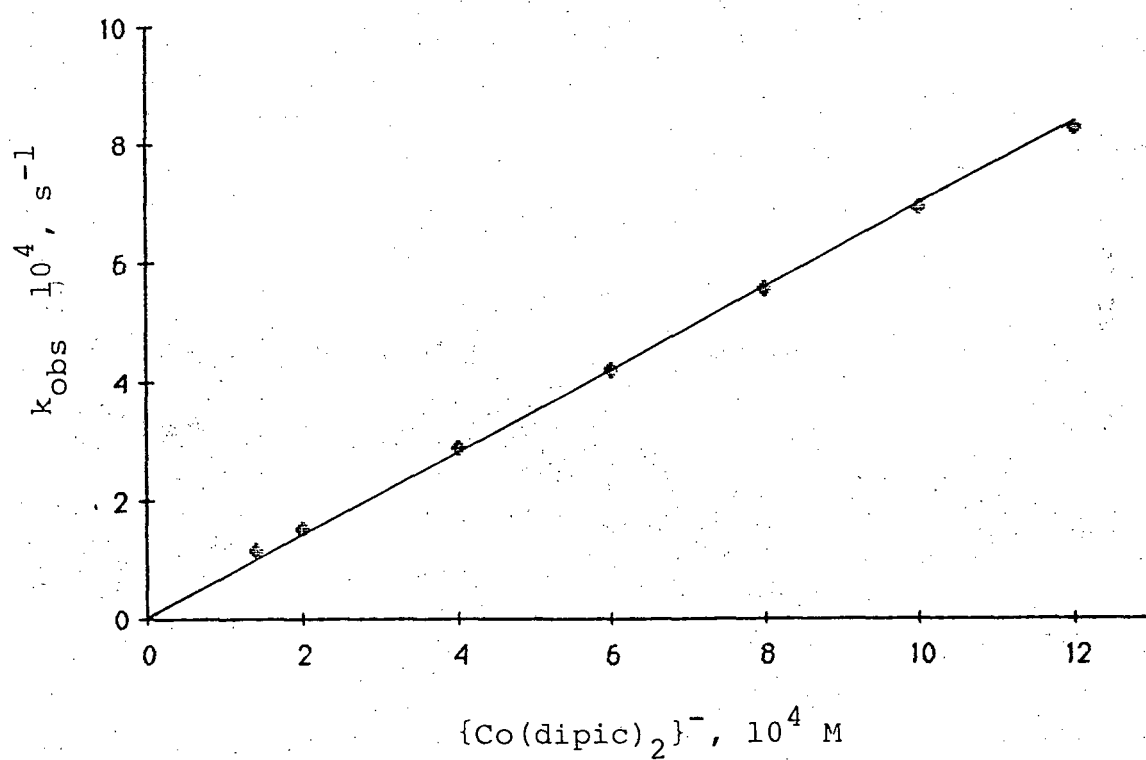


FIGURA 12 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de bis(dipicolinato)cobaltato(III) à 25° C e 0,1 M de HClO_4 , para a reação com o complexo $\{(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}_2\}^{3-}$.

TABELA VII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(NC)_5Fe-py^{3-}$ em $NaClO_4$, 0,1 M, 25°C e a diferentes concentrações de $Co(dipic)_2^-$ I = 0,1 M.

$10^4 Co(III) (dipic)_2^-$	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$
2,0	4,1 \pm 0,3
4,0	8,3 \pm 0,5
6,0	12,6 \pm 0,6
8,0	16,8 \pm 0,7
10,0	21,1 \pm 1,2

TABELA VIII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(\text{NC})_5\text{Fe-4-pic}^{4-}$ em NaClO_4 0,1 M, a 25°C , $\text{I} = 0,1$ M e a diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$.

$10^4 \text{Co(III) (dipic)}_2^-$	$10^2 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1,6	$1,2 \pm 0,1$
2,0	$1,6 \pm 0,1$
4,0	$3,2 \pm 0,2$
6,0	$4,8 \pm 0,3$
8,0	$6,4 \pm 0,3$
10,0	$7,9 \pm 0,4$
12,0	$9,5 \pm 0,5$

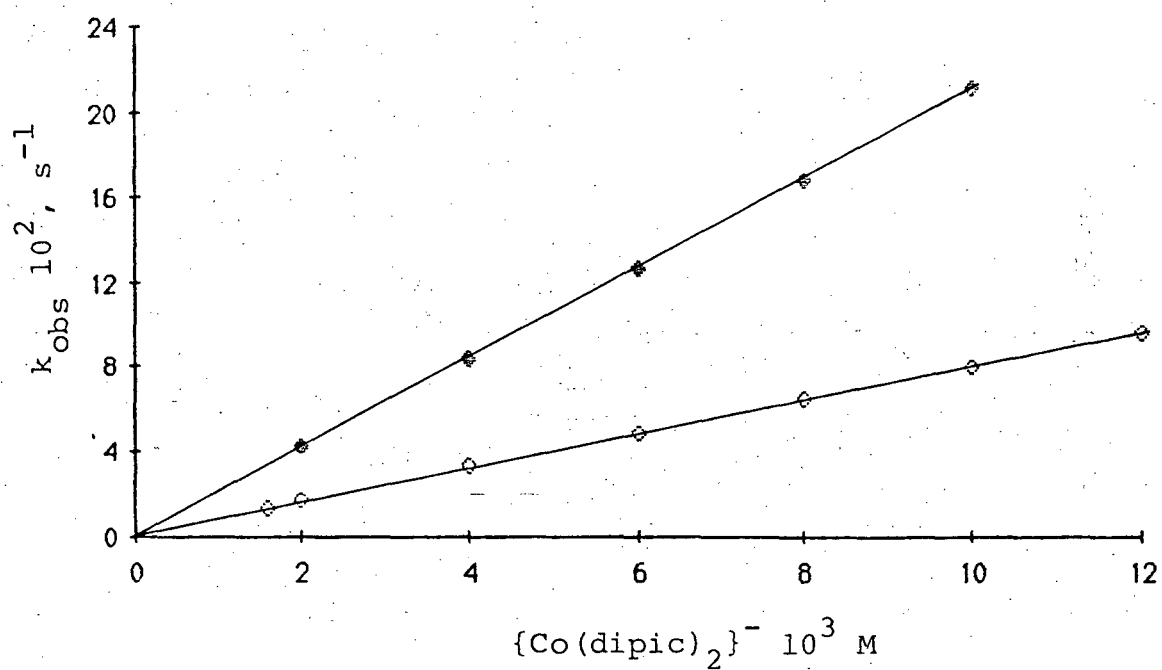


FIGURA 13 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $\{\text{Co}(\text{dipic})_2\}^-$ a 25° C para a reação com os complexos:

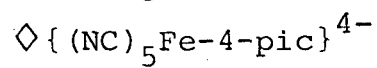
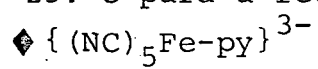


TABELA IX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(\text{NC})_5\text{Fe-pz}^{3-}$ em NaClO_4 0,1 M, a 25°C , $I = 0,1$ M e a diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$.

$10^3 \text{Co(III) (dipic)}_2^-$	$10^2 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,5	$0,52 \pm 0,01$
1,0	$1,1 \pm 0,1$
2,0	$2,2 \pm 0,1$
4,0	$4,5 \pm 0,3$
5,0	$6,8 \pm 0,4$
8,0	$9,1 \pm 0,6$

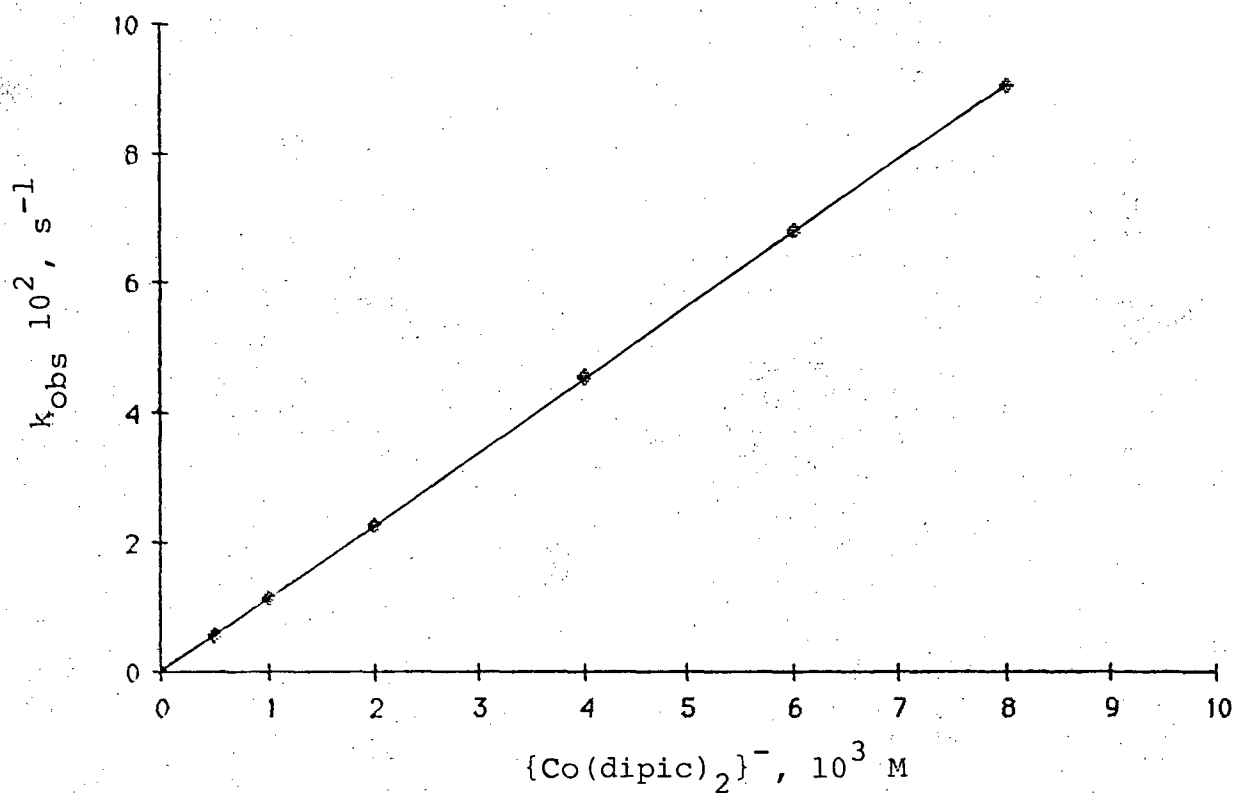


FIGURA 14 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $\{Co(dipic)_2\}^-$ à 25°C, para a reação com o complexo $\{[NC)_5Fe-pz\}^{3-}$.

TABELA X - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação de $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ em NaClO_4 0,1 M, a 25°C , $I = 0,1$ M e a diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$.

$10^4 \text{Co(III) (dipic)}_2^-$	$10^2 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,5	$6,4 \pm 0,8$
1,0	$12,0 \pm 0,9$
2,0	$23,2 \pm 1,8$
2,5	$28,8 \pm 1,7$

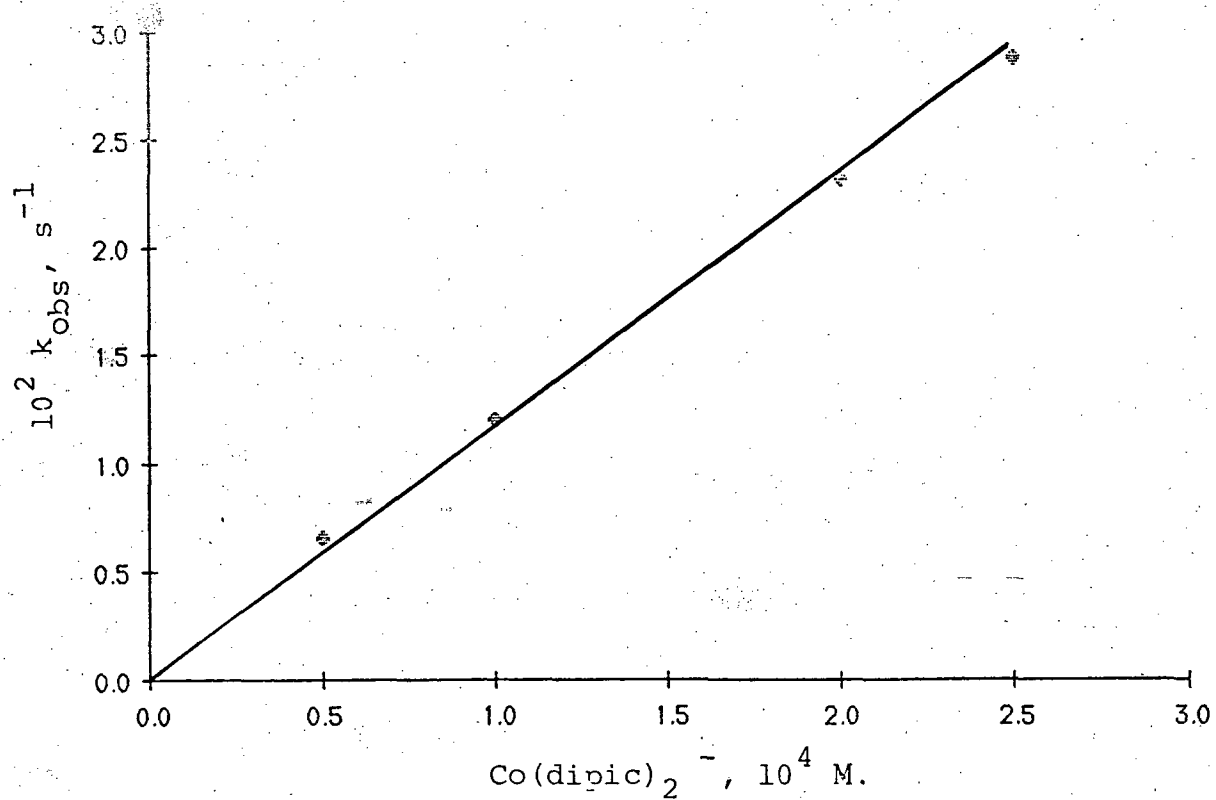


FIGURA 15 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de Co(dipic)_2^- para a reação com o $(\text{NC})_5\text{FeTh}^{3-}$.

TABELA XI - Constantes de velocidade de segunda ordem, para os complexos de $(\text{NC})_5\text{FeL}^{n-}$ (I - VII), obtidos a partir das constantes de velocidade observada.

COMPLEXOS	$k_{12}, \text{M}^{-1}, \text{s}^{-1}$
$(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}_2^{3-}$	$0,68 \pm 0,05$
$(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}^{4-}$	$3,60 \pm 0,2$
$(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}^{5-}$	$9,20 \pm 0,6$
$(\text{NC})_5\text{Fe-pz}^{3-}$	$11,40 \pm 0,9$
$(\text{NC})_5\text{Fe-py}^{3-}$	$212,50 \pm 12,5$
$(\text{NC})_5\text{Fe-4-pic}^{4-}$	$78,00 \pm 3,8$
$(\text{NC})_5\text{Fe-Th}$	$1120,00 \pm 86,4$

3.1.1 - Determinação dos parâmetros de ativação para a oxidação dos complexos do tipo $(NC)_5FeL^{n-}$ através de $Co(dipic)_2^-$.

Os parâmetros de ativação, ΔH^* e ΔS^* , foram obtidos a partir das constantes de velocidade determinadas para várias temperaturas na faixa de 10 a 45°C. As tabelas 12 a 18 e os gráficos de $\ln k_{12} / T$ versus $1 / T$ (figuras 16 a 22) mostram uma dependência linear (correlação de 0,99) em concordância com a equação de Eyring (equação 38).

TABELA XII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo de $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}_2^{3-}$ com $(\text{Co(III)})(\text{dipic})_2^- = 1,10^{-3} \text{ M}$ em HClO_4 0,1 M.

T °C	$k_{12}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
25	0,68
30	1,17
50	2,65
45	3,57
50	5,30

$$\Delta H_{12}^* = 14,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^* = -11,9 \text{ cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^* = 17,6 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

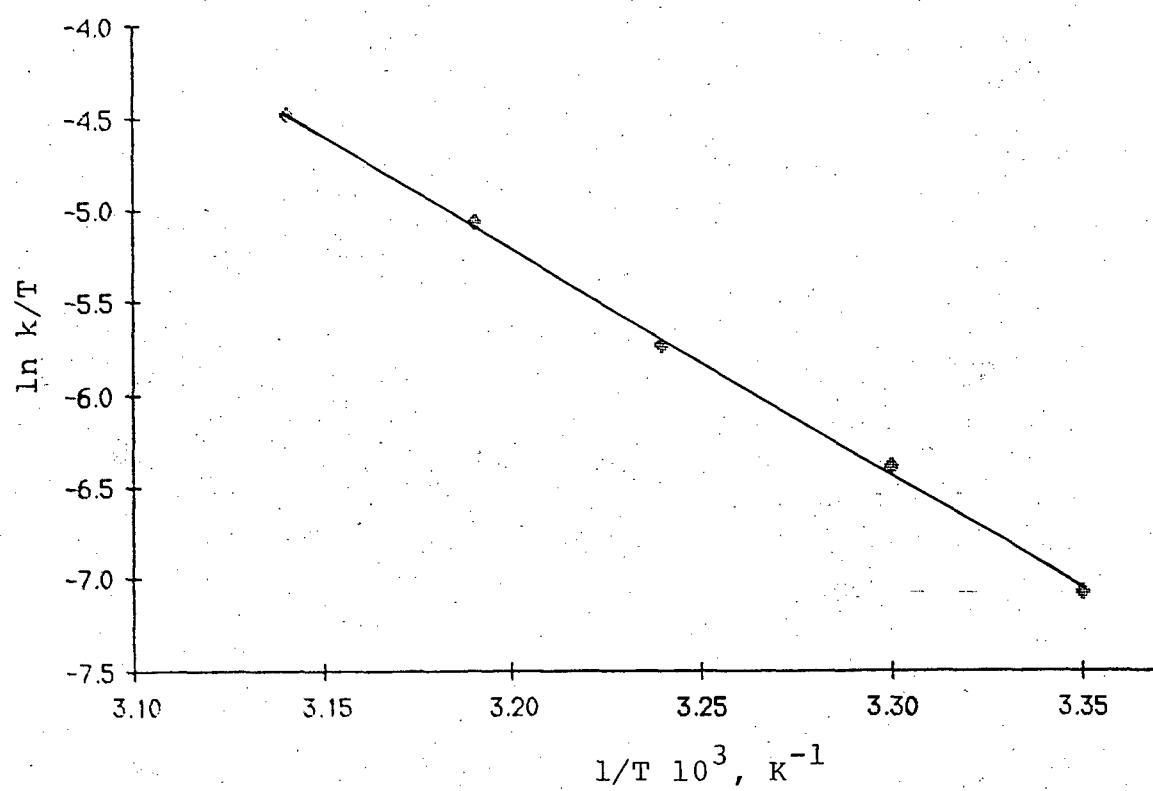


FIGURA 16. - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6-H}_2^{3-}$

TABELA XIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe$ -piraz-2,6- H^{4-} em pH 3,0 I = 0,1 M de $NaClO_4$ com $Co(dipic)_2^- = 1,10^{-3}M$.

T °C	$k_{12}, M^{-1}s^{-1}$
20	2,50
25	3,75
30	5,73
35	8,52
40	12,49

$$\Delta H_{12}^{\ddagger} = 14,0 \text{ K cal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^{\ddagger} = -8,7 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} = 16,6 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

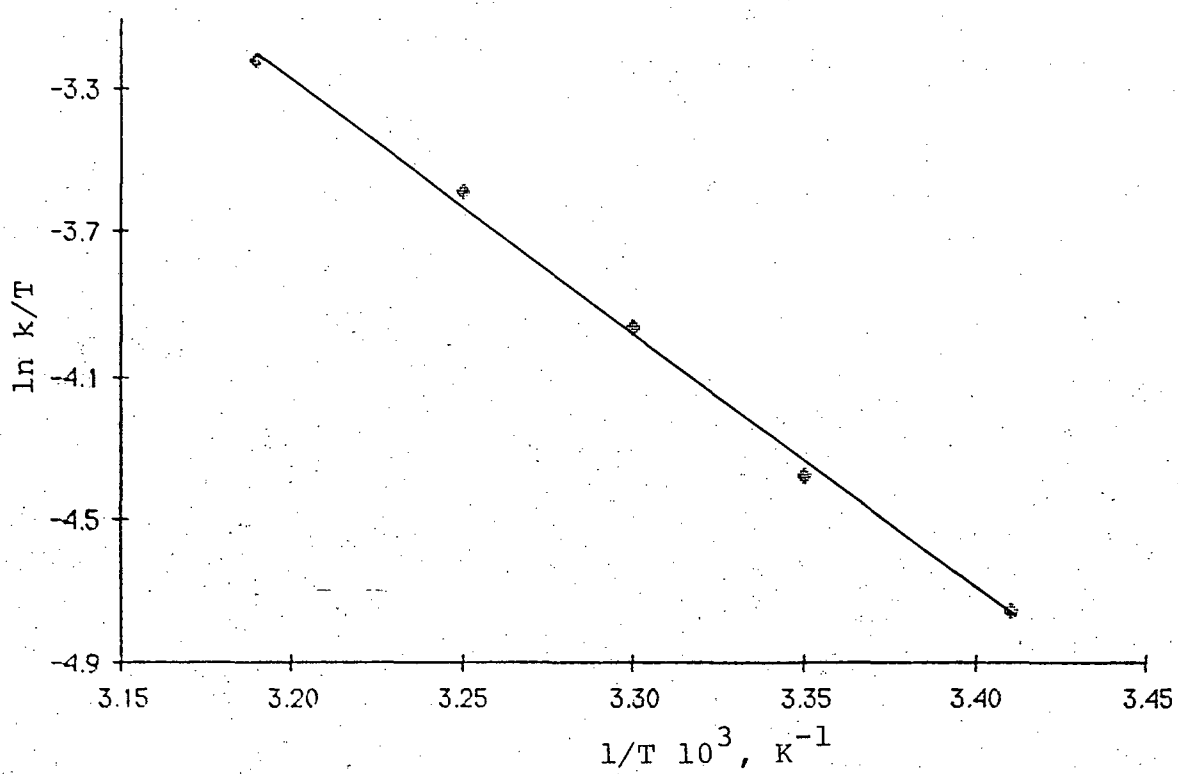


FIGURA 17 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6-H}^{4-}$.

TABELA XIV - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6}^{5-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M, com $Co(dipic)_2^- = 6,9 \cdot 10^{-4} M$.

T °C	$k_{12}, M^{-1}s^{-1}$
20	5,53
25	8,69
30	13,47
35	20,57
40	31,00

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 15,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = -3,5 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 16,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

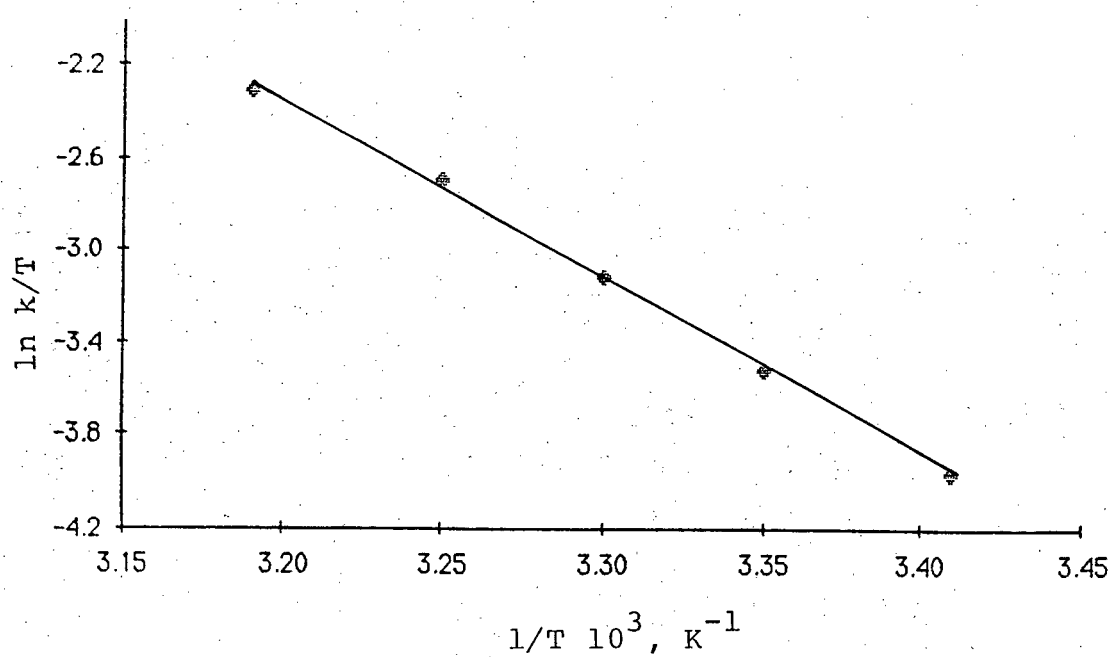


FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe\text{-piraz-2,6}^{5-}$.

TABELA XV - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-pz)^{3-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^- = 1,7 \cdot 10^{-3} M$.

T °C	k_{12} , $M^{-1}s^{-1}$
15	5,19
20	7,79
25	11,52
30	16,84
35	24,33

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 13,0 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = -10,0 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 16,0 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

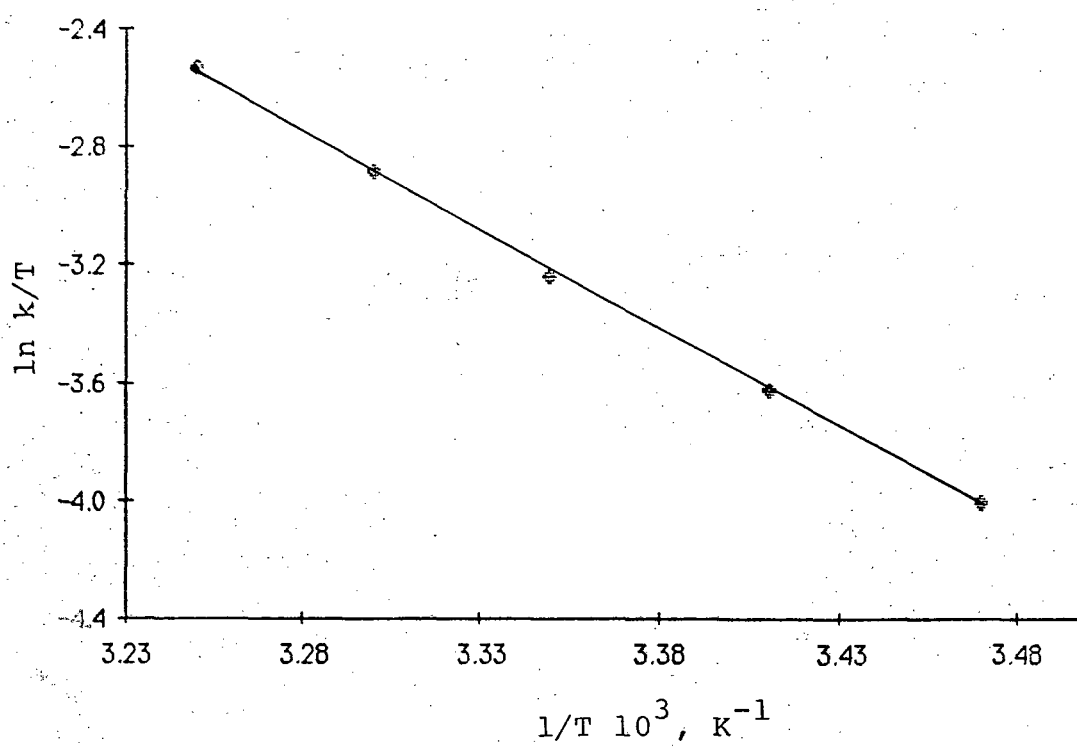


FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-pz^{3-}$.

TABELA XVI - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-py^{3-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^- = 6,8 \cdot 10^{-4} M$.

T °C	k_{12} , $M^{-1}s^{-1}$
10	114,80
15	149,08
20	190,36
25	239,60
30	302,60

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 7,7 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = -21,7 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 14,2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

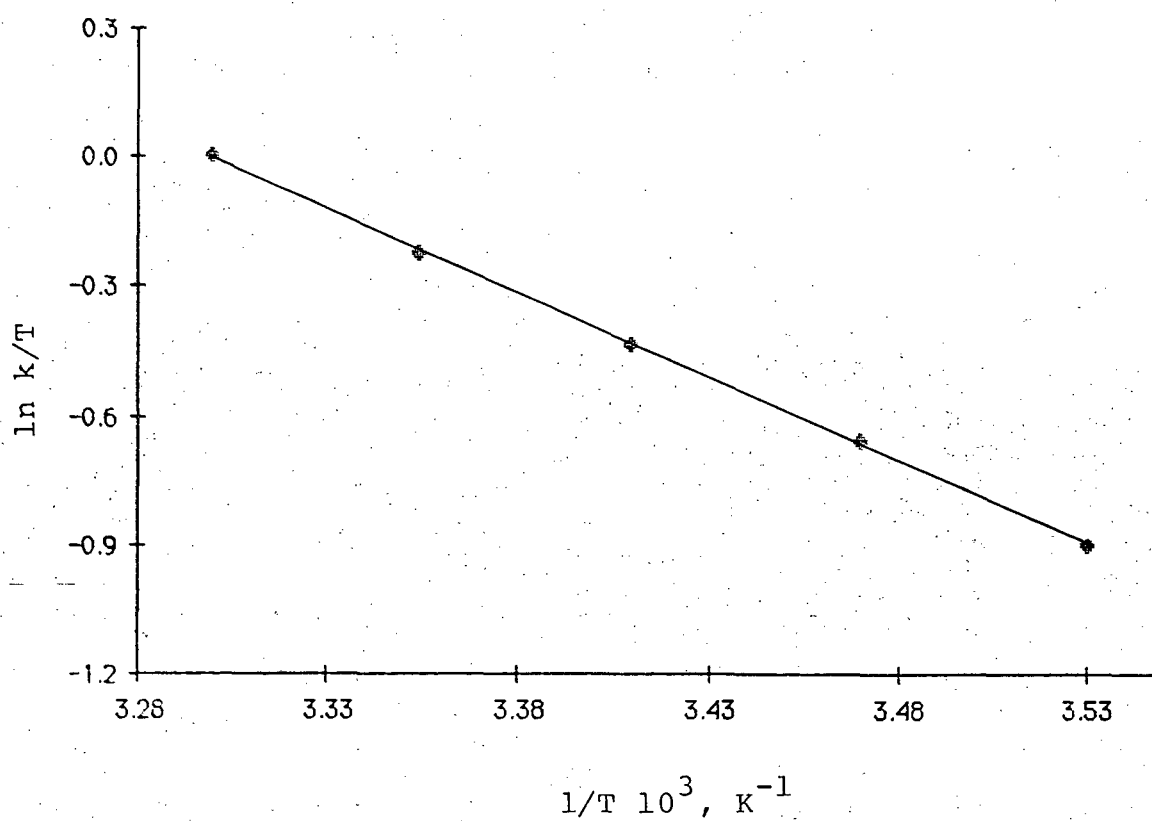


FIGURA 20 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-py^{3-}$.

TABELA XVII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-4-pic^{4-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_3^- = 5,8 \cdot 10^{-4} M$.

T °C	k_{12} , $M^{-1}s^{-1}$
15	41,3
20	66,9
25	94,6
30	157,2
35	236,1

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 14,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = -0,7 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 14,7 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

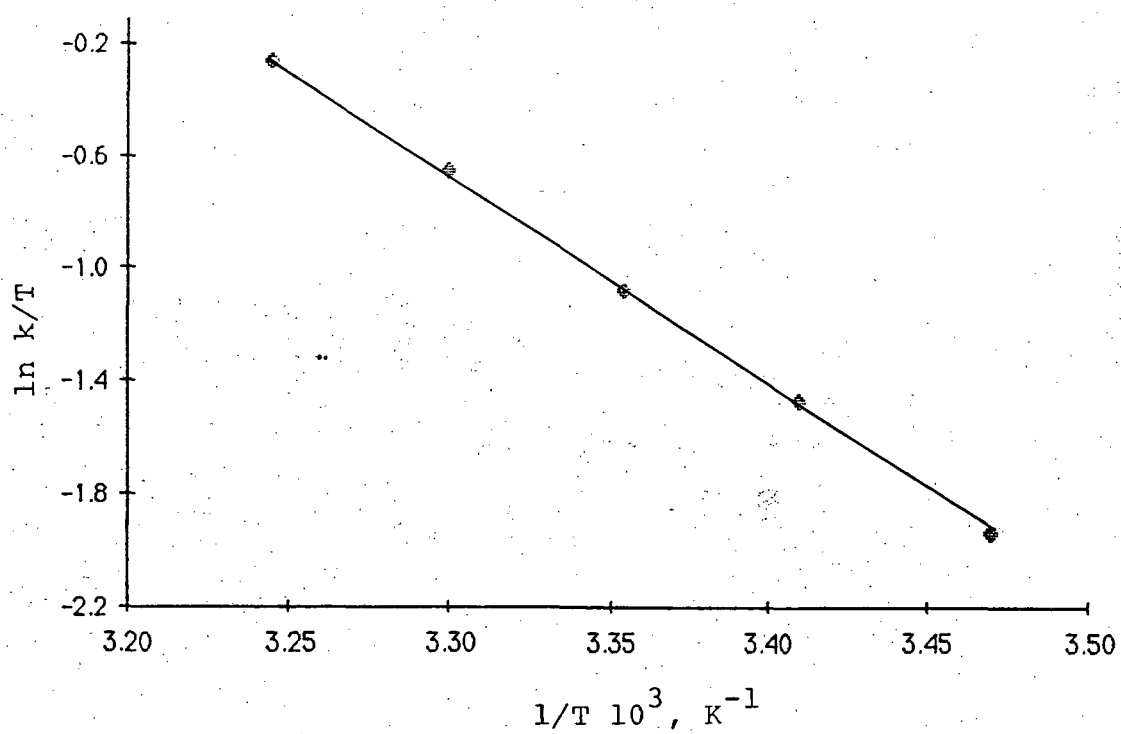


FIGURA 21 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-4-pic^{4-}$.

TABELA XVIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$, em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(dipic)_2^- = 1,10^{-5}$ M.

T °C	$10^2 k_{12}, M^{-1}s^{-1}$
10	6,6
15	8,8
20	11,6
25	15,2

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 8,8 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = 14,3 \text{ cal mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 13,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

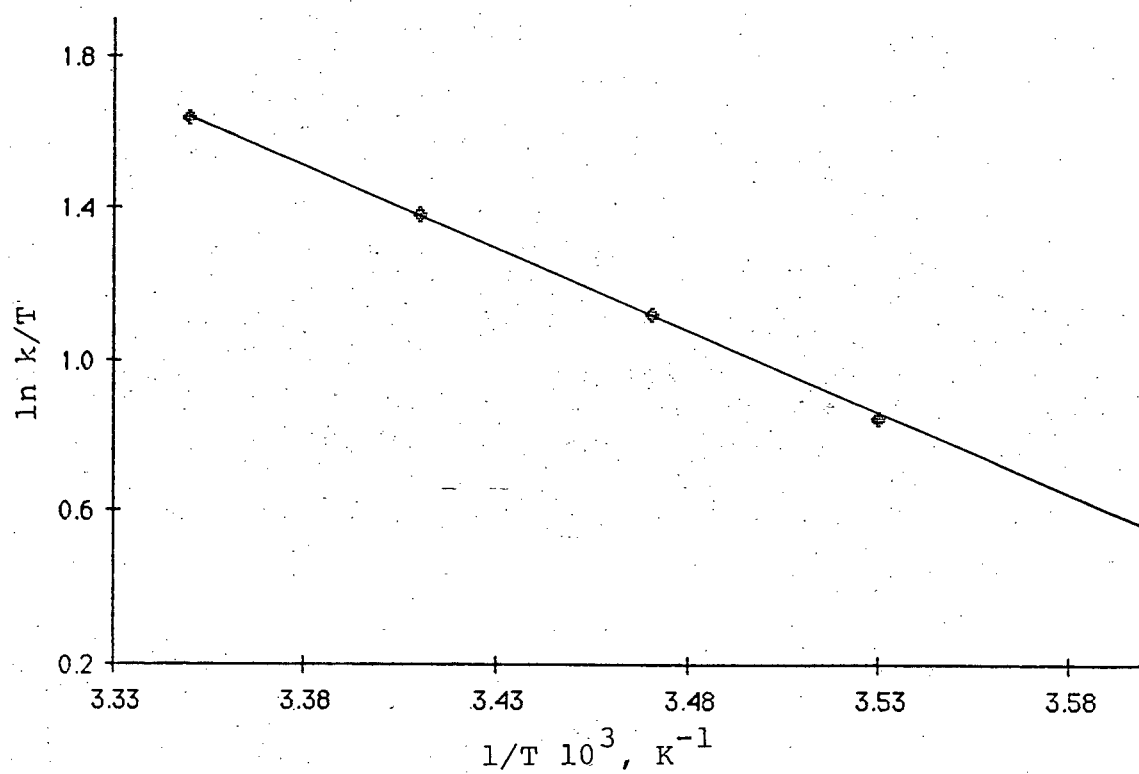


FIGURA 22 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a oxidação do complexo de $(NC)_5Fe-Th^{3-}$, em função da temperatura.

3.1.2 - Dependência de H^+ para a reação entre $(CN)_5Fe$ -piraz-2,6⁵⁻ e $Co(dipic)_2^-$.

A cinética da oxidação do complexo $(CN)_5Fe$ -piraz-2,6⁵⁻ através de $Co(III)(dipic)_2^-$ foi estudada variando-se a concentração de H^+ e mantida a força iônica constante ($I = 0,1M NaClO_4/HClO_4$). Os resultados das constantes de velocidade de segunda ordem em função do pH são apresentados na tabela 19.

TABELA XIX - Constantes de velocidade de segunda ordem para os complexos de $(NC)_5Fe$ -piraz-2,6⁵⁻, em função do pH, a 25°C e $I = 0,1 M$.

Complexos	$k_{12}, M^{-1}s^{-1}$
$(NC)_5Fe$ -piraz-2,6- H_2 ³⁻	0,68 ^a
$(NC)_5Fe$ -piraz-2,6- H ⁴⁻	3,60 ^b
$(NC)_5Fe$ -piraz-2,6 ⁵⁻	9,20 ^c

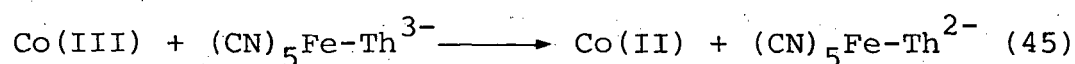
a) Em solução de $HClO_4$ 0,1 M pH 1.

b) pH 3,0, tampão acetato de $NaClO_4$ 0,1 M.

c) Em solução de $NaClO_4$ 0,1 M. pH 6,5.

3.2 - Cinética da redução dos complexos Co(EDTA)^- , Co(Ox)_3^{3-} e Co(dipic)_2^- através de $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$.

A estequiometria da redução desses complexos de cobalto(III) através do redutor comum $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ também demonstrou ser de 1:1 conforme equação (37).



As medidas cinéticas para essas reações, foram realizadas em meio perclorato de sódio, ($I = 0,1 \text{ M}$), sob condições de pseudo primeira ordem, utilizando-se os complexos de cobalto(III) em excesso, sendo que as reações foram acompanhadas espectrofotometricamente em 596 nm , $\lambda \text{ max}$ da espécie $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{2-}$.

A lei de velocidade experimental encontrada está de acordo com a equação (43) para reagentes que possuem cargas iguais, sendo que os resultados revelaram comportamento típico de segunda ordem (primeira ordem em relação a cada um dos reagentes), conforme indicam os valores apresentados nas tabelas 20 e 21 e figuras 23 e 24.

Os parâmetros de ativação, ΔH^* e ΔS^* , foram obtidos utilizando-se a equação de Eyring (equação 38), para medidas de constantes de velocidade em várias temperaturas, conforme tabelas 25 e 26. Os gráficos de $\ln k_{12}/T$ versus $1/T$ mostraram comportamento linear em todos os casos, em concordância com a equação de Eyring. (figuras 25 e 26).

TABELA XX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação do $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ em NaClO_4 0,1 M, a 25°C , $I = 0,1$ M e a diferentes concentrações de Co(EDTA)^- .

$10^3 \text{ Co(III) (EDTA)}^-$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
0,5	$0,9 \pm 0,1$
1,0	$1,6 \pm 0,3$
4,0	$6,0 \pm 0,4$
6,0	$8,9 \pm 0,8$
8,0	$11,8 \pm 1,0$

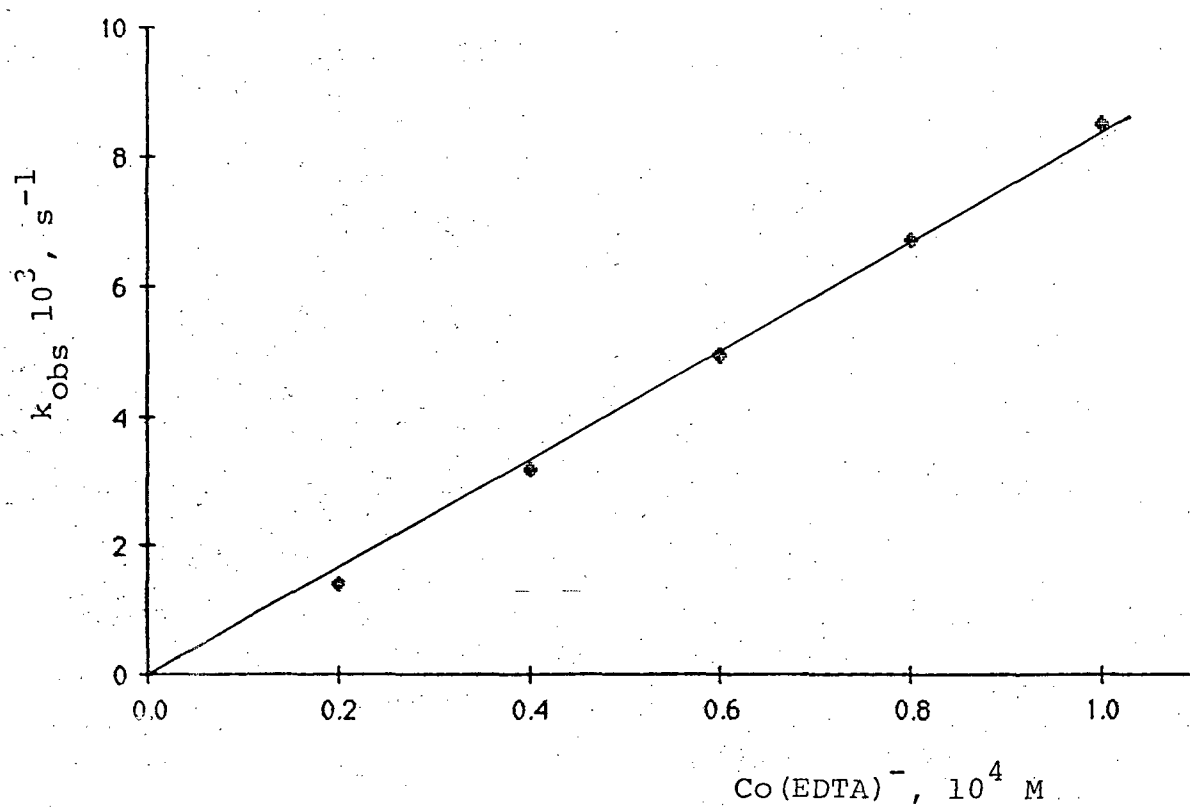


FIGURA 23 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de Co(EDTA)^- à 25° C, para a reação com o complexo de $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$.

TABELA XXI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para oxidação do $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$ em NaClO_4 0,1 M a 25°C , $I = 0,1 \text{ M}$ e a diferentes concentrações de $\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$.

$10^4 \text{ Co(III) (Ox)}_3^{3-}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
2,0	$1,4 \pm 0,1$
4,0	$3,2 \pm 0,1$
6,0	$4,9 \pm 0,2$
8,0	$6,7 \pm 0,2$
10,0	$8,5 \pm 0,4$

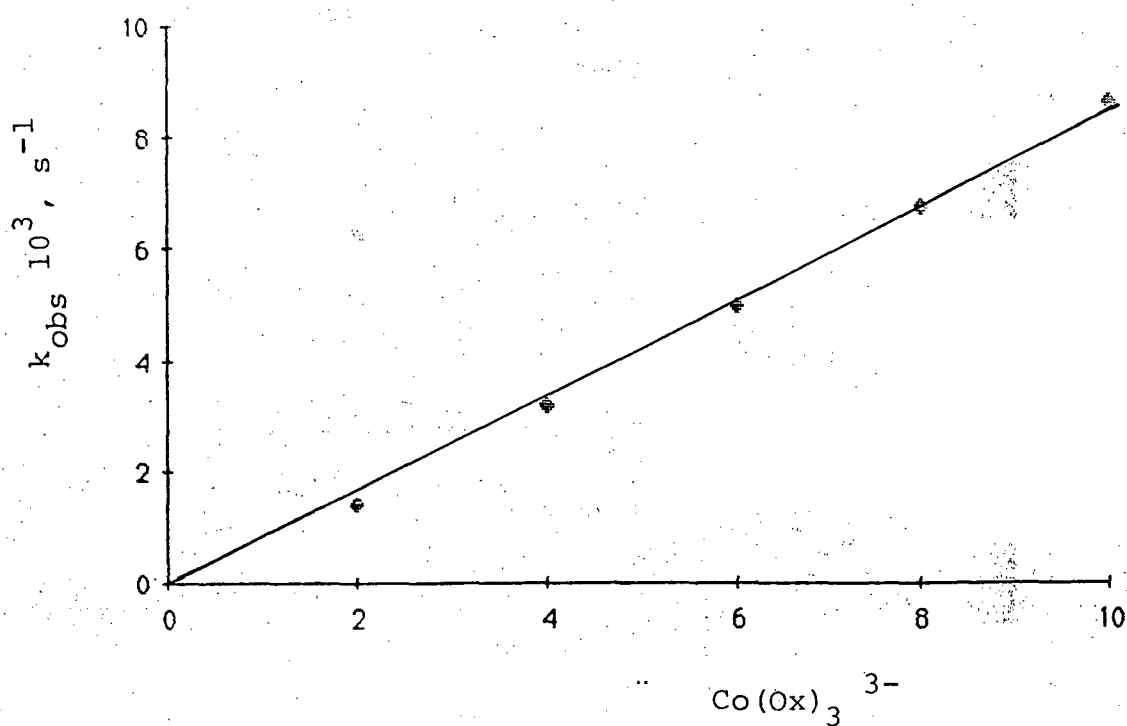


FIGURA 24 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de Co(Ox)_3^{3-} à 25°C para a reação com o complexo $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$.

TABELA XXII - Parâmetros Termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(EDTA)^- = 1,7 \cdot 10^{-3}$ M.

T °C	$k_{12}, M^{-1}s^{-1}$
20	1,2
25	1,7
30	2,3
35	3,13
40	4,2

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 10,5 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = 20,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 17,1 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

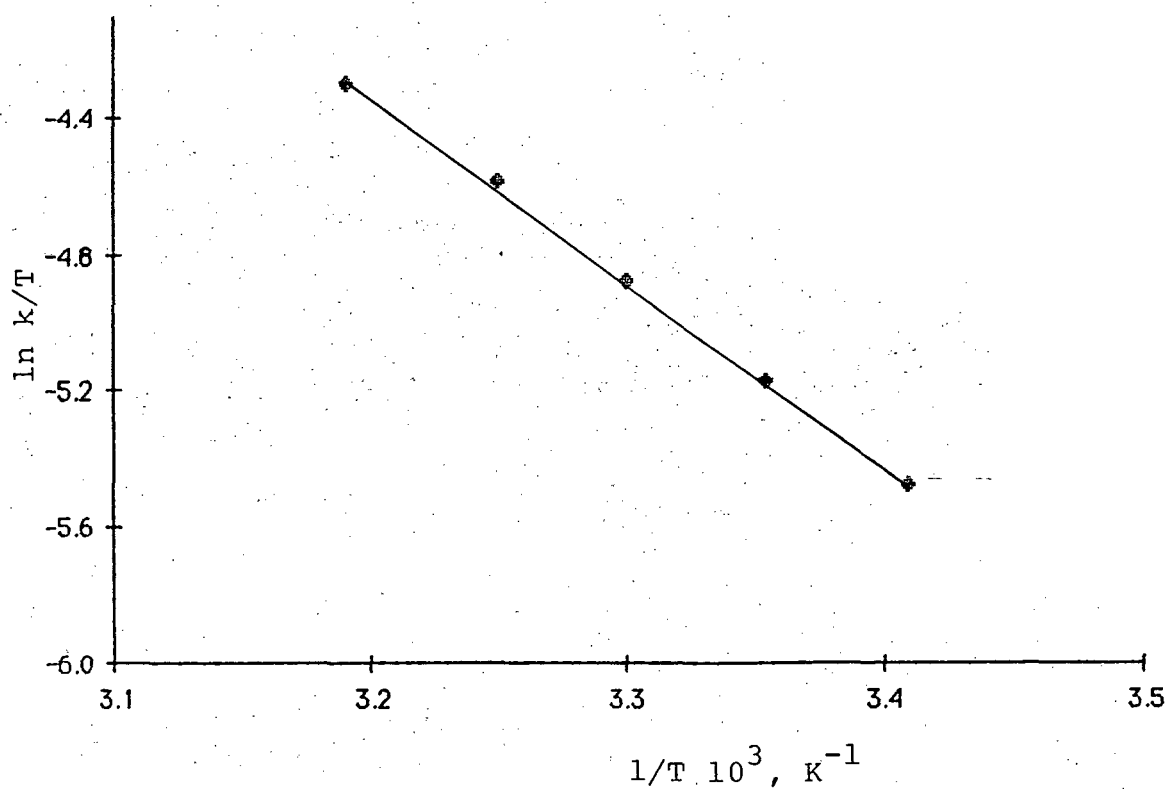


FIGURA 25 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ pelo $Co(EDTA)^-$.

TABELA XXIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ em $NaClO_4$ 0,1 M com $Co(Ox)^{3-} = 5 \cdot 10^{-4}$ M.

T °C	$k_{12}, M^{-1} s^{-1}$
15	4,5
20	6,1
25	8,3
30	11,2
35	14,9

$$\Delta H_{12}^{\ddagger} = 10,3 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^{\ddagger} = 19,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} = 16,2 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

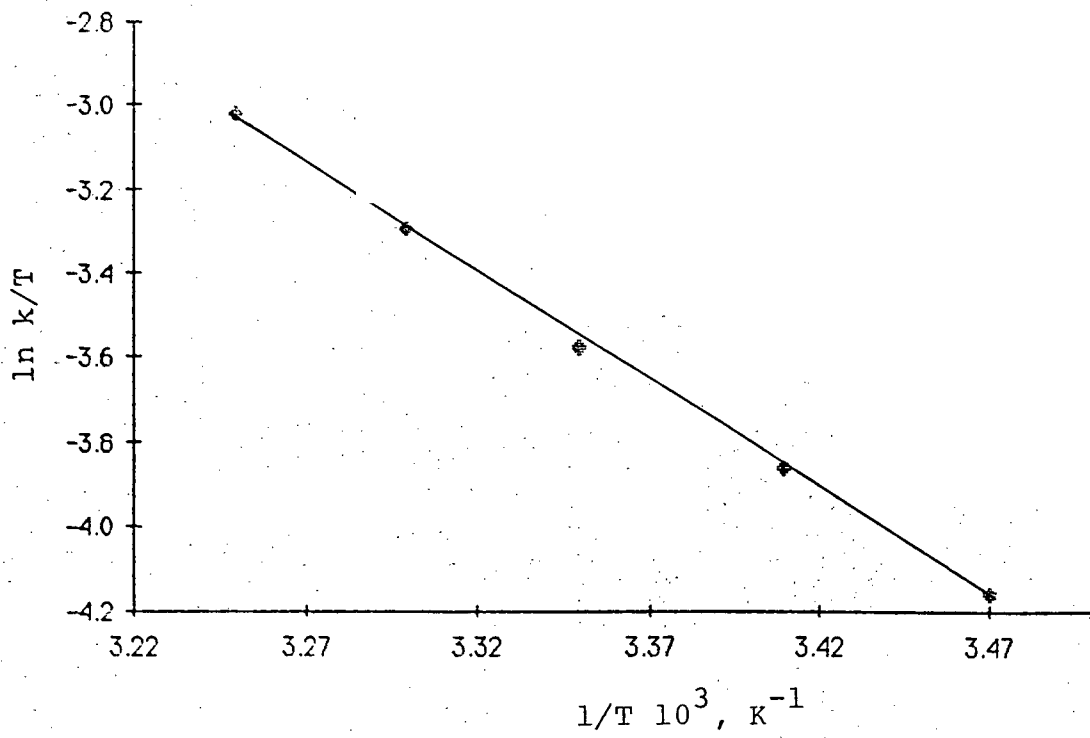


FIGURA 2.6 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação do complexo $(NC)_5Fe-Th^{3-}$ pelo $Co(Ox)_3^{3-}$.

3.3 - Espectro de absorção e produtos das reações.

Os espectros de absorção na região do visível para os complexos do tipo $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{II})\text{L}^{n-}$ (complexos de I a VII) mostram uma banda intensa na faixa de 400 a 520 nm conforme dados apresentados na tabela II, em concordância com a literatura. Esta absorção máxima está indicada como sendo bandas de transferência de carga do tipo metal ligante, $\text{M}(\text{II}) \longrightarrow \text{L}$, tanto para os complexos de ferro(II) bem como para complexos de rutênio (II) do tipo $(\text{NH}_3)_5\text{RuL}^{n+}$ 18,43,56-59.

Os complexos $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{II})\text{piraz-2,6}^{5-}$ apresenta absorção máxima em 478 nm ($\epsilon = 4,8 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pH ~ 6 o qual é deslocado para um comprimento de onda de menor energia, $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4,5 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em pH 3, caracterizando a espécie monoprotonada, $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{II})\text{piraz-2,6-H}^{4-}$, com um $\text{pK}_a = 3,75$ ¹⁸.

Os produtos primários das reações, os correspondentes complexos de pentacianoferratos(III) com ligantes N-heterocíclicos e tiouréia, foram separados da mistura após o término da reação, utilizando-se cromatografia de coluna. Os espectros eletrônicos dessas espécies encontram-se ilustrados na figura 27. A redução com ácido ascórbico permite converter de forma quantitativa, as espécies oxidadas para os correspondentes complexos de ferro (II), confirmando dessa forma a permanência dos ligantes heterocíclicos na primeira esfera de coordenação tanto nas espécies Fe(II) bem como nas espécies Fe(III).

O íon complexo bis-dipicolina do cobalto(II), $\text{Co}(\text{dipic})_2^{2-}$, também foi identificado em solução através de espectroscopia UV-Vis como o outro produto das reações entre

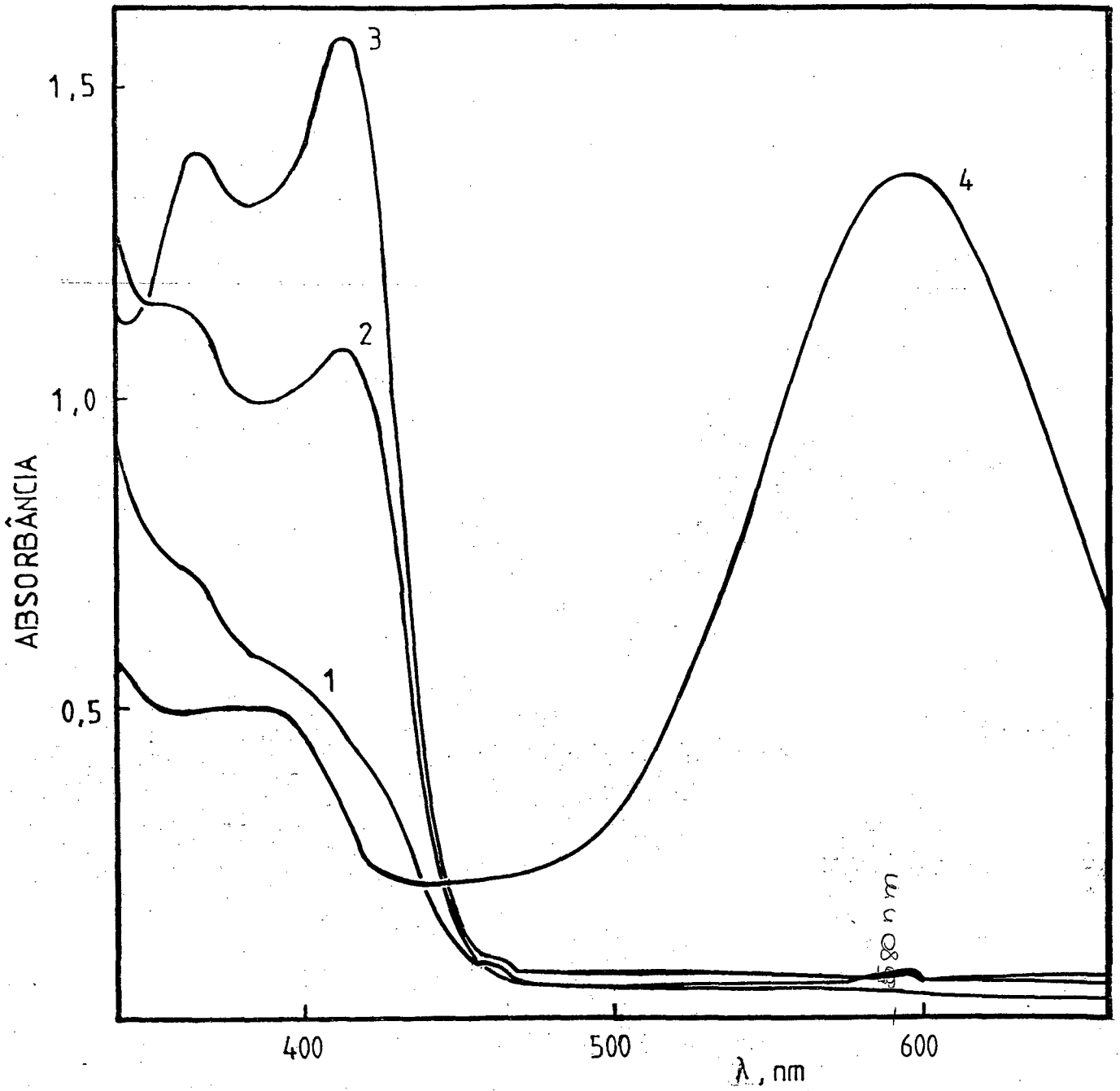


FIGURA 27 - Espectros de absorção na região do visível, para os complexos de $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{III})\text{L}^{n-}$.

- 1 - $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{III})$ -piraz-2,6 4-
 2 - $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{III})$ -4-pic 3-
 3 - $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{III})$ -py 2-
 4 - $(\text{NC})_5\text{Fe}(\text{III})$ -Th 2-

$(\text{NC})_5\text{Fe(II)L}^{n-}$ e Co(dipic)_2^- . O espectro foi comparado com aquele obtido a partir da redução da espécie Co(III) com ácido ascórbico demonstrando se tratar da mesma espécie, conforme mostra a figura 28.

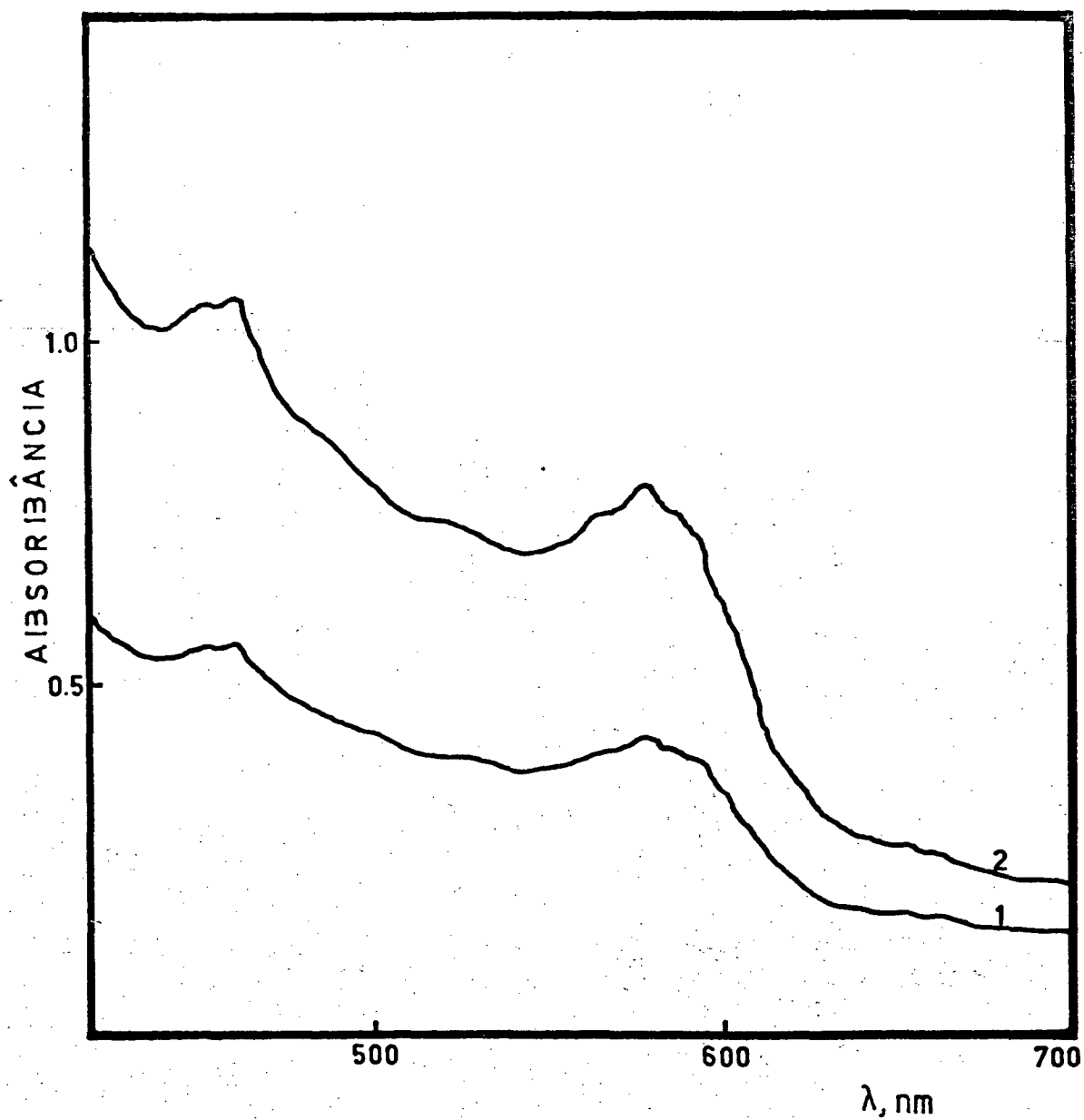


FIGURA 28 - Espectro de absorção na região do visível para o complexo $\text{Co}(\text{dipic})_2^{2-}$ em solução aquosa.

- 1 - $\text{Co}(\text{dipic})_2^{2-}$ reduzido pelo complexo de $(\text{NC})_5\text{Fe-Th}$ e separado por coluna cromatográfica.
 2 - $\text{Co}(\text{dipic})_2^{2-}$ reduzido pelo ácido ascórbico.

CAPÍTULO IV

1. DISCUSSÃO

Os dados cinéticos e os parâmetros de ativação a parecem resumidos na tabela 24.

A mudança de absorção durante a reação entre $(\text{NC})_5\text{Fe(II)}\text{L}^{n-}$ (complexos I - VII) e o oxidante $\text{Co(III)(dipic)}_2^-$ mostram que os complexos de ferro(II) são completamente oxidados para os correspondentes complexos de ferro(III). O mesmo argumento pode ser utilizado para as reações entre o redutor $(\text{NC})_5\text{Fe(II)}\text{Th}^{3-}$ e os complexos de $\text{Co(III)(dipic)}_2^-$, Co(EDTA)^- e Co(Ox)_3^{3-} quando se pode observar a formação quantitativa do complexo azul intenso, $(\text{NC})_5\text{Fe(III)}\text{Th}^{2-}$.

A diferença de reatividade observada para as reações dos complexos $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}_2^{3-}$ (I), $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6-H}^{4-}$ (II) e $(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}^{5-}$ (III), tabela 19 com o oxidante comum Co(dipic)_2^- pode ser justificada através dos potenciais redox das espécies Fe(III)/Fe(II) . A tabela 25 ilustra os valores de $E_{1/2}^{\text{O}}$, a razão das constantes de velocidade medidas e a razão das constantes de velocidade calculadas a partir da equação de Marcus^{1,20,23,27} aplicada para duas diferentes reações, utilizando-se um oxidante comum (equação 46)

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{k_{22} K_{12} f_{12}}{k_{33} K_{13} f_{13}} \right)^{1/2} \quad (46)$$

As constantes k_{22} e k_{33} representam as constantes

TABELA 24 - Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos para a Reação entre os complexos $(CN)_5FeL^{n-}$.

COMPLEXOS	K_{12}	$k_{12} M^{-1} s^{-1}$	f	$\Delta H^* kcal M^{-1}$	$\Delta S^* kcal M^{-1}$	$\Delta G_{12}^* kcal M^{-1}$	$\Delta G_{12}^{\circ} kcal M^{-1}$
$(CN)_5Fe(II)piraz\ 2,6\ H_2^{3-}$	8,55	0,68	0,98	14,1	-11,9	17,6	-1,3
$(CN)_5Fe(II)piraz\ 2,6\ H^{4-}$	$2,86 \cdot 10^2$	3,6	0,86	14,0	- 8,7	16,6	-3,3
$(CN)_5Fe(II)piraz\ 2,6\ 5^-$	$1,12 \cdot 10^3$	9,2	0,793	15,1	- 3,5	16,1	-4,2
$(CN)_5Fe(II)pz^{3-}$	$2 \cdot 10^3$	11,4	0,76	13,0	-10,0	15,96	-4,5
$(CN)_5Fe(II)py^{3-}$	$4,6 \cdot 10^4$	212,5	0,566	7,7	-21,7	14,20	-6,3
$(CN)_5Fe(II)4-pic^{4-}$	$1 \cdot 10^5$	78,0	0,54	14,5	- 0,7	14,70	-6,8
$(CN)_5Fe(II)Th^{3-}$	$3,49 \cdot 10^7$	11200	0,247	8,8	-14,3	13,1	-10,3

TABELA XXV - Potenciais redox para as espécies de Fe(II) e Co(III).

COMPLEXOS	$E_{1/2}^{\circ}$ V	Ref.
$(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$	0,690	18
$(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}^{4-}$	0,600	18
$(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}^{5-}$	0,565	18
$(\text{NC})_5\text{Fe-pz}^{3-}$	0,550	60
$(\text{NC})_5\text{Fe-py}^{3-}$	0,470	60
$(\text{NC})_5\text{Fe-4-pic}^{4-}$	0,450	60
$(\text{NC})_5\text{Fe-Th}^{3-}$	0,300	60
$\text{Co}(\text{dipic})_2^-$	0,745	62, 67
$\text{Co}(\text{EDTA})^-$	0,380	61
$\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$	0,570	61

de velocidade de auto-troca do elétron para os pares de espécies diprotonada-monoprotonada, diprotonada-deprotonada e monoprotonada-deprotonada (complexos I - VIII).

É razoável assumir que as constantes de auto-troca eletrônica para essas espécies sejam semelhantes, conforme foi demonstrado por Lappin⁶³ e Laranjeira para os pares $Ni^{III/II} L^{+/0}$ e $Ni^{III/II} L H^{2+/+}$, (L - representa um ligante hexadentado com um grupo oximato disponível para protonação). Dessa forma, a equação 46 pode ser simplificada para:

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{K_{12} f_{12}}{K_{13} f_{13}} \right)^{1/2} \quad (47)$$

conforme mostram os dados da tabela 26, estes resultados estão em excelente concordância demonstrando dessa forma que a força redutora (diferentes potenciais redox) representa o fator determinante nas diferentes velocidades de reação. Neves e Wieghardt¹⁸ demonstraram existir um comportamento semelhante para os correspondentes complexos de rutênio.

TABELA XXVI - Razão das constantes de velocidade calculada e medidas para a oxidação dos complexos (I - III) através de $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$; $I = 1,0 \text{ M HClO}_4/\text{NaVIO}_4$, 25°C .

COMPLEXOS	$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{K_{12} f_{12}}{K_{13} f_{13}} \right)^{1/2}$	
	medido	calculado
$\frac{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{piraz-2,6}^{5-}}{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{piraz-2,6 H}_2^{3-}}$	13,5	10,5
$\frac{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{piraz-2,6 H}^{4-}}{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{piraz-2,6 H}_2^{3-}}$	5,3	5,4
$\frac{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{piraz-2,6}^{5-}}{(\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{II}}\text{piraz-2,6 H}^{4-}}$	2,5	2,0

Conforme foi apresentado no capítulo I, Marcus ²⁰ derivou uma expressão (equação 25 e 26) que estabelece uma relação linear de energia livre, baseado num modelo de transferência eletrônico, adiabático onde a probabilidade dos reagentes serem convertidos em produtos no estado de transição é igual a um. A equação (26) pode ser reescrita como:

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} = 0,5\Delta G_{11}^{\ddagger} + 0,5\Delta G_{22}^{\ddagger} + 0,5\Delta G_{12}^{\circ} - 1,15 RT \log f \quad (48)$$

O gráfico de $(\Delta G_{12}^{\ddagger} - 0,5\Delta G_{11}^{\ddagger} + 1,15 RT \log f)$ versus $-\Delta G_{12}^{\circ}$ para as reações dos complexos (I - VII) com o redutor $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$, resulta numa reta com inclinação do 0,54 em concordância com o valor previsto pela equação (40).

O valor de ΔG_{11}^{\ddagger} , igual a energia livre de ativação para as reações de auto-troca dos diversos complexos de ferro(II)/ferro(III) foi calculada tomando-se por base a constante de auto-troca determinada para o complexo de rutênio¹⁸ $(\text{NH}_3)_5\text{Ru-piraz-2,6 H}_2^{3+/2+}$, $k_{11} = 3,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 25°C e $I = 0,1 \text{ M}$. Esta consideração é razoável, baseado no fato de que as constantes de auto-troca para as espécies $(\text{NH}_3)_5\text{Ru-py}^{3+/2+}$ e $(\text{NC})_5\text{Fe-py}^{2-/3-}$ são essencialmente idênticas^{64,65}.

O intercepto no gráfico (figura 29) resulta num valor de $\Delta G_{22}^{\ddagger} = 28 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, $k_{22} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ o que corresponde à constante de auto-troca eletrônica para $\text{Co}(\text{dipic})^{-/2-}$. Este resultado está em completa discordância com aquele calculado por Gray^{47,66}, $k_{22} = 4 \cdot 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, valendo-se da reação entre $\text{Co(III)(dipic)}_2^-$ e Fe(II)(EDTA)^{2-} - $k_{12} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. No

TABELA XXVII - Relação entre a energia livre padrão e a energia livre de ativação para a oxidação dos complexos de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{n-}$ pelo $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$.

ΔG_{12}^0 kcal/mol ⁻¹	$\Delta G_{12}^* - 0,5\Delta G_{11}^* + 1,15RT \lg f$ (kcal/mol ⁻¹)
-1,3	13,40
-3,3	12,36
-4,2	11,83
-4,5	11,68
-6,3	9,83
-6,8	10,32
-10,3	8,49

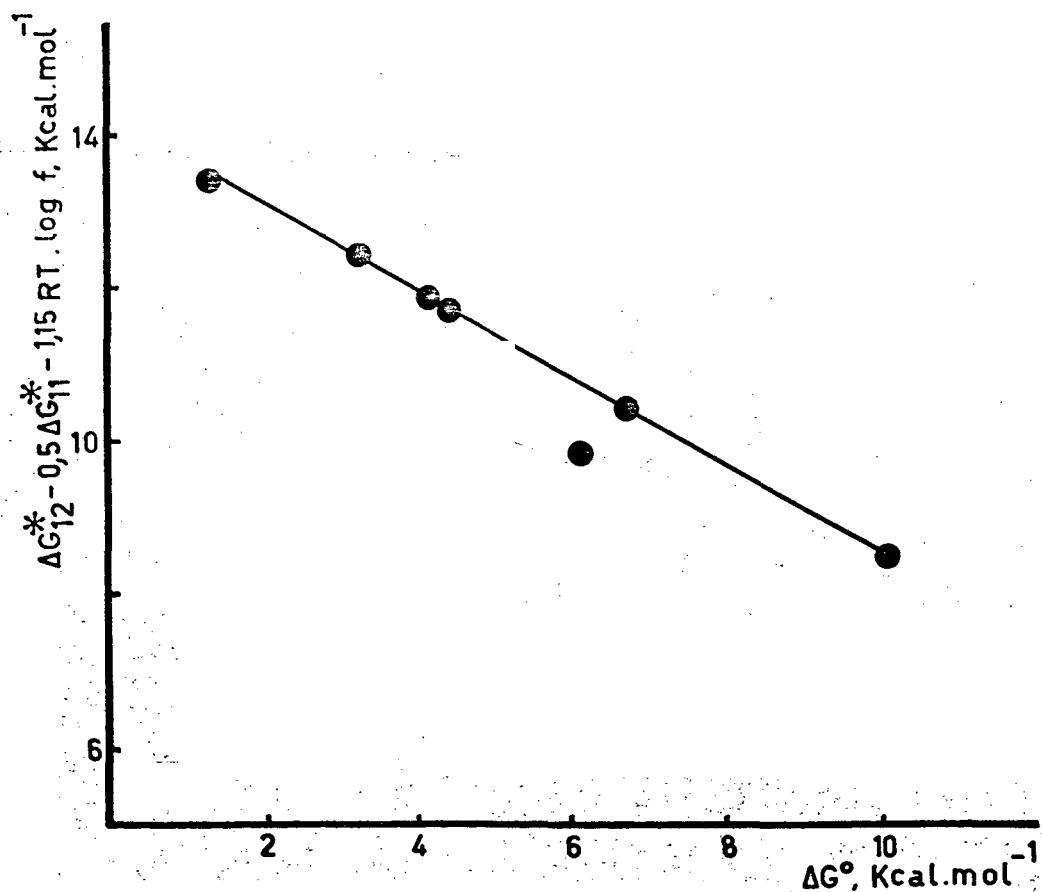
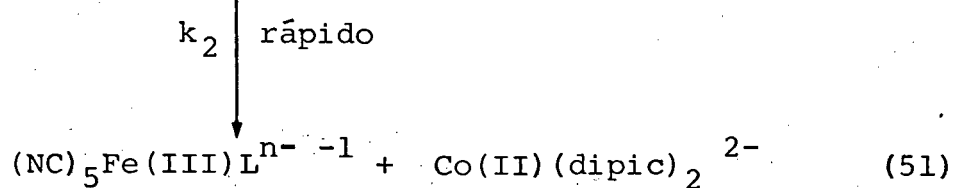
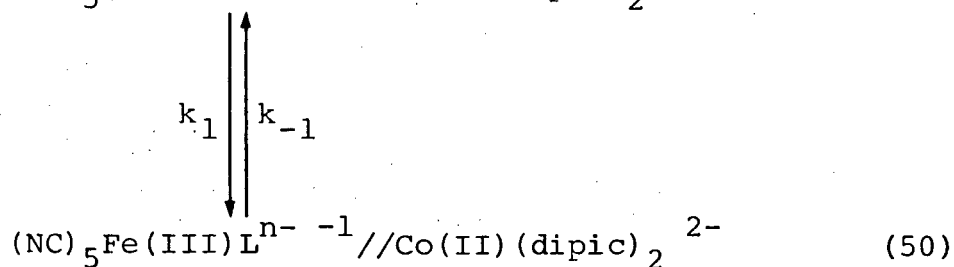
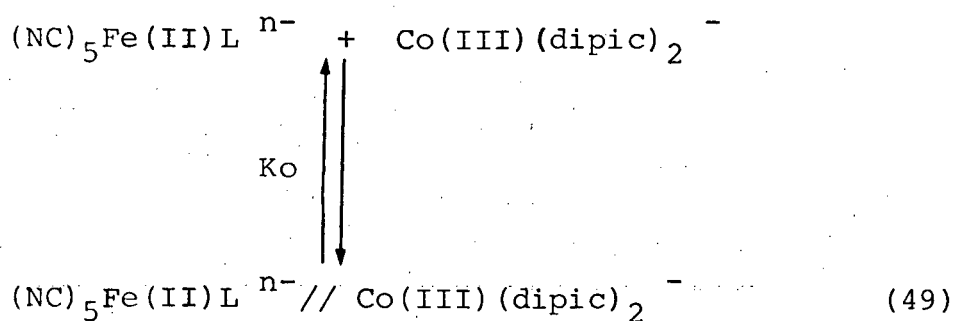


FIGURA 29 - Correlação linear da variação da energia livre de ativação versus a variação da energia livre padrão, segundo Marcus, para a oxidação dos complexos de $(NC)_5FeL^{n-}$ pelo $Co(dipic)^-$.

entanto esta acentuada discrepância se deve ao fato do autor utilizar um valor do potencial redox de 0,4 V para $\text{Co}(\text{dipic})_2^{-/2-}$, obtido por medidas eletroquímicas convencionais, discordando completamente dos valores encontrados recentemente por Yandell⁶² $E_{1/2}^{\circ} = 0,747$ V (medido por titulação potenciométrica) e Hermann⁶⁷ $E_{1/2}^{\circ} = 0,745$ V (medido por voltametria cíclica com eletrodo de trabalho Au). Utilizando-se um valor de $E_{1/2}^{\circ} = 0,12$ V, $k_{11} = 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (68-71) para $\text{Fe}(\text{EDTA})^{-/2-}$ e o valor de $k_{12} = 2,3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a reação cruzada com $\text{Co}(\text{dipic})_2^{-}$, obtem-se $k_{22} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a reação de auto-troca de $\text{Co}(\text{dipic})_2^{-/2-}$, em discreta concordância com o valor por nós encontrado.

As constantes de auto-troca encontrada para os complexos de $\text{Co}(\text{dien})(\text{dipic})^{+/0}$, $k_{11} = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $\text{Co}(\text{dpt})(\text{dipic})^{+/0}$, $k_{11} = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 25°C, $\text{T} = 0,1 \text{ M}$, utilizando-se como redutor o complexo $(\text{NH}_3)_5\text{Ru-piraz-2,6 H}_2^{2+}$ vem reforçar os nossos resultados¹⁸. O mesmo autor também estudou as reações para os complexos estruturalmente similares, $\text{Co}(\text{dien})(\text{piraz-2,6})^{+/0}$ e $\text{Co}(\text{dpt})(\text{piraz-2,6})^{+/0}$ encontrando constantes de auto-troca sensivelmente maiores, $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $0,74 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. O fato é esclarecido considerando-se que o ligante piraz-2,6 = pirazina-2,6 dicarboxilato é um melhor aceptor π quando comparado ao ligante dipic = piridina-2,6-dicarboxilato, o qual pode diminuir a energia de reorganização da esfera interna¹⁸.

Na verdade, a relação linear encontrada na figura 28 representa uma evidência experimental para um mecanismo comum para a série de reações aqui estudadas. O fato dos complexos de ferro(II) bem como o oxidante comum $\text{Co}(\text{III})(\text{dipic})_2^{-}$ serem cineticamente inertes indica que o mecanismo de esfera externa é operativo para essas reações (equações 49, 50 e 51)



O mecanismo proposto, equa\u00e7\u00f5es 49 a 52 \u00e9 refor\u00e7ado atrav\u00e9s da identifica\u00e7\u00e3o dos produtos finais das rea\u00e7\u00f5es (espectros figuras 26 e 27) que mostram claramente que a primeira esfera de coordena\u00e7\u00e3o das esp\u00e9cies reativas permanece intacta durante e mesmo ap\u00f3s o processo de transfer\u00eancia eletr\u00f4nica.

A equa\u00e7\u00e3o 50 representa a etapa determinante da rea\u00e7\u00e3o, a qual no presente trabalho n\u00e3o pode ser medida diretamente por se tratar de reagentes com cargas negativas.

Conforme foi exposto no cap\u00edtulo I, a troca de spin para o $\text{Co(III)} - t_2g^6 eg^0 \rightleftharpoons \text{Co(II)} - t_2g^5 eg^2$ pode ter uma contribui\u00e7\u00e3o para a diminui\u00e7\u00e3o da velocidade da rea\u00e7\u00e3o. Consequentemente, rea\u00e7\u00f5es de transfer\u00eancia de el\u00e9trons como no caso da equa\u00e7\u00e3o (51) poderia ser acompanhada por uma mudan\u00e7a de esta

do de spin. O seguinte argumento pode ser utilizado para justificar que para as reações aqui estudadas, a dissociação e/ou mudança de spin no par iônico sucessor não acompanha o processo de transferência eletrônica considerando apenas os complexos de ferro(II) com as mesmas cargas (complexos I, IV, V e VII) é razoável assumir que o trabalho necessário para aproximar os reagentes (precursor) e afastar os produtos (complexo sucessor) seja aproximadamente constante dentro da série, conforme foi demonstrado por Haim^{72,61} e Toma⁷³ determinando constantes de oxidação para reações do tipo $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+} // \text{Fe}(\text{CN})_4^{4-}$ e $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{dmsO}^{3+} // (\text{NC})_5\text{FeL}^{3-}$ respectivamente.

Dessa forma, se a mudança de spin for determinante para a velocidade da reação, então, k_{12} , a constante de velocidade observada deve ser:

$$k_{12} = K \cdot k_2 \quad (52)$$

onde

$$\log K = \frac{\Delta E_{1/2}^{\text{O}}}{0,059} \quad (53)$$

Sob essas condições a diferença de reatividade entre os diferentes complexos de pentacianoferratos e o oxidante $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ deveria depender linearmente do valor de $K^{65,72}$, considerando que o valor de k_2 deveria ser aproximadamente constante ao longo da série estudada. A razão das constantes de velocidade calculadas e medidas aparecem resumidas na tabela 27.

TABELA XXVIII - Razão das constantes de velocidade calculadas e medidas para a oxidação dos complexos $(\text{CN})_5\text{FeTh}^{3-}$ (VII), $(\text{CN})_5\text{Fe-py}^{3-}$ (V), $(\text{CN})_5\text{Fe-pz}^{3-}$ e $(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$ (I) pelo $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ a 25°C e $I = 0,1 \text{ M NaClO}_4/\text{HClO}_4$.

COMPLEXOS	$(k_{12})_1 / (k_{12})_2$		
	calculado ^a	calculado ^b	medido
$(\text{CN})_5\text{FeTh}^{3-}$	$4 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$
$(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$			
$(\text{CN})_5\text{Fepy}^{3-}$	$5,3 \cdot 10^3$	55,6	311
$(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$			
$(\text{CN})_5\text{Fepz}^{3-}$	$2,4 \cdot 10^2$	13,5	16,7
$(\text{CN})_5\text{Fe-piraz-2,6 H}_2^{3-}$			

$$\text{a) Calculado através de } \log(K)_1 - \log(K)_2 = \frac{E_{1/2(2)}^{\circ} - E_{1/2(1)}^{\circ}}{0,059}$$

$$\text{b) Calculado através de } \left(\frac{(K)_1}{(K)_2} \right)^{1/2}$$

Comparando-se os resultados calculados dessa forma com aqueles obtidos experimentalmente, observa-se que não existe nenhuma concordância (as razões calculadas são essencialmente maiores do que aquelas obtidas experimentalmente).

Se por outro lado, a transferência do elétron no par iônico sucessor for determinante (k_1 na equação 41) então segundo Marcus^{1,24} a velocidade da reação (k_{12}) dependerá de $(K)^{1/2}$, assumindo que as constantes de auto-troca para os complexos de Fe(II)/Fe(III) são aproximadamente as mesmas, o que está evidenciado pela relação linear de energia livre obtida na figura 29.

As razões das constantes de velocidade assim calculadas também aparecem resumidas na tabela 28. A boa concordância entre valores calculados e valores medidos mostra portanto que a transferência eletrônica representa a etapa determinante para essas reações.

Os resultados das reações entre $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ e $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ com o redutor comum $(\text{NC})_5\text{FeTh}^{3-}$ podem ser utilizados como um argumento complementar para o mecanismo anteriormente proposto. Para tanto vale lembrar que o mecanismo proposto para a reação termodinamicamente desfavorável entre $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ e $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ é do tipo esfera externa⁵⁴.

Considerando-se a constante de auto-troca para $\text{Co}(\text{dipic})_2^-$ $k_{22} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ obtida a partir da relação linear de energia livre (figura 28) e $k_{22} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para $\text{Co}(\text{EDTA})^-$ ⁷⁴ pode-se calcular a constante de velocidade esperada para as reações desses complexos de Co(III) com o redutor $(\text{NC})_5\text{Fe(II)Th}^{3-}$, utilizando-se a equação de Marcus (equação 54)

$$k_{12} = p_{12} (k_{11} k_{22} K_{12} f_{12})^{1/2} \quad (54)$$

os resultados calculados $k_{12} = 940 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para a reação
 $(\text{NC})_5\text{Fe(II)Th}^{3-} + \text{Co(III)(dipic)}_2^-$ e $k_{12} = 4,7$ para a reação
 $(\text{NC})_5\text{Fe(II)Th}^{3-} + \text{Co(III)(EDTA)}^-$ estão em excelente concor-
dância com os valores obtidos experimentalmente $k_{12} = 1120 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
e $k_{12} = 1,45 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

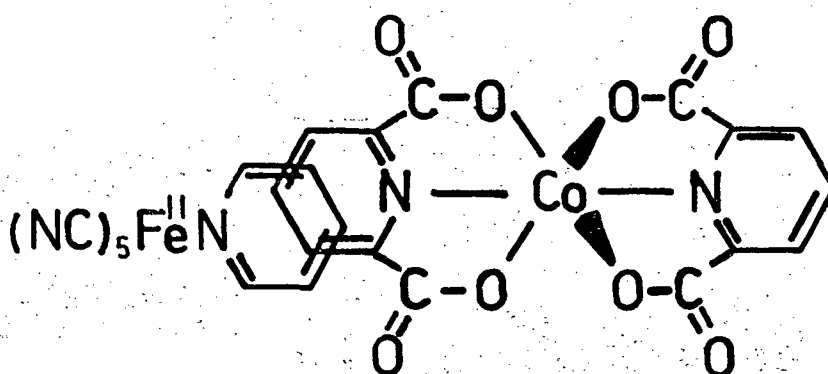
De acordo com o que foi postulado por Sutin⁴⁵ tal
concordância entre resultados experimentais e aqueles calculados
indica que a reação $\text{Co(III)} \rightleftharpoons \text{Co(II)}$ como etapa determinante
não é acompanhada por uma mudança de spin. Além disso, a equação
(46) assume que todas as reações envolvidas são adiabáticas ou
seja, o fator de adiabaticidade p_{12} é igual a 1.

No entanto, a falta de informações concernentes às
estruturas dos complexos Co(dipic)_2^- e Co(dipic)_2^{2-} , como por
exemplo os comprimentos de ligações, impossibilitam a obtenção de
dados acurados quanto ao grau de adiabaticidade dessas reações.

Alternativamente, os trabalhos realizados por Gray
e colaboradores^{47,66}, revelam que complexos contendo ligantes hi-
drofóbicos, condutores π como Co(dipic)_2^- reagem de forma bem
mais eficiente com os centros redox das metaloproteínas quando
comparados com aqueles redox contendo ligantes do tipo hidrofíli-
cos. Na verdade a extensão de acoplamento π através dos anéis pi-
razínicos para a reação de transferência de elétrons no par iôni-
co $\text{Ru(II)(NH}_3)_5(\text{piraz-2,6-H}_2) // \text{Co(III)(dien)(piraz-2,6)}^+$ foi
utilizado por Wieghardt^{18,75} para explicar a semelhança de reati-
vidade comparado ao complexo binuclear $(\text{NH}_3)_5\text{Ru(II)Fe-piraz-2,6}$
 Co(III)dien^{3+} , concluindo que ambas as reações se aproximam do

regime adiabático.

O presente trabalho utiliza sistemas de reações semelhantes e portanto parece-nos razoável assumir que nessas reações também ocorra um certo grau de acoplamento de orbitais π através da sobreposição de anéis piridínicos e/ou pirazínicos presentes nesses complexos formando uma espécie redox ativa do tipo:



A interação entre os orbitais dos centros metálicos através dos orbitais π dos ligantes piridínicos devem portanto contribuir para uma diminuição da barreira de energia para a transferência do elétron, indicando dessa forma que tais reações tendem para um processo adiabático.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Ao final de nossas pesquisas experimentais e bibliográficas, chegamos às seguintes conclusões:

1 - A oxidação dos complexos de $\{(\text{NC})_5\text{FeL}\}^{n-}$ complexos I a VII, pelo oxidante comum $\{\text{Co}(\text{dipic})_2\}^{n-}$, procede em três etapas. A primeira etapa é a formação do complexo precursor, na segunda etapa (etapa determinante) ocorre a transferência do elétron com a formação do complexo sucessor. A terceira etapa é a dissociação do complexo sucessor formando os produtos da reação.

2 - Os complexos de $\{(\text{NC})_5\text{Fe-piraz-2,6}\}^{5-}$, apresentam dependência da concentração de ácido, com o primeiro pka em $3,75^{18}$.

3 - A redução dos complexos de $\{\text{Co}(\text{dipic})_2\}^-$, $\{\text{Co}(\text{OX})_3\}^{3-}$ e $\{\text{Co}(\text{EDTA})\}^-$ pelo complexo de $\{(\text{NC})_5\text{Fe-Th}\}^{3-}$, também ocorre em três etapas, como descrito em 1.

4 - A constante de auto-troca para o complexo de bis dipicolinato cobaltato(III) obtido através da equação de Marcus é de $3 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$.

5 - A correlação linear de energia livre, segundo a equação de Marcus, para os complexos de pentaciano ferrato (II) com inclinação de 0,54 conduz para a hipótese de que as constantes de velocidade de auto-troca dos complexos de Fe(II) são semelhantes, e assumem o valor de $3,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

6 - O provável mecanismo de transferência de elétrons

para a série de reações estudadas é de "Esfera Externa".

7 - A interação entre os orbitais dos centros metálicos através dos orbitais π dos ligantes piridínicos devem contribuir para uma diminuição da barreira de energia para a transferência do elétron, indicando dessa forma que tais reações tendem para um processo adiabático.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARCUS, R.A. Chemical and eletrochemical elétron - transfer theory. Ann. Rev. Phys. Chem., 15: 155, 1964.
2. MAUK, A. GRANT; COYLE, CATHERINE L.; BORDIGNON, EMÍLIO & GRAY, HARRY, B. Bis(Dipicolinate) Complexes of Cobalt(III) and Iron(II) as New Probes of Metalloprotein Eletron Transfer Reactivity. Analysis of Reactions Involving Cytochrome C and Cytochrome C₅₅₁. J. Amer. Chem. Soc., 101: 5054-56, 1979.
3. OLIVEIRA, NORMA S. W. Reações de transferência de elétrons : Estudo cinético da oxidação da cisteína através de complexos de Fe(III)-diiminos. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1985.
4. LITTLER, J. S. The mechanisms of oxidation of organic compounds with one - equivalente metal - ion oxidantes: Bonded and non - bonded eletron transfer. Essays on free-radical chemistry special publications n° 24. London, The Chemical Society Burlington Houn, 1970. p.383
5. LIBBY, W. F. J. Phys. Chem., 1952, 56, 863.
6. HURWITZ, P. & KUSTIN, K. Trans. Faraday Soc., 62: 427, 1966.
7. GORDON, B.M.; WILLIAMS, L.L. & SUTIN N. J. Amer. Chem. Soc. 83: 2061, 1961.
8. CANPION, R. J.; et alii. Inorg. Chem., 6: 672, 1967.
9. STRANKS, D. R. Discuss. Faraday Soc., 29: 73, 1960.
10. WALTZ, W. L. & PEARSON, R.G. J. Phys. Chem., 73: 1941, 1969.
11. SUTIN, N. and GORDON, B.M. J. Amer. Chem. Soc., 83: 70, 1961.
12. SHEPPARD J.C. & WAHL. J. Amer. Chem. Soc., 79: 1020, 1957.

13. LARSON, D.W. & WAHL, A.C. J. Chem. Phys., 43: 3765, 1965.
14. MARCUS, R.A. Chemical and eletrochemical eletron-transfer theory. Ann. Rev. Phys. Chem., 15: 155, 1964.
15. SMITH, FORD & SUTIN, NORMANN. J. Amer. Chem. Soc., 83:1830, 1961.
16. TAUBE, H.; MYERS, H. & RICH, R. L. J. Amerc. Chem. Soc., 75: 4118, 1953.
17. ADAMSON, A.W. & GONICK, E. Inorg. Chem., 2: 129, 1963.
18. NEVES, ADEMIR; HERMANN, WILLY & WIEGHARDT, KARL. Abiabetic intramolecular eletron transfer in pyrazine-2,6 -dicarbo xylato-bridged complexes of cobalt(III)-ruthenium(II) and of cobalt(III)-iron(II): Comparison of innner-sphere vs outer - sphere activated complexes. J. Amer. Chem. Soc. 23: 3435, 1984.
19. GLASSTONE, S.; LAIDLER, K.J. & EYRING, H. The theory of rate processes. New York, MacGraw-Hill Book, 1941. p. 149
20. SUTIN, N. Acc. Chem. Res., 1, 225. 15
21. HOIM, A. & SUTIN, N. Inorg. Chem., 15: 476, 1976.
22. SUTIN, N. In: Inorganic biochemistry. G.L. Eicchorn. (ed). Amsterdam, Elsevier 1973, vol. 2. p. 611.
23. REYNOLDS, W.L. & LUMRY, R.W. Mechamisms of eletron transfer. New York. The Ronald Press, 1966.
24. MARCUS, R.A. J. Chem. Phys., 24: 966. 1956; 43: 679, 1965.
25. MARCUS, R.A. J. Phys. Chem., 72: 891, 1968.
26. SUTIN, N. Ann. Rev. Nucl. Sci., 12: 285, 1962.
27. CHOU, M.; et alii. J. Am. Chem. Soc., 94: 9238, 1972.
28. BASOLO, F. & PEARSON, R.G. Mechanisms of eletron transfer. New York, The Ronald Press, 1966.

29. MENTASTI, E.; PELIZZETTI, E. & BAIOCCHI, C. Electron-transfer reactions of benzene-1,2-diols with hexachloridate (IV) in acid perchlorate media. J.C.S. Dalton Trans. (1): 132-3, 1977.
30. BALZANI, VINCENZO et alii. Bimolecular electron transfer of the excited states of transition metal complexes. Top. Curr. Chem., 75(1): 14-21, 1978.
31. MILLER, R.H. J. Chem. Soc. A. 1048, 1966.
32. PFENNING, K.J. et alii. Inorg. Chem., 21: 2477, 1982.
33. SHEPHERD, R.E. & TAUNE, H. Inorg. Chem., 12: 1392, 1973.
34. FIGARD, J.E. & PETERSER, J.D. Inorg. Chem., 17: 1059, 1978.
35. HINTZE, R.E. & FORD, P.C. Inorg. Chem., 14: 1211, 1975.
CHAISSON, D.A.; HINTZE, R.E.; STUERMER, D.H.; MACDONALD, D.P. & FORD, P.C. J. Amer. Chem. Soc., 94: 6665, 1972.
36. TOMA, H.E., MARLIN, J.M. Properties and reactivity of some pentacyanoferrate(II) complexes of aromatic nitrogen heterocycles. Inorg. Chem., 12: 1039, 1973.
37. FORD, P.; KUDD, D.F.P.; GAUDNER, R. & TAUBE, H. J. Am. Chem. Soc., 90: 1187, 1968.
38. HREPIC, N.V. & MARLIN, J.M. Inorg. Chem., 18: 409, 1979.
39. TOMA, H. & CREUTZ, C. Inorg. Chem., 16: 545, 1977.
40. LIM, H. S.; BARCLAY, D.J. & AUSON, F.C. Inorg. Chem., 11: 1460, 1972.
41. GAUNDER, R.G. & TAUBE, H. Inorg. Chem., 9: 2627, 1970.
42. MOORE, KATY J., et alii. Electrochemistry of mixed - metal bimetallic complexes containing the pentacyano-ferrate (II) or pentaamine ruthenium(II) metal center. Inorg. Chem., 22: 1108-12, 1983.

43. HUTEKY, JAMES E. Química Inorgânica; princípio de estrutura y reactividade. México, Horla, 1981.
44. PEZYSTAS, THEODORE J. & SUTIN, NORMAN. Kinetic studies of anion - assisted outer - sphere electron transfer reactions. J. Am. Chem. Soc., 95: 5545, 1973.
45. BRAUER, G. "Handbook of preparative inorganic chemistry" 2. ed. New York, Academic Press, 1965. p. 511.
46. HOFMANN, K.A. Ann. Chem., 312: 1, 1900.
47. MAUK, A. GRANT; COYLE, CATHERINE L.; BORDIGNON, EMÍLIO & GRAY, HARRY 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.
48. MOELLER, THERALD. Potassium trioxalato cobaltato. Inorganic Syntheses. New-York. McGraw-Hill. 1939. V.1. pp.37.
49. MEDEIROS, MANOEL LIMA DE. Dissertação de Tese de Mestrado. UFSC. A ser submetido.
50. MOELLER, THERALD. Barium(ethylene diamine tetraacetato) cobaltate(III)-4-hidrate. Inorgacis Syntheses. New York , McGraw-Hill. 1957. V.5, pp.186.
51. YEH, IREW and HAI, ALBERT. Aqueous solution chemistry of μ -pyrazinepentaammineruthenium(II) (III), pentacyanoferrate(II) (III): Formation, redox reactions, and intervalence properties. J.Chem.Soc. 107: 369-76, 1985.
52. JOHNSON, CRAIG R. & SHEPHERD, REX E. The pKa of pyrazinepentacyanoruthenate(II, $(\text{CN})_5\text{Ru}(\text{pz H})^{2-}$). Inorg. Chem., 22: 1117-23, 1983.

53. PHILLIPS JAMES & HAIM, ALBERT. Kinetics and mechanism of the reductions of (4,4'-bipyridine) pentacyanoferrate(III) and (pyridine) pentacyanoferrate(III) by (ethylenediamine tetraacetato) cobaltate(II). Inorg. Chem., 19: 1616-19, 1980.
54. ROSENHEIN, LAURENCE; SPEISER, D. & HAIN, ALBERT. Reduction of ethylene-diamine tetraacetato cobaltate(III) complexes by hexacyanoferrate(II). Inorg. Chem., 13: 1571, 1974.
55. HOLWERDA, ROBERT A. et alii. Comparison of the electron-transfer reactivities of tris(oxalato) cobaltate(III) ($\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-}$) and tris(1,10-phenantroline) cobalt(III) ($\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$) with metalloproteins. J. Am. Chem. Soc., 102: 1142, 1980.
56. JWO, JING - JER & HAIM, ALBERT. Kinetics and mechanism of the reactions between the oxygen - bonded complexes 4-, 3-, and 2-pyridinecarboxylato pentaammine cobalt(III) and aquopentacyanoferrate(II). J. Am. Chem. Soc., 98: 1172, 1976.
57. OLIVEIRA, LUIZ A. ANDRADE DE & HAIM, ALBERT. Kinetic and mechanism of the forward and reverse reactions between N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridium and hexacyanoferrate(II). J. Am. Chem. Soc., 104: 3363-3366, 1982.
58. TOMA, H.E. Reactions of the bis(ethylene diamine)(pirazecarboxylate) cobalt(III) complex with the aquopentacyanoferrate(III) and pentacyanocobaltate(II) ions. J. Inorg. Chem., 37: 785-91, 1975.
59. MALIN, JOHN M.; RYAN, DEBRA A. & O'HALLORAN, THOMAS V. Thermal and light induced electron transfer between iron(II) and cobalt(III) mediated by bridging pirazines. J. Amer. Chem. Soc., 150: 2097, 1978.

60. TOMA, HENRIQUE E. Contribuição ao estudo da estrutura, reatividade e química bioinorgânica do ferro. Química Nova, 7: 312, 1984.
61. HIN-FAT, LEE & HIGGIUSM, W. C. E. Some observations concerning trioxalate(III). J. Chem. Soc.(A): 298, 1967.
62. YAUELLE, JOHN K. & WILLIAMS H. NICOLA. Ruthenium and iron complexes of dipicolinic acid: Synthesis, solution properties and kinetics of electron transfer reactions with ascorbate ions. Aust. J. Chem., 36: 2377, 1983.
63. LAPPIN, A. GRAHAM & LARANJEIRA, MAURO C.M. Kinetics and mechanism of reduction of a nickel(IV) complex by tris(1,10-phenanthroline) cobalt(II); spectrophotometric detection of a nickel(III) intermediate. J.C.S. Dalton Trans., 1982.
64. SZECSY, ALEK P. & HAIM, ALBERT. Intramolecular electron transfer from pentacyanoferrate(II) to pentaammine cobalt(III) via an imidapolate bridge. The role of distance in inner-sphere reactions. J. Am. Chem. Soc., 103: 1679-83, 1981.
65. RIEDER, K. & TAUBE, H. Intramolecular electron transfer, 3. Bis(4-pyridyl) methane as bridging group. J. Amer. Chem. Soc., 99: 7891-94, 1977.
66. MAUK, A. GRANT; BORDIGNON, EMÍLIO & GRAY, HARRY B. Analysis of kinetics of electron transfer between blue copper proteins and inorganic redox agents. Reactions involving bis(dipicolinate) complexes of cobalt(III) and iron(II) and stellocyamin, plastocyanin, and azurin. J. Am. Chem. Soc., 104: 7654.57, 1982.

67. HERMANN, W. Elektrochemische untersuchungen an ein-und methrker nigen Übergangs-metallverbindungen: Der einflub der ligan den, der molekülstruktur und des lösungsmittels auf das redox potential. Dissertação de Doutoramento, Universida de Bochum, R.F.A. 1984.
68. SCHWARZENBACH, G. & HELLER, J. Helv. Chim. Acta., 34: 576, 1951.
69. BORGGGAARD, O.K. Acta Chem. Scand. 26: 393, 1972.
70. WILKINS, R.G. & YELIN, R.E. Inorg. Chem., 1968, 7: 2667, 1968.
71. LIND, M.D. & HAARD, J.L. Inorg. Chem., 1964, 3: 34, 1964.
72. MIRALLES, ALTONY J.; SZECSY, ALEK P. & HAIN, ALBERT. Eletron transfer reactions of ion pairs: Reductions of varions substituted (pyridine) pentaammine cobalt(III) complexes by hexacyanoferrate(II). Inorg. Chem., 1982, 21: 697-9, 1982.
73. OLIVEIRA, LUIZ A.A.; GIESBRECHT, ERNESTO & TOMA, HENRIQUE E. Rates od eletron transfer within outer - sphere precu - sor complexes the system penta.ammine(dimethyl sulphoxi - de) cobalt(III) and substituted pentacyanoferrates(II). J.C.S. Dalton Trans., 236, 1979.
74. HOLVERDA, ROBERT, A. et alii. Comparison of the eletron - transfer reactivites of tris(oxalato)cobaltate(III) $(\text{Co}(\text{Ox})_3^{3-})$ $(\text{Co}(\text{phen})_3^{3+})$ with metalloproteins. J. Am. Chem. Soc., 102(3): 1142, 1980.
75. BERTRAM, H. WIEGHARDT, K. Inorg. Chem., 18: 1799, 1979.