

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***ESTUDOS DE REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE FERRO  
E RUTÊNIO COM LIGANTES IMINO-AMINO-OXIMAS.***

TESE DE DOUTORAMENTO

ALUNO: Carlos Cezar Stadler

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Stadler

FLORIANÓPOLIS

**ESTUDOS DE REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE FERRO E  
RUTÊNIO COM LIGANTES IMINO-AMINO-OXIMAS**

TESE APRESENTADA POR

CARLOS CEZAR STADLER

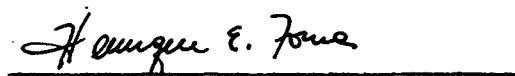
Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora



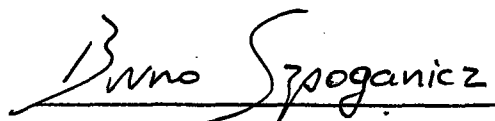
Prof. Dr. Eduardo Stadler  
Orientador



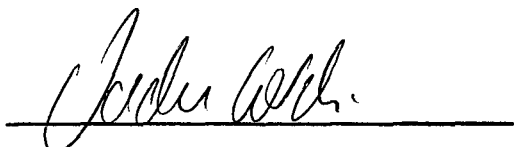
Prof. Dr. Adilson José Curtis  
Coord. do Curso



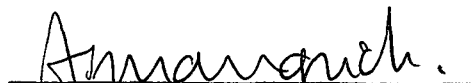
Prof. Dr. Henrique Eisi Toma  
Relator



Prof. Dr. Bruno Szpoganicz  
Membro



Prof. Dr. Valdir Soldi  
Membro



Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich  
Membro

Com muito amor e carinho  
à Iara e aos nossos filhos: Carlos  
Cezar, Luiz Guilherme e Paulo  
Henrique.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Eduardo Stadler, que além da eficiente e segura orientação deste trabalho; foi um verdadeiro amigo.

Ao Prof. Dr. Bruno Spoganicz, que cedeu os equipamentos e prestou-me valiosos esclarecimentos na parte referente a determinação das constantes de estabilidade pelo método potenciométrico.

Aos professores: Dr. Henrique Eisi Toma, Dr. Antônio Salvio Mangrich e Dr. Valdir Soldi, pelas sugestões que vieram enriquecer este trabalho.

A Teresa Cristina e ao Clóvis pelo convívio no laboratório e pelas frequentes discussões relacionadas a Química.

Ao Erineu, Neiva, Lurdes, Marilde, Aldine e Lizete, pelos proveitosos bate papo sobre equilíbrio.

A Graça e ao Jadir, que sempre foram atenciosos e gentis no tratamento dos assuntos relacionados à secretaria do Curso.

A minha esposa Iara, que durante os difíceis momentos de angústia e indecisão sempre me apoiou e me incentivou com palavras de estímulo e sabedoria.

Aos meus filhos Carlos Cezar, Luiz Guilherme e Paulo Henrique

Aos meus pais Carlos e Reni e as minhas irmãs Reni Terezinha e Silvana pelo apoio e incentivo recebidos.

A todos os colegas do Curso, e, em especial ao grupo de Inorgânica pela valiosa contribuição e amizade recebidas no dia a dia do laboratório.

A CAPES e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

## RESUMO

Os complexos de  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  e  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  foram obtidos "in situ" pela redução dos complexos de  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  e  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com amalgama de zinco. As titulações com os ligantes DPMH(2-oxiimino-3 metil-4 aza-5-alfa-piridil-penteno (diacetilmonooxima  $\beta$  piri-dil(2) metilimina) e DPEH (2-oxiimino-3-metil-4-aza-6-alfa-piridil-hexeno (diacetilmonooxima-beta, piridil-(2)-etilimina) foram feitas em solução tampão acetato pH 5,60 e força iônica 0,1 M.

As titulações espectrofotométricas foram acompanhadas nos comprimentos de onda de formação dos complexos:  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPMH})_2]$  538 nm,  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPEH})_2]$  532 nm,  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  516 nm e  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  514 nm.

As constantes de estabilidade calculadas pela equação de McConnell foram:  $\beta_1 = 1,25 \cdot 10^5$  e  $\beta_2 = 2,20 \cdot 10^4$  para o complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .  $\beta_1 = 1,90 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 9,00 \cdot 10^2$  e  $\beta_3 = 2,73 \cdot 10^2$  para o complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPEH})_3]^{2+}$ .  $\beta_1 = 6,50 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  e  $\beta_2 = 2,12 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  para a formação do complexo  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .  $\beta_1 = 1,90 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 2,40 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  e  $\beta_3 = 1,0 \cdot \text{M}^{-1}$  para o complexo  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPEH})_3]^{2+}$ .

As constantes obtidas pelo método voltamétrico foram:  $\beta_1' = 7,53 \cdot 10^{-1}$  para o complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{DPMH})]$ .  $\beta_1' = 3,62 \cdot 10^{-2}$  e  $\beta_2' = 1,15 \cdot 10^{-7}$  para a formação do complexo  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .  $\beta_1' = 1,56 \cdot 10^{-1}$  para o complexo  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{DPEH})]^{2+}$ .

As constantes de complexação obtidas pelo método potenciométrico foram:  $\log \beta_1' = 10,60$  e  $\beta_2' = 13,58$  para a titulação do complexo de  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH.  $\log \beta_1' = 4,26$  para a espécie  $[\text{Fe}(\text{DPMH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  e  $\log \beta_2' = 23,6$  para o complexo  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

## ABSTRACT

The  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  and  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  complexes were obtained "in situ" by the reduction of the corresponding  $\text{Fe}^{(III)}$  and  $\text{Ru}^{(III)}$  with zinc amalgam. The reactions with the DPMH (diacetyl monooxim- $\beta$ -pyridil-methylimin) and DPEH (diacetyl monooxim- $\beta$ -pyridil-ethylimin) ligands were made in acetate buffer solution at pH 5,60 and ionic strength 0,1 M.

The spectrophotometric titrations were monitored at the in wavelength of complexes formation:  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  538 nm,  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  532 nm,  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  516 nm and  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  5514 nm. The stability of constants were calculated based on MacConell equation:  $\beta_1 = 1,25 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}$  and  $\beta_2 = 2,20 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$  for the  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  complex.  $\beta_1 = 1,90 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 9,00 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  and  $\beta_3 = 2,73 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  for the  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPEH})_3]^{2+}$  complex.  $\beta_1 = 6,50 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  and  $\beta_2 = 2,12 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  for the  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  complex.  $\beta_1 = 1,90 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $\beta_2 = 2,40 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1}$  and  $\beta_3 = 1,0 \cdot \text{M}^{-1}$  for the  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{DPEH})_3]^{2+}$  complex.

The constants obtained of voltammetric methods were:  $\beta_1' = 7,53 \cdot 10^{-1}$  for the  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{DPMH})]$  complex formation.  $\beta_1' = 3,62 \cdot 10^{-2}$  and  $\beta_2' = 1,15 \cdot 10^{-7}$  for the  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  complex.  $\beta_1' = 0,16$  for the  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{DPEH})]$  complex.

The complexation of constants obtained by potentiometric method were:  $\log \beta_1' = 10,60$  and  $\log \beta_2' = 13,58$  for the  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  complex with the DPMH ligand.  $\log \beta_1' = 4,26$  for the  $[\text{Fe}(\text{DPMH})(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  and  $\log \beta_2' = 23,6$  for the  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  complex.

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
1.1. Estrutura, simetria e reatividade de complexos de coordenação ..	03
1.2. Teoria do campo ligante .....	04
1.2.1 Ligação $\sigma$ .....	04
1.2.2. Ligação $\pi$ .....	09
1.2.2.1. Ligantes $\pi$ doadores .....	10
1.2.2.2 .Ligantes $\pi$ aceptores.....	12
1.3. Conceito ácido-base mole duro .....	15
1.3.1. Dureza absoluta.....	18
1.3.2. Relação com a teoria do orbital molecular .....	20
1.3.3. Efeito do solvente .....	24
1.4. Constantes de equilíbrio: constantes de protonação e constantes de formação de complexos .....	25
1.4.1. Concentração e atividade .....	25
1.4.2. Convenções empregadas para expressar constantes de equilíbrio .....	27
1.4.3. Constantes de equilíbrio para o EDTA com cálcio.....	28
1.4.4. Curvas de distribuição das espécies .....	30
1.5. O ligante ácido etilenodiaminotetraacético.....	31
1.6. Alguns aspectos da química de complexos de [FeEDTA] .....	32

1.7. Alguns aspectos da química dos complexos de [RuEDTA].....	33
1.8. Justificativa da tese .....	36
1.9. Objetivos da tese .....	37
1.9.1. Objetivos gerais.....	37
1.9.2. Objetivos específicos.....	37

## **CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL**

2.1. Reagentes.....	39
2.2. Sínteses .....	40
2.2.1. Síntese do complexos de Na[Fe <sup>(III)</sup> EDTA].3H <sub>2</sub> O .....	40
2.2.2. Síntese do complexos de {[Ru <sup>(III)</sup> (HEDTA)(Cl)]HCl}.5H <sub>2</sub> O ..	41
2.2.3. Síntese do ligante DPMH.....	44
2.2.4. Síntese do ligante DPEH .....	46
2.2.5. Síntese do ligante DAEH .....	48
2.2.6. Amalgama de zinco .....	49
2.3. Materiais, métodos e instrumentação.....	49
2.3.1. Titulações espectrofotométricas .....	49
2.3.2. Titulações voltamétricas .....	51
2.3.3. Titulação potenciométrica.....	52



**CAPÍTULO 3. RESULTADOS**

<b>3.1. Titulações espectrofotométricas .....</b>	<b>53</b>
3.1.1 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	54
3.1.2 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH. ....	60
3.1.3 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH. ....	68
3.1.4 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	76
3.1.5 Determinação das constantes de protonação do ligante DPMH pelo método espectrofotométrico.....	82
<b>3.2. Titulação voltamétrica.....</b>	<b>83</b>
3.2.1 Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	84
3.2.2 Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH. ....	86
3.2.3 Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH. ....	87
3.2.4 Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	88
<b>3.3 Titulações potenciométricas .....</b>	<b>89</b>
3.3.1 Titulação potenciométrica do ligante DPMH.....	89
3.3.2 Titulação potenciométrica do ligante DPMH em presença de $\text{FeSO}_4$ .....	89

3.3.3 Titulação potenciométrica do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com ligante DPMH.....	89
---	----

## CAPÍTULO 4. DISCUSSÃO

4.1. Titulações espectrofotométricas .....	94
4.1.1. Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH .....	95
4.1.2. Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH.....	95
4.1.3. Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	95
4.1.4. Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	95
4.2. Titulações voltamétricas .....	108
4.2.1. Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH.....	109
4.2.2. Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPEH.....	109
4.2.3. Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	112
4.2.4. Titulação voltamétrica do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	112

4.3. Titulação potenciométrica.....	116
4.3.1. Determinação das constantes de protonação do ligantes DPMH. ....	116
4.3.2. Determinação da constante de estabilidade para o complexo de $[\text{Fe}^{(III)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .....	121
4.3.3. Titulação potenciométrica do complexo de $[\text{Ru}^{II}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante DPMH.....	123
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>126</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>129</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>140</b>

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

$\sigma$  – Ligação sigma.

$\pi$  – Ligação pi.

$\Delta_0$  – Energia de desdobramento dos orbitais d em simetria Oh.

$\mu$  – Potencial químico

A - Afinidade eletrônica

I - Potencial de ionização

$\chi_M$  - Eletronegatividade de Mülliken

$\eta$  – Dureza absoluta

HOMO - Orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO - Orbital molecular não ocupado de menor energia

SOMO - Orbital molecular ocupado somente pôr um elétron

MO - Orbital molecular

$\beta$  – Constante de equilíbrio global

K - Constante de equilíbrio parcial ou pôr etapas

$\lambda_{max}$  - Comprimento de onda máximo

HEDTA - Ácido etilenodiaminotetraacético monoprotonado

**DPMH**

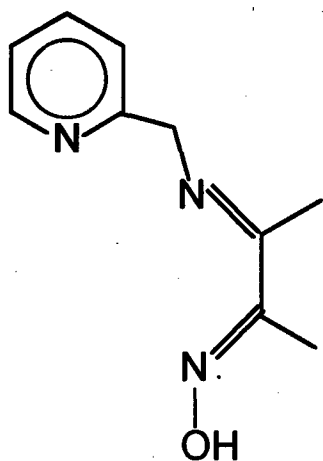
(2-oxiimino-3 metil-4 aza-5 alfa piridil penteno (diacetilmonooxima β piridil(2) metilimina).

**DPEH**

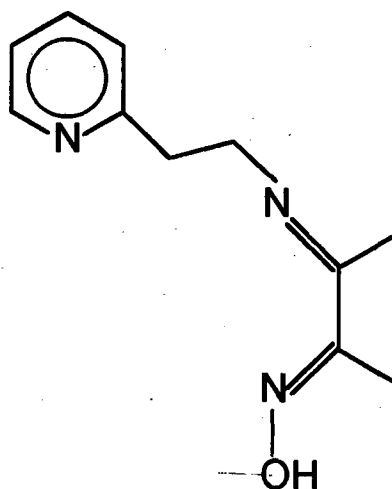
( 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6 alfa piridil-hexeno (diacetilmonooxima- β, piridil-(2)-etilimina).

**DAEH**

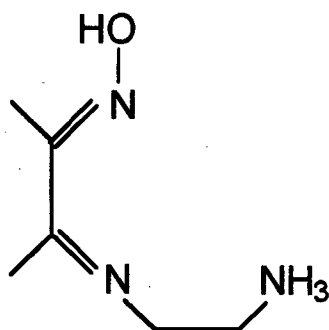
( 2-(2- amino etil)-imino-3-butanona oxima).



DPMH



DPEH



DAEH

## 1 - INTRODUÇÃO

O ferro é o metal mais abundante na crosta terrestre e é considerado o elemento de transição de maior importância nos sistemas biológicos. Além disso o ferro tem despertado grande interesse em pesquisas, devido a sua interação no meio ambiente, na geologia, e de suas aplicações na indústria metalúrgica.

Diferentes técnicas tem sido utilizadas nos estudos dos complexos de ferro, tais como: espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)<sup>1</sup>, Mössbauer<sup>2,3</sup>, magnetoquímica, Raman<sup>4</sup>, difração de Raio X<sup>5</sup>, (estas técnicas têm sido empregadas com o intuito de esclarecer a estrutura dos complexos formados no estado sólido), enquanto que, as técnicas espectrofotométricas (UV-Vis), voltamétricas, de ressonância, e potenciométricas são utilizadas com o objetivo de estudar a reatividade dos íons Fe<sup>(III)</sup> ou Fe<sup>(II)</sup> em soluções<sup>6-9</sup>, como nos exemplos abaixo relacionados.

Os estudos das estruturas químicas de compostos de ferro<sup>(III)</sup> de alto spin mostram que uma de suas características marcantes refere-se a variação do número de coordenação que pode ir de 4 a 7 dependendo das estereoquímicas e das naturezas dos ligantes. Esse comportamento tem implicações importantes, na atividade catalítica, e em sistemas biológicos e inorgânicos<sup>10,12</sup>.

Complexos de rutênio que também são objetos de estudo desta tese, não são essenciais aos organismos, porém apresentam maior estabilidade química do que o ferro, e propriedades catalíticas e fotoquímicas. Como por exemplo, complexos de Rutênio-pentamin  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+/3+}$  e  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  estão sendo utilizados como quimioterápicos em substituição aos complexos platinicos por serem menos tóxicos<sup>13-15</sup>.

Embora o rutênio pertença a triade do ferro na tabela de classificação periódica faz parte do grupo dos elementos ditos da platina.

Os seis elementos do grupo da platina (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, e Pt) são suficientemente nobres no contato com a água e estáveis com respeito a evolução de hidrogênio para o intervalo de pH de 1 a 12. Com a 2ª e 3ª séries dos metais de transição, a estabilidade do menor estado de oxidação aumenta com o crescimento do número atômico. Há poucas informações sobre a hidrólise desses metais nesses estados de oxidações baixos. Altos estados de oxidação ocorrem especialmente em espécies monoatômicas.

Para o rutênio divalente não há informação quantitativa da estabilidade termodinâmica nem sobre o equilíbrio de hidrólise. O comportamento da hidrólise de Ru(III) e Ru(IV) é dominado pela insolubilidade dos óxidos, exceto em soluções ácidas. Não há informações de hidróxi-complexos de Ru(III) e os relatos da natureza do comportamento da hidrólise de Ru(IV) em soluções ácidas são conflitantes<sup>16</sup>.

Com o objetivo de facilitar a compreensão deste trabalho, damos a seguir uma breve revisão da teoria do campo ligante e do princípio ácido-base, mole duro.

## 1.1 ESTRUTURA, SIMETRIA E REATIVIDADE DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.

A primeira esfera de coordenação de um complexo é formada por átomos do ligante diretamente unidos ao íon metálico central. O número de átomos ligantes na esfera primeira de coordenação é chamado de número de coordenação do íon central, sendo que as estruturas, a diversidade e a reatividade química dos complexos é muitas vezes devida a esta variação.

A primeira esfera de coordenação entre um íon metálico e os ligantes é formada por interações eletrostáticas (ou por fracas interações com moléculas do solvente).

Três fatores determinam o número de coordenação de um complexo:

1. O tamanho do átomo central.
2. Interações estéricas entre os átomos dos ligantes.
3. Interações eletrônicas.

Em geral, o maior número de coordenação na formação dos complexos é favorecido pelo aumento do raio atômico do íon metálico, e ligantes volumosos favorecem número de coordenação baixo.

Elementos, ricos em elétrons  $d$ , podem formar complexos de baixos números de coordenação e são encontrados mais a direita, do período da tabela periódica, sendo que o ferro e rutênio por pertencerem ao grupo 8 (VIII B) e períodos 4 e 5 da tabela periódica apresentam semelhanças em suas propriedades de número de coordenação refletindo em suas reatividades.



## 1.2 TEORIA DO CAMPO LIGANTE

Da teoria do campo ligante resulta um modelo conceitual simples que pode ser usado para interpretar espectros empregando somente valores empíricos de  $\Delta_0$ . Para descrever o orbital molecular de um complexo metálico deve-se identificar os orbitais de valência do metal e do ligante, determinar a simetria adaptada dos orbitais, e então, empregando energias empíricas e considerações estimadas das energias relativas dos orbitais moleculares. A ordem estimada pode ser verificada e posicionada por comparação com dados experimentais, particularmente espectroscopia de absorção eletrônica e fotoeletrônica<sup>17</sup>.

### 1.2.1 LIGAÇÃO $\sigma$

A discussão da teoria do campo ligante é feita imaginando-se por exemplo um complexo octaédrico, no qual cada ligante tem um orbital de valência simples direcionado ao átomo central com simetria local  $\sigma$  em volta do eixo M-L.

Com geometria octaédrica ( $O_h$ ), (complexos de Fe(II) e Ru(II) se enquadram neste tipo), os orbitais do átomo do metal se divide por simetria em quatro tipos:

orbital do átomo metálico	simetria
s	$a_{1g}$ (não degenerada)
$p_x, p_y, p_z$	$t_{1u}$ (triplamente degenerada)
$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$	$t_{2g}$ (triplamente degenerada)
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$e_g$ (duplamente degenerada)

combinações hexa-lineares de simetria adaptada de seis orbitais de ligantes podem ser formadas e são mostrados na figura 1. Uma combinação (não normalizada) de ligantes é uma combinação linear não degenerada  $a_{1g}$ :

$$a_{1g}: \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$$

onde  $\sigma_i$  denota orbital  $\sigma$  do ligante. Três formas de  $t_{1u}$ :

$$t_{1u}: \sigma_1 - \sigma_3, \sigma_2 - \sigma_4, \sigma_5 - \sigma_6$$

Os remanescentes formam o par  $e_g$ :

$$e_g: \sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4, 2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4$$

Essas seis ligações consideram todos os orbitais do ligante de simetria  $\sigma$ : não há combinação de ligantes com orbitais  $\sigma$  com orbital de simetria  $t_{2g}$  do metal, assim estes não participam das ligações  $\sigma$ .

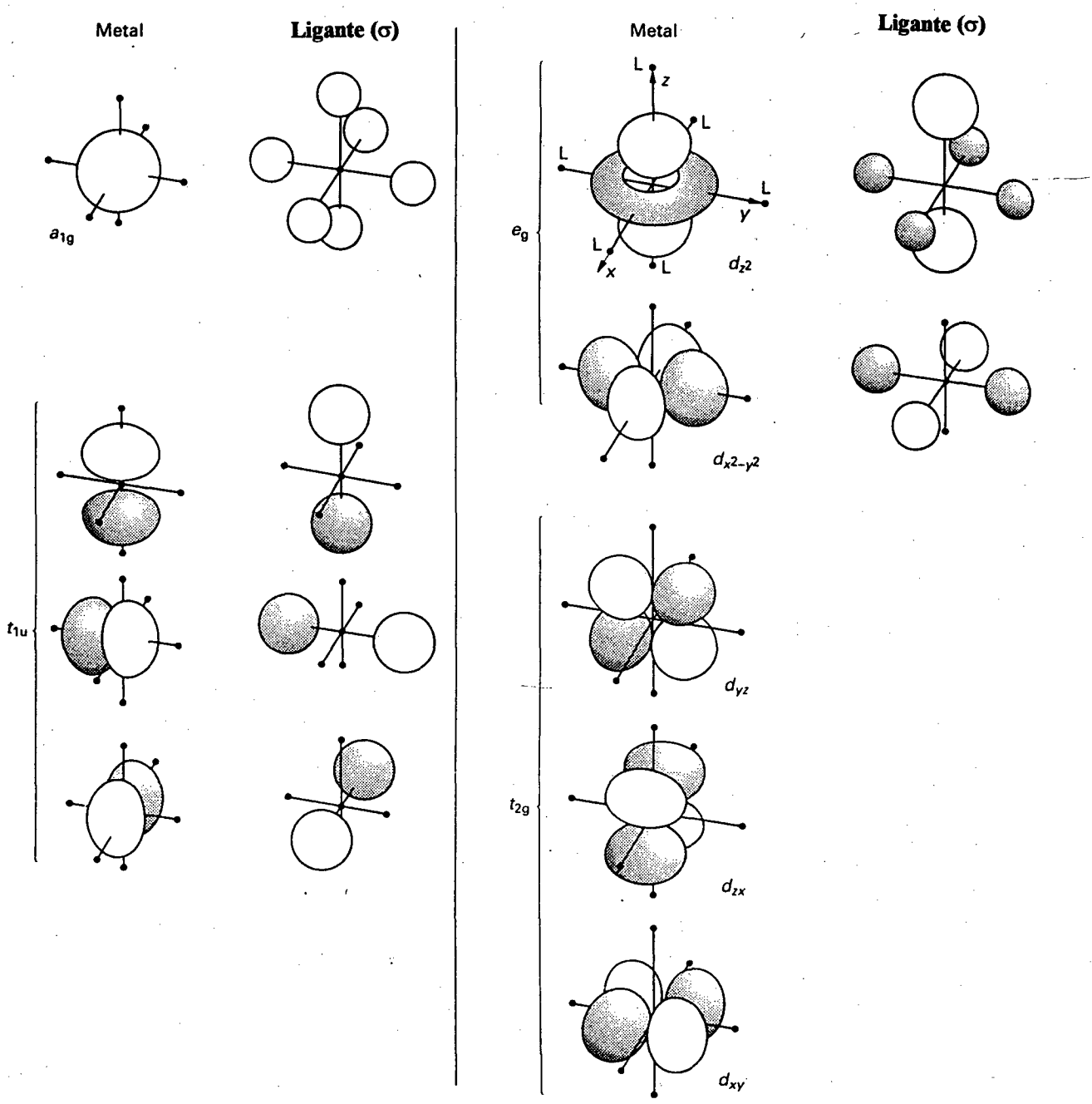


Figura 1 - Simetria adaptada das combinações dos orbitais  $\sigma$  do ligante num complexo octaédrico<sup>17</sup>.

Orbitais moleculares agora são formados permitindo combinação de orbitais de mesma simetria do íon metálico com os orbitais dos ligantes que estão em sua (volta) vizinhança. Cálculo da energia resultante (ajustado de acordo com os dados experimentais) resulta no diagrama dos níveis de energia do orbital molecular, mostrado na Figura 2.

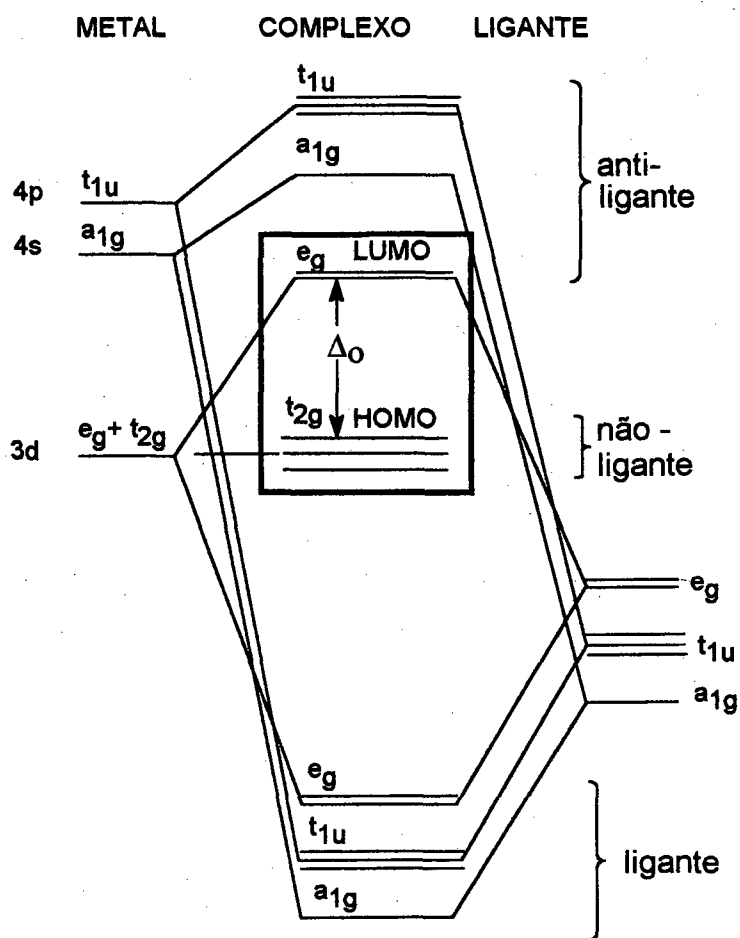


Figura 2 - Níveis de energia do orbital molecular de uma molécula de um complexo octaédrico típico. O quadro delimita os orbitais de fronteira.

A combinação de orbitais de menor energia tem principalmente o carácter dos orbitais atômicos que contribuem para isto. Por exemplo para  $\text{NH}_3$ ,  $\text{F}^-$  e na maioria dos ligantes, os orbitais  $\sigma$  do ligante são derivados do orbital atômico de valência e estão num nível de energia abaixo dos orbitais d do metal. Como resultado, os seis orbitais moleculares do complexo são essencialmente de carácter do orbital do ligante.

O número de elétrons a serem acomodados por adição depende do número de elétrons acomodados no orbital d. A adição de elétrons é feita pela combinação de orbitais d não-ligantes (orbitais  $t_{2g}$ ) e antiligantes (orbitais superiores ao  $e_g$ ) e orbitais do ligante. Esses dois orbitais são de carácter predominante do íon-metálico, assim os elétrons fornecidos pelo íon central permanecem amplamente no íon metálico. Em resumo, os orbitais de fronteira do complexo são os orbitais não ligantes  $t_{2g}$  (de carácter puramente metálico quando somente ligações  $\sigma$  (sigma) são consideradas) e orbitais antiligantes  $e_g$  (de carácter puramente metálico). O desdobramento do campo ligante numa geometria octaédrica,  $\Delta_o$ , nessa aproximação é a separação em orbitais HOMO-LUMO.

Isto é aproximadamente o desdobramento dos orbitais d do metal, causados pelos ligantes, enquanto que na teoria do campo cristalino é puramente a separação dos orbitais d do metal.

### 1.2.2 LIGAÇÃO $\pi$

Se num complexo os ligantes têm orbitais com simetria local  $\pi$  com respeito ao eixo metal - ligante (como dois dos orbitais p dos ligantes haletos), eles podem formar orbital molecular com os orbitais  $t_{2g}$  do metal conforme mostra a figura 3. O efeito dessas ligações  $\pi$  nos valores de  $\Delta_0$  depende, se os elétrons dos orbitais  $\pi$  atuam como doadores ou aceptores. Dois princípios gerais são descritos para essas interações.

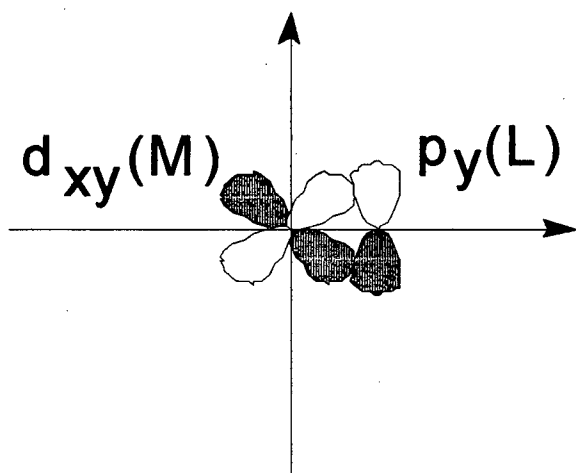


Figura 3 - Recobrimento  $\pi$  que pode ocorrer entre o orbital p do ligante, perpendicular ao orbital  $d_{xy}$  do metal para formar a molécula M-L.

1° - Os orbitais atômicos se sobrepõem muito, eles interagem fortemente, os orbitais moleculares ligantes resultantes são de menor energia e os orbitais moleculares antiligantes são de maior energia do que os orbitais atômicos.

2° - Notamos que os orbitais atômicos com energias similares interagem fortemente, enquanto aqueles com energia muito diferentes misturam-se muito pouco e a interação só ocorrerá se o recobrimento for grande.

### 1.2.2.1 Ligantes $\pi$ doadores.

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{H}_2\text{O}$  são exemplos de ligantes  $\pi$  doadores, porque os orbitais em volta do eixo M-L de simetria  $\pi$  estão completos. A energia desses orbitais são similares aos orbitais d do metal e o ligante não tem orbitais vagantes de baixa energia.

Os orbitais  $\pi$  preenchidos dos ligantes  $\pi$  doadores estão num nível mais baixo de energia do que os orbitais d semi preenchidos do metal. Entretanto, quando eles formam orbitais moleculares, com a combinação das ligações dos orbitais  $t_{2g}$  do íon central com os orbitais do ligante, estes são de menor energia que os orbitais ligante e antiligante do íon metálico livre (Figura 4). Os pares de elétrons fornecidos pelo ligante ocupam as combinações ligantes, deixando os elétrons originalmente dos orbitais d do centro metálico do átomo para ocupar os orbitais  $t_{2g}$  antiligantes. O efeito líquido, é que até este ponto orbitais  $t_{2g}$  não ligantes do íon-metálico tornam-se antiligantes, e daí são elevados em energia mais próxima principalmente do orbital antiligante  $e_g$  do metal. Forte interação de ligante  $\pi$  doador diminui o valor de  $\Delta_0$ .

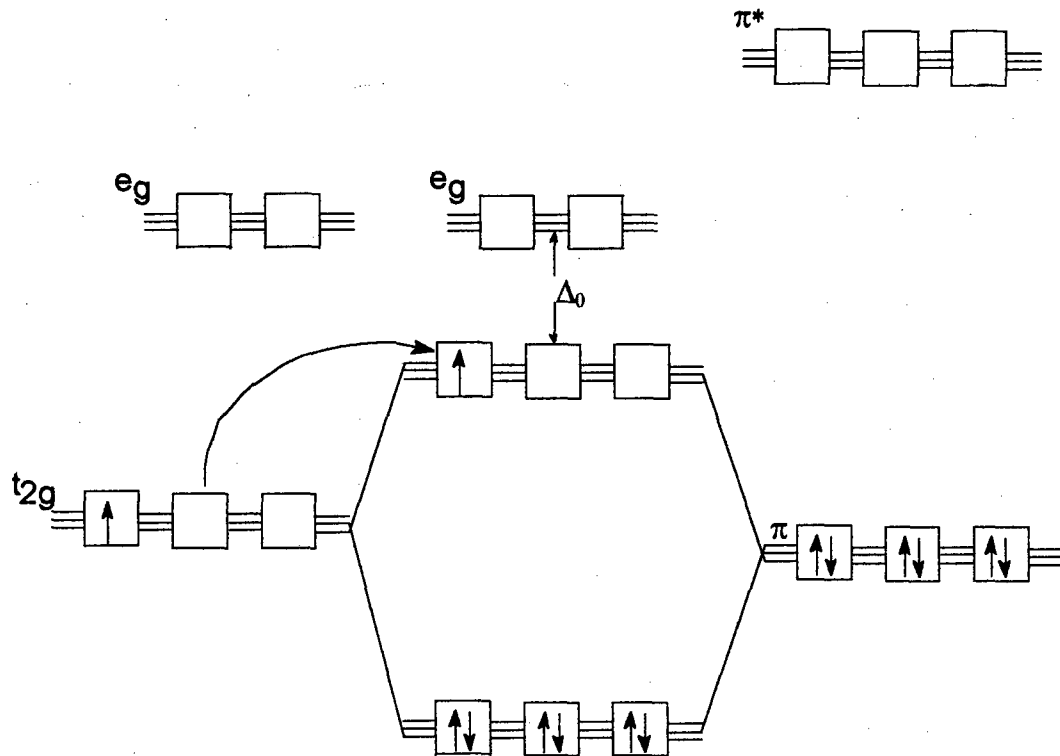


Figura 4 - Efeito da ligação  $\pi$  no parâmetro do desdobramento do campo ligante. Ligante que atua como doador  $\pi$  diminui o valor de  $\Delta_0$ .



### 1.2.2.2 Ligantes $\pi$ aceptores.

Ligantes que podem receber elétrons em seus orbitais  $\pi$ , e na série espectroquímica são de campo forte e dão um grande desdobramento no parâmetro do campo ligante. Ligantes  $\pi$  aceptores são ligantes que (habitualmente) tem orbitais  $\pi$  preenchidos de menor energia que os orbitais  $t_{2g}$  do metal e orbitais  $\pi$  vazios de menor energia que estão disponíveis para ocupação (figura 5). Tipicamente, orbitais  $\pi$  aceptores são orbitais antiligantes vazios do ligante, como no CO e N<sub>2</sub>, e esses orbitais estão em níveis de energia acima dos orbitais d do metal. Quando esses orbitais vazios  $\pi^*$  do ligante são próximos em energia dos orbitais  $t_{2g}$  e o recobrimento  $\pi$  metal-ligante é forte, uma pequena densidade eletrônica será delocalizada frente o metal para o ligante.

Isto é devido aos orbitais  $\pi$  aceptores, que na maioria dos ligantes são de maior energia do que os orbitais d do metal, e eles formam orbitais moleculares com os orbitais d do metal, nos quais, os orbitais de menor energia são principalmente de carácter dos orbitais  $t_{2g}$ . Isto resulta num aumento do valor de  $\Delta_o$  na interação  $\pi$  acceptor.

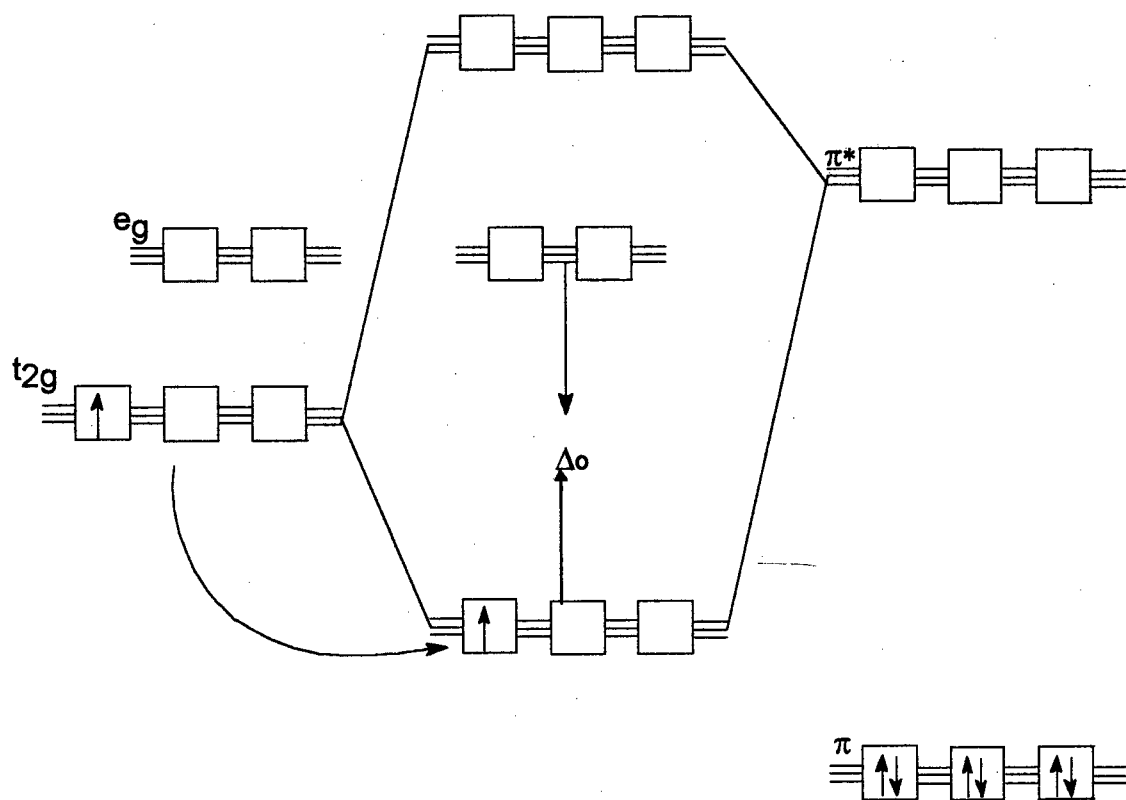


Figura 5. Ligante que atua como aceptor  $\pi$  aumenta o valor de  $\Delta_o$ .

As transições de transferência de carga metal-ligante (TCML) e as transições de transferência de carga ligante-metal, que ocorrem com a formação de complexos são demonstradas graficamente na Figura 6.

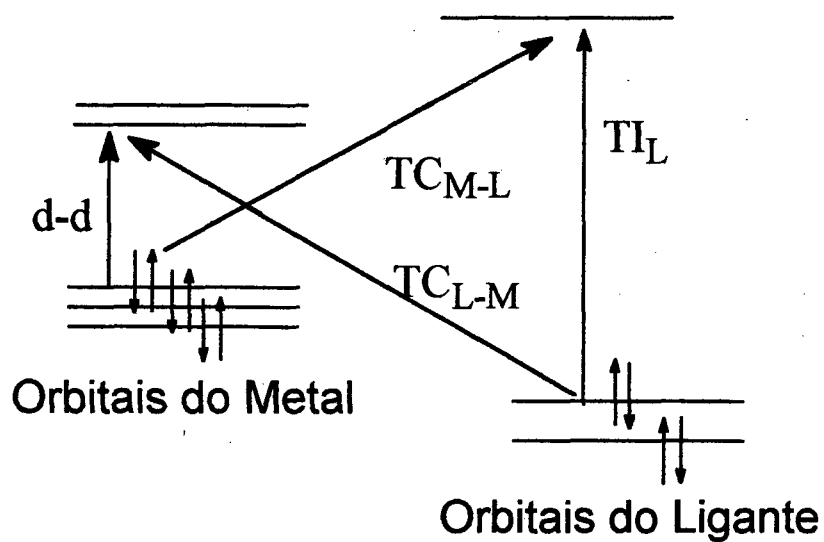


Figura 6 - Transições de transferência de carga entre os orbitais do ligante e do íon metálico.

### 1.3 CONCEITO ÁCIDO - BASE DURO MOLE

Ácidos e bases duro e mole foram originalmente definidos por Pearson<sup>18,19</sup> somente em termos gerais:

*BASES MOLES* - apresentam átomos doadores, altamente polarizáveis, de baixa eletronegatividade, são facilmente oxidáveis e estão associados com orbitais vazios de baixa energia.

*BASES DURAS* - apresentam átomos doadores, de baixa polarizabilidade, alta eletronegatividade, são difíceis de reduzir, e estão associados com orbitais vazios de alta energia.

*ÁCIDOS MOLES* - possuem átomos aceptores grandes com baixas cargas positivas, apresentam elétrons facilmente excitáveis na esfera externa, e polarizáveis.

*ÁCIDOS DUROS* - possuem átomos aceptores pequenos, de carga positiva alta, os elétrons das esferas externas não são facilmente excitados e não polarizáveis.

Com a descrição qualitativa apresentada acima, foi possível concluir baseado em informações de polarizabilidade, eletronegatividade, tamanho dos íons de diversas reações químicas genéricas do tipo ácido-base:



dando origem ao que se chamou de princípio (HSAB) **ÁCIDO-BASE DURO MOLE**, portanto:

**“ÁCIDO DURO PREFERE COORDENAR COM BASE DURA, ÁCIDO MOLE PREFERE COORDENAR COM BASE MOLE”.**

Com o intuito de prever propriedades para o princípio, ácido base mole duro (HSAB), R. G. PAAR<sup>20,21</sup> empregou a teoria da densidade eletrônica funcional, que relaciona o potencial eletrônico ou energia eletrônica total (E) de espécies químicas (átomos, moléculas, íons ou radicais) em função do número de elétrons (N) e é mostrado na Figura 7.

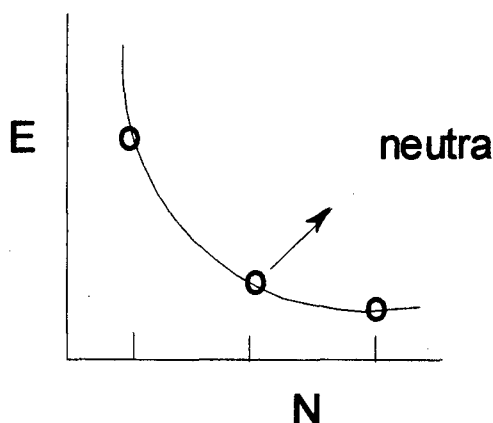


Figura 7. - Energia eletrônica versus número de elétrons para uma coleção fixa de núcleos espécies químicas.

O gráfico com os valores de N e E, provenientes dos potenciais de ionização (I), e de afinidades eletrônicas (A) é obtido experimentalmente.

A partir da curva no gráfico da Figura 7, Parr demonstrou que a inclinação em cada ponto é igual ao potencial químico eletrônico<sup>22</sup> ( $\mu$ ) da molécula e pode ser definida pela equação 1.3.1.

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (1.3.1)$$

Essa propriedade ( $\mu$ ), mede a tendência de escape dos elétrons na espécie e é constante em toda a molécula.

Se houver a ligação de duas espécies química, como A e B na reação 3.1, então, os elétrons fluirão de B para A para formar uma ligação coordenada covalente, porém, isso somente pode acontecer se o potencial químico da molécula B ( $\mu_b$ ) for muito maior do que o potencial químico da molécula A ( $\mu_a$ ) (mais positiva), além disso, o fluxo de elétrons aumentará de  $\mu_a$  e diminuirá de  $\mu_b$  até igualar o potencial eletroquímico da molécula,  $\mu_{ab}$ .

A inclinação da curva, num dado ponto na Figura 7 não é conhecida. Porém, se selecionarmos espécies neutras (ou qualquer outra) como ponto de partida, conheceremos o significado da inclinação de (N -1) para N elétrons. Isto é equivalente ao potencial de ionização (-I). O significado da inclinação para (N + 1) elétrons é igual a afinidade eletrônica (-A).

Usando o método das diferenças finitas, podemos aproximar a inclinação de N como (I + A)/2. Assim, essa quantidade é igual a eletronegatividade de Mulliken  $\chi_M$  (equação 1.3.2).

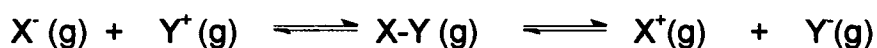
$$-\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right) \approx \frac{(I + A)}{2} = \chi_M \quad (1.3.2)$$

Baseado nessa relação fundamental,  $\chi_M$  pode ser chamada de eletronegatividade absoluta.

O conceito de eletronegatividade absoluta ( $\chi_M$ ) introduz uma nova maneira de estimar a polaridade de cada ligação química e a carga de cada átomo na molécula.

Por exemplo, na molécula X-Y, formada por dois átomos ou radicais unidos por uma ligação, a polaridade da ligação vai determinar o comportamento das moléculas como  $X^+$ ,  $Y^-$ , ou  $X^-$ ,  $Y^+$ .

A mesma questão pode ser respondida observando a reação:



a diferença de energia entre os produtos da direita e os da esquerda é facilmente calculada, aplicando-se a equação 1.3.3 .

$$\Delta E = (I_X - A_Y) - (I_Y - A_X) = 2(\chi_X^o - \chi_Y^o) \quad (1.3.3)$$

Se X tem eletronegatividade absoluta maior que Y,  $\Delta E$  é positivo. Isso significa que X-Y atua como  $X^-$ ,  $Y^+$ . A resposta é termodinâmica e não envolve postulados.

### 1.3.1 DUREZA ABSOLUTA

A próxima propriedade que tem importância é a dureza absoluta<sup>23</sup> ( $\eta$ ) da molécula, a qual é definida pela curvatura, ou velocidade de troca da inclinação mostrado na Figura 7.

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right) \quad (1.3.4)$$

Do método das diferenças finitas, a definição operacional de dureza absoluta vem a ser:

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \quad (1.3.5)$$

As equações (1.3.4) e (1.3.5) podem ser usadas para fixar valores numéricos para várias espécies químicas. As unidades da dureza absoluta ( $\eta$ ) são as mesmas daquelas da eletronegatividade ( $\chi$ ), isto é, eletronsvolts (eV).

Portanto, a equação 1.3.4 mostra que a DUREZA é a resistência do potencial químico às variações do número de elétrons.

Para os reagentes isolados A e B pode ser escrito:

$$\mu_A = \mu_A^o + 2\eta_A \Delta N \quad (1.3.6)$$

$$\mu_B = \mu_B^o - 2\eta_B \Delta N \quad (1.3.7)$$

onde  $\Delta N$  é o número fracionário de elétrons transferidos de B para A na reação 3.1.

Assumindo que:  $\mu_A = \mu_B$ , obtemos:

$$\Delta N = \frac{(\mu_B^o - \mu_A^o)}{2(\eta_A + \eta_B)} = \frac{(\chi_A^o - \chi_B^o)}{2(\eta_A + \eta_B)} \quad (1.3.8)$$

A diferença em eletronegatividade direciona a transferência eletrônica, sendo que a soma dos parâmetros de dureza inibe a transferência eletrônica.

O potencial químico é uma função do potencial elétrico dentro da molécula.

A carga inicial de A ou B afetará os respectivos potenciais químicos ( $\mu_A$  e  $\mu_B$ ), bem como as mudanças na carga, devido a variação do número de elétrons ( $\Delta N$ ). Apesar da equação 1.3.8 ser bastante razoável ela é obviamente incompleta, devido as equações 1.3.6 e 1.3.7 também o serem. Na equação 1.3.8, também não foi feito a compensação do abaixamento da energia devido ao efeito covalência<sup>24</sup>.



### 1.3.2 RELAÇÃO COM A TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

A teoria do orbital molecular tem mostrado ser um instrumento poderoso e versátil para a química orgânica e inorgânica. Ela é universalmente utilizada para explicar estruturas, ligações, espectros de absorção UV-visível e mecanismos de reações químicas. Os conceitos de eletronegatividade absoluta e dureza não são conflitantes com a teoria do orbital molecular, sendo que, não só se tornam compatíveis, mas também se complementam.

De acordo com a teoria do orbital molecular o potencial de ionização de uma molécula é simplesmente a energia do orbital HOMO, (orbital molecular ocupado de maior energia), e a afinidade eletrônica é a energia do orbital LUMO, (orbital molecular ocupado de menor energia) com mudança do sinal.

$$I = -\epsilon_{HOMO}$$

$$A = -\epsilon_{LUMO}$$

Admite-se que o HOMO é duplamente ocupado, fazendo-se uso do diagrama do orbital molecular para um sistema químico em função de sua energia, pode-se inserir  $\chi^0$  e  $\eta$  dentro do mesmo diagrama. Como por exemplo, é mostrado na Figura 8 a.

Se for atribuído o valor de 10 eV para o potencial de ionização e -1 eV para a afinidade eletrônica, então  $\chi^0$  é 4,5 eV e  $\eta$  é 5,5 eV.

O potencial químico ( $\mu$ ) é mostrado por uma linha horizontal tracejada no diagrama (Figura 8 a). É a média da energia do HOMO e LUMO com troca de sinal. Isto é uma boa medida da capacidade da molécula de atrair elétrons para si.

A dureza é mostrada como uma linha vertical tracejada. A distância de separação entre HOMO e LUMO é duas vezes o valor de  $\eta$ . Isso dá um novo entendimento dentro do significado de dureza e moleza.

Portanto: "A molécula ou íon duro tem uma grande separação entre HOMO e LUMO, e a molécula ou íon mole tem uma pequena separação".

Para átomos ou radicais onde HOMO é ocupado por um só elétron (SOMO), a situação é diferente da eletroafinidade que usualmente se refere a adição do segundo elétron ao SOMO.

Na teoria do orbital molecular  $-\chi^0$  é agora a média da energia de dois elétrons no orbital, e  $(I - A)$  voltou a ser a média dos valores das interações de energia dos dois elétrons. A figura 8 b mostra  $-\chi^0$  e  $\eta$  para este caso.

A teoria quântica da polarizabilidade mostra que em presença de campo elétrico, o estado excitado de um sistema está misturado com o estado fundamental de tal modo que conduz para um estado de menor energia.

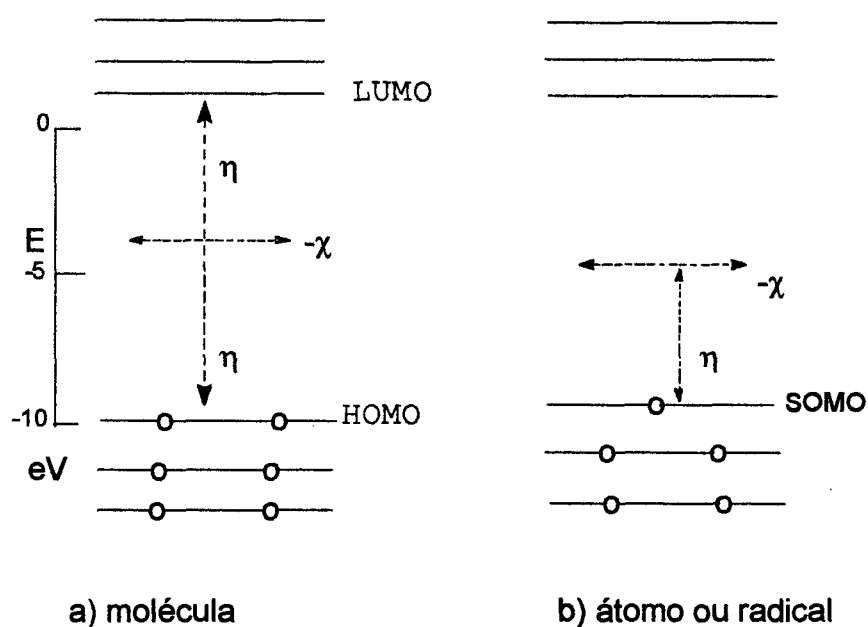


Figura 8 - Diagrama dos orbitais de energia mostrando  $\eta$  e  $\chi^0$  para uma molécula e para um átomo ou radical.

A Figura 9 mostra o diagrama do orbital molecular da interação de duas moléculas R e S. As duas são de eletronegatividades similares, assim, a transferência do elétron pode ocorrer nas duas direções. No entanto uma molécula é mais dura que a outra.

Dois tipos de interações são mostrados:

1 - transferência parcial de elétrons do HOMO de cada molécula para o LUMO da outra. Isso ocorre pela mistura dos orbitais.

2 - Mistura de orbitais moleculares cheios com orbitais moleculares vazios da própria molécula.

O primeiro efeito é chamado delocalização. Por esse mecanismo novas ligações são formadas entre os reagentes. Outros orbitais além do HOMO e LUMO podem estar envolvidos em menor extensão.

O segundo efeito é chamado de polarização. Ele tem o efeito da diminuição da energia de repulsão entre as duas moléculas na medida em que elas se aproximam uma da outra. A polarização é facilitada quando a diferença de energia for pequena para cada molécula.

Considerando somente os quatro orbitais de fronteira, o valor aproximado da diminuição de energia devido a delocalização, é dada por:

$$\Delta E = \frac{2\beta_1^2}{(A_R - I_S)} + \frac{2\beta_2^2}{(A_S - I_R)} \quad (1.3.9)$$

Os valores  $\beta$  são as integrais de perturbação do Hamiltoniano resultante da interação dos orbitais moleculares (MO's). Um dos  $\beta$  corresponderia a ligação  $\sigma$ , e o outro a ligação  $\pi$ .

A estabilização será maior se a afinidade eletrônica (A) for grande para as duas moléculas e o potencial de ionização (I) for pequeno.

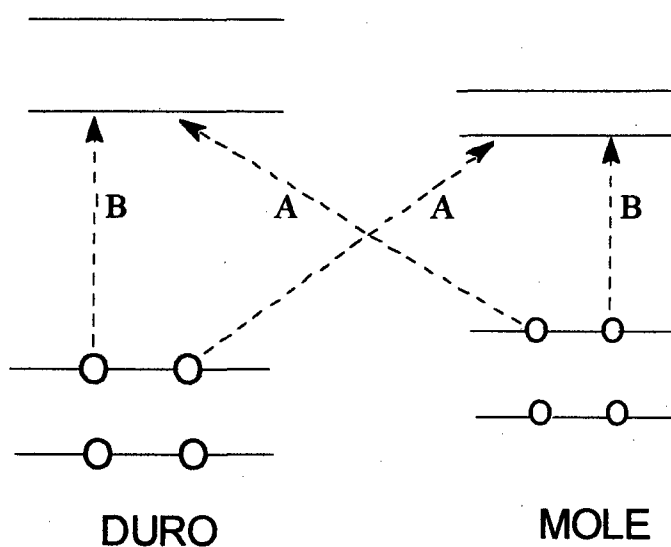


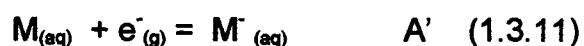
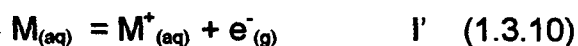
Figura 9 - Transferência parcial de elétrons (HOMO - LUMO) do orbital molecular ocupado de maior energia, para o orbital molecular desocupado de menor energia.

A - Delocalização: transferência parcial de elétrons do HOMO de uma molécula para o LUMO da outra.

B - Polarização: transferência parcial de elétrons do HOMO para o LUMO na mesma molécula.

### 1.3.3 EFEITO DO SOLVENTE

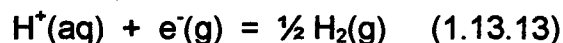
As reações químicas mais freqüentes ocorrem em solução. Qual seria o efeito do solvente para a eletronegatividade ( $\chi$ ) e para a dureza ( $\eta$ )? Essa questão pode ser considerada com a mesma resposta para a influência dos solventes para I e A. Tendo a água como o mais importante solvente, e M como uma espécie química, temos:



Se conhecermos o potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A) na fase gasosa para a molécula M, podemos calcular I' e A' frente as energias livres de hidratação<sup>25</sup> de M, M\* e M<sup>-</sup>. Se M é neutra, então dados de solubilidade darão  $\Delta G^0_h$ .



A energia livre de hidratação ( $\Delta G^0_h$ ) pode ser encontrada se nos conhecermos o potencial absoluto de eletrodo de hidrogênio:

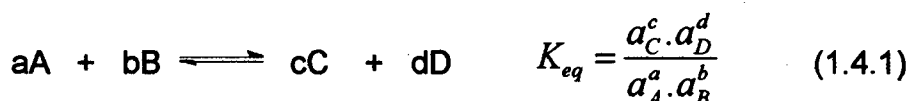


Felizmente há concordância universal com o valor de  $E^0 = 4,50$  V para a reação (1.13.13), sendo assim possível o cálculo da energia livre de hidratação dos íons, e portanto de I' e A'.

## 1.4 CONSTANTES DE EQUILÍBRIO, CONSTANTES DE PROTONAÇÃO E CONSTANTES DE FORMAÇÃO.

### 1.4.1 CONCENTRAÇÃO E ATIVIDADE

A constante de equilíbrio é um quociente envolvendo as concentrações ou atividades das espécies reagentes em solução<sup>26</sup>. Isto é freqüentemente definido como a razão do produto das atividades dos produtos da reação, dividido pelo produto das atividades dos reagentes, como é ilustrado pela equação ( 1.4.1).

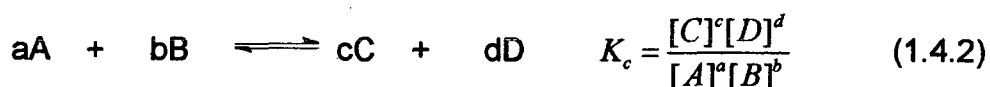


O valor da constante de equilíbrio é diretamente relacionada com a diferença da energia livre de Gibbs entre os produtos e os reagentes nos seus estados padrões (atividade unitária) e por essa razão, é a medida da diferença da reatividade entre produtos e reagentes. Com informações da variação de entalpia, a energia livre pode ser tomada como uma relação entre o calor e a entropia da reação.

A determinação da atividade das espécies em complexos iônicos, à diluição infinita e em solução real, ou em ambas, é complicada e a tarefa consome tempo. Esta determinação é de interesse de especialistas em química de coordenação<sup>27,28</sup>, e, devido as concentrações paralelas e atividades de solutos iônicos, a força iônica é controlada por um eletrólito não reagente, presente em

excesso, (cerca de 100 vezes) maior do que a concentração da espécie reagente iônica sob investigação<sup>27,28</sup>.

Quando as medidas das constantes de equilíbrio envolvem compostos de coordenação, a força iônica é mantida constante por um eletrólito suporte e a determinação da constante de equilíbrio é indicada pela equação 1.4.2.



onde [ ] indica concentração molar.

Em relação a conveniência das medidas, essa prática apresenta vantagens mais adiante. Por exemplo, as quantidades envolvidas podem ser substituídas diretamente dentro do balanço de massas nas equações empregadas para os cálculos da constante de estabilidade e constante de protonação. As concentrações medidas potenciometricamente também correspondem as quantidades determinadas por outras técnicas, como por exemplo a absorbância nas determinações espectrofotométricas (UV-VIS).

A variação da concentração do eletrólito suporte torna parcial mas não completamente padronizada e isso é um problema que merece especial atenção. Para os Físico-químicos que ocasionalmente questionam a validade da assim chamada "concentração constante", a equação 1.4.2 é aplicada à uma solução de referência contendo um eletrólito suporte. Essas constantes são muito próximas à constante "termodinâmica" porque os coeficientes de atividade mudam muito pouco em soluções de concentração finita, para soluções na qual os solutos estão em diluição infinita no mesmo eletrólito suporte<sup>29</sup>.

### 1.4.2 Convenções Empregadas para Expressar Constantes de Equilíbrio

O equilíbrio envolvendo protonação e a formação de complexos pode ser expresso de vários modos, e diferentes denominações são encontradas na literatura, tais como : constante de dissociação ácida, constante de formação, constante de dissociação parcial, constante de instabilidade, constante de hidrólise, constante de deslocamento, constante de isomerização, constante de ligantes mistos<sup>30</sup>, etc.

O grande número de expressões de equilíbrio empregadas, indica a importância de definir claramente o quociente de equilíbrio quando se publica resultados nesse campo. As expressões mais comumente usadas para reportar resultados na literatura são as etapas das constantes de protonação do ligante e todas as constantes de protonação ou de formação do complexo metálico.

Em equilíbrios de sistema aquoso envolvendo compostos de coordenação, as constantes de equilíbrio podem ser descritas em termos da combinação de espécies ácidos de Lewis, tais como íons hidrogênio e íons metálicos, com espécies bases de Lewis (ligantes)

Por conveniência da generalização do algoritmo para o método computacional do equilíbrio, todas as constantes serão designadas por,  $\beta$ , em lugar de K.



### 1.4.3 CONSTANTES DE EQUILÍBRIO PARA O EDTA E EDTA COM CÁLCIO.

Para maior clareza é apresentado o exemplo citado por Martell e Motekaitis<sup>26</sup> do equilíbrio entre o EDTA (com quatro átomos de hidrogênios ionizáveis) e o íon  $\text{Ca}^{(II)}$ . O EDTA pode ser representado pela fórmula simbólica  $\text{H}_4\text{L}$ .

As quatro etapas sucessivas das constantes de protonação do EDTA são representadas pelas equações (1.4.4)-(1.4.6). A relação existente entre as constantes de protonação sucessivas ( $K$ ) e todas as constantes de protonação ( $\beta$ ), é que a última é o produto cumulativo das constantes de formação.

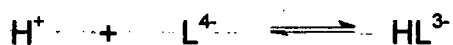
Especificamente para este caso:

$$\beta_{\text{HL}} = K_1^{\text{H}}, \beta_{\text{H}_2\text{L}} = K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}}, \beta_{\text{H}_3\text{L}} = K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} K_3^{\text{H}}, \beta_{\text{H}_4\text{L}} = K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} K_3^{\text{H}} K_4^{\text{H}}.$$

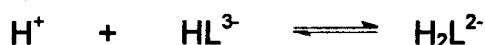
Neste exemplo a constante de formação para o cálcio(II), equação(1.4.7), é idêntica a correspondente constante total de formação, equação (1.4.14), enquanto que todas as constantes de protonação do quelato, equação (1.4.15) é o produto das constantes das etapas (1.4.7) e (1.4.8):

$$\beta_{\text{CaHL}} = K_{\text{CaL}}^{\text{Ca}} K_{\text{CaHL}}^{\text{H}}.$$

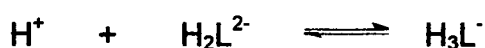
Algumas das espécies que aparecem nas equações (1.4.3)-(1.4.9) não estão presentes no sistema em vários pHs, mas a etapa completa (1.4.3)-(1.4.9) ou (1.4.10)-(1.4.15) são necessárias para descrever o equilíbrio, na série de pHs nas quais são medidas as concentrações de hidrogênio. As equações (1.4.8) e (1.4.9) representam duas maneiras de formar o complexo protonado e uma ou outra pode ser usada.



$$K_1^H = \frac{[\text{HL}^{3-}]}{[\text{H}^+][\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.3) \quad \beta_{\text{HL}} = \frac{[\text{HL}^{3-}]}{[\text{H}^+][\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.10)$$



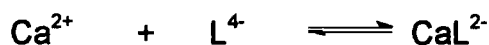
$$K_2^H = \frac{[\text{H}_2\text{L}^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{HL}^{3-}]} \quad (1.4.4) \quad \beta_{\text{H}_2\text{L}} = \frac{[\text{H}_2\text{L}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.11)$$



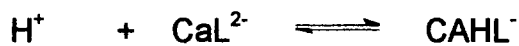
$$K_3^H = \frac{[\text{H}_3\text{L}^-]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{L}^{2-}]} \quad (1.4.5) \quad \beta_{\text{H}_3\text{L}} = \frac{[\text{H}_3\text{L}^-]}{[\text{H}^+]^3[\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.12)$$



$$K_4^H = \frac{[\text{H}_4\text{L}]}{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{L}^-]} \quad (1.4.6) \quad \beta_{\text{H}_4\text{L}} = \frac{[\text{H}_4\text{L}]}{[\text{H}^+]^4[\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.13)$$



$$K_{\text{CaL}}^{\text{Ca}} = \frac{[\text{CaL}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.7) \quad \beta_{\text{CaL}} = \frac{[\text{CaL}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.14)$$



$$K_{\text{CaHL}}^H = \frac{[\text{CaHL}^-]}{[\text{CaL}^{2-}][\text{H}^+]} \quad (1.4.8) \quad \beta_{\text{CaHL}} = \frac{[\text{CaHL}^-]}{[\text{H}^+][\text{Ca}^{2+}][\text{L}^{4-}]} \quad (1.4.15)$$

$$K_{\text{CaHL}}^{\text{Ca}} = \frac{[\text{CaHL}^-]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HL}^{3-}]} \quad (1.4.9)$$

#### 1.4.4 CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES

Para auxiliar a visualização do significado e as implicações das equações (1.4.3)-(1.4.8), foi feito o diagrama de distribuição de espécies para  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M EDTA e  $1,00 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Ca}^{2+}$ , usando-se o programa SPE e é mostrado na Figura 10. Como o  $\text{p[H]}$  varia de 2,0 a 12,0, a solução modifica frente as quantidades de  $\text{Ca}^{2+}$  não complexado,  $\text{H}_4\text{L}^0$ ,  $\text{H}_3\text{L}^-$ , e uma pequena mas significativa concentração de  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  e finalmente contendo somente  $\text{CaL}^{2-}$ .

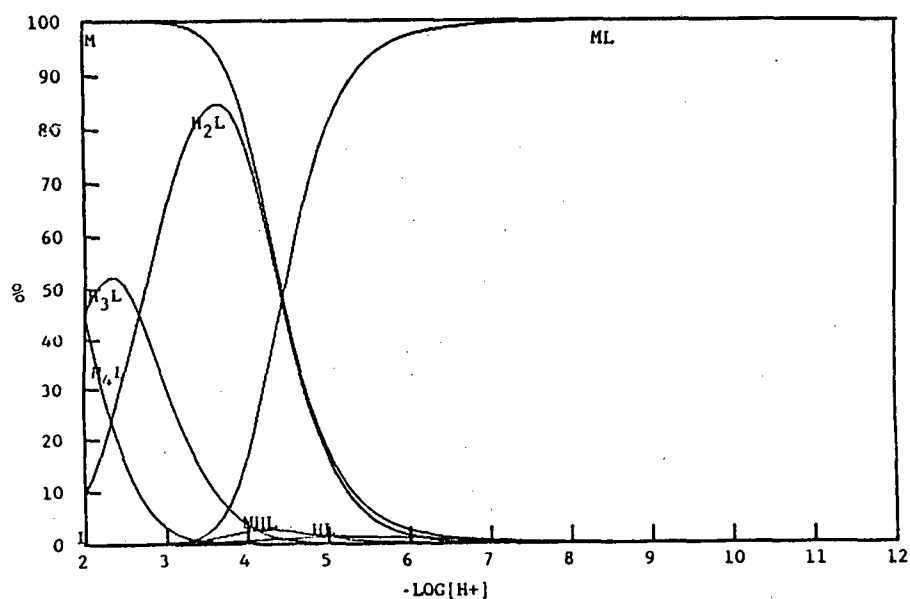


Figura 10 - diagrama de distribuição das espécies para  $\text{Ca(II)}$  0,0010 M e EDTA 0,0010 M, força iônica 0,100 M e  $t = 25,0$  °C.

## 1.5 - O LIGANTE ÁCIDO ETILENODIAMINO TETRAACÉTICO

O ácido etilenodiamino tetraacético ( $H_4EDTA$ ) é um ligante potencialmente hexadentado e forma complexos com a maioria dos íons metálicos, entretanto, o número de coordenação é dependente do íon metálico e varia com as condições de trabalho<sup>31</sup>.

Exemplos de complexos do ligante EDTA com número de coordenação variável.

COMPLEXOS COM EDTA	Nº DE COORDENAÇÃO
$[Cr^{(III)}(H_3EDTA)Cl_2] \cdot H_2O$	TRIDENTADO <sup>32</sup>
$[Cr^{(III)}(EDTA) \cdot (H_2O)_2]^-$	TETRADENTADO <sup>33</sup>
$[Cr^{(III)}(HEDTA) \cdot H_2O]$	PENTADENTADO <sup>34</sup>
$[RhEDTA \cdot H_2O]$	PENTADENTADO <sup>35</sup>
$NH_4[Co^{(III)}EDTA] \cdot 2 H_2O$	HEXADENTADO <sup>36</sup>
$NH_4[Fe^{(III)}EDTA] \cdot 2 H_2O$	HEXADENTADO <sup>37</sup>

O EDTA é amplamente empregado na determinação quantitativa da maioria dos íons metálicos e também tem sido muito utilizado em medicina, como por exemplo na terapia ortomolecular<sup>38-41</sup>.

Um fator importante a ressaltar é o referente aos valores das constantes de estabilidade para os complexos de  $[FeEDTA]$  nas diferentes condições de pH da solução aquosa<sup>42</sup>.

Constantes de estabilidade para a formação do complexo  $[Fe^{2+}EDTA]^{n-}$

Equilíbrio	log. K (25 °C 0,1 M)
ML/M.L	14,30 ± 0,10
MHL/ML.H	2,80 ± 0,10
ML/MOHL.H	9,07 (20°C 0,1 M)
MOHL/M(OH) <sub>2</sub> L.H	9,84 (20 °C 0,1 M)

## 1.6 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DE COMPLEXOS DE [Fe(III)EDTA]

Quelatos de Ferro são freqüentemente adicionados no solo, como micronutrientes, para prevenir cloroses em plantas. Um desses agentes aplicados é o complexo de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$ , que permanece no solo somente a pH inferior a 6,5. Em solos com pH superior a 7, ocorre a lenta decomposição do complexo de  $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$ . Técnicas com radiotraçadores têm sido empregadas para determinar a interação do  $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$  em solos calcários<sup>43</sup>.

Foi sugerido em 1956 por Cheng e Lott<sup>44</sup> que o  $[\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}]^-$  catalisa a dismutação de super óxido, com a formação do complexo peróxido intermediário  $[(\text{Fe}^{3+}\text{EDTA})_2\text{O}_2]^{3-}$  no sítio catalítico. Porém, a maneira de como o dioxigênio está ligado ainda é controversa. Com o intuito de obter informações mais detalhadas sobre a estrutura microscópica do complexo peróxido foi aplicado o método de espectroscopia por EPR<sup>45</sup>.

Martell e Gustafson<sup>46</sup> investigaram as propriedades termodinâmicas das interações  $\text{Fe}^{3+}$  com o ácido etilenodiaminotetraacético e identificaram várias espécies, incluindo  $[\text{FeEDTA}]^-$ , uma forma hidrolisada  $[\text{FeEDTAOH}]^{2-}$ . Um Dímero hidrolisado definiu o equilíbrio entre essas espécies.

Estudos das estruturas cristalográficas de análogos de dímeros de  $\text{Fe}(\text{III})\text{EDTA}$ , feitos por Gray e Schugar<sup>6</sup> mostraram que espécies binucleares com ponte  $\mu$ -oxo  $[(\text{FeL})_2\text{O}]^{2n-4}$  (HnL = EDTA, HEDTA (N-hidroxyetilenodiaminotetraacético), NTA, nitrilo tetraacético), são caracterizados por forte interação dos centros metálicos através da ponte oxo, aproximadamente linear. Tal linearidade é consistente com o máximo de  $\text{spin}^3$ , e a extensão da delocalização dessa ponte oxo é refletida na forte redução da susceptibilidade magnética do dímero (comportamento antiferromagnético), bem como nas propriedades espectrais do dímero, o qual exhibe no infravermelho o estiramento característico da ponte Fe-O-Fe em aproximadamente  $840\text{ cm}^{-1}$  e a banda característica no UV-Vis. aumenta em intensidade. A absorvidade molar para o

dímero  $[(\text{FeEDTA})_2\text{O}]^{4-}$   $\epsilon_{475\text{ nm}} = 180\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ , é duas ordens de magnitude maior que o correspondente complexo mononuclear<sup>9</sup>.

Análise de Raio X e Espectroscopia de Mössbauer de complexos de  $\text{Fe(III)}$  com EDTA tem mostrado que espécies de diferentes composições são formadas, dependendo da concentração do íon férrico e do pH da solução na mistura usada no processo de síntese. Investigações recentes tem indicado que complexos preparados pela interação de  $\text{Fe(III)}$  com EDTA e pela oxidação de  $\text{Fe(II)EDTA}$ , têm efeitos biológicos diferentes, sendo que este último eleva a pré-oxidação de lipídeos no tecido cerebral<sup>2</sup>.

## 1.7 - ALGUNS ASPECTOS DA QUÍMICA DOS COMPLEXOS DE RuEDTA

Toma e Mattioli<sup>31</sup> realizaram um estudo sistemático de complexos de  $\text{Ru(III)EDTA}$  com ligantes sulfurados e/ou nitrogenados de interesse biológico ou catalítico que contribuíram para a compreensão dos efeitos eletrônicos e estéricos na reatividade dos complexos.

Matsubara e Creutz<sup>47</sup>, estudaram uma série de complexos com ligante substituídos pentadentados de ambos  $\text{Ru(III)}$  e  $\text{Ru(II)}$ .  $[\text{Ru(III)EDTAL}]^-$  e  $[\text{Ru(II)EDTAL}]^{2-}$ , para os quais, L representa uma série de ligantes N-heterocíclicos. Séries análogas foram estudadas para os complexos de  $[\text{Ru(III)(NH}_3)_5]^{3+}$  e  $[\text{Ru(II)(NH}_3)_5]^{2+}$  48,49

Comparando as propriedades da série  $\text{RuEDTAL}^{-/2-}$  com as propriedades das aminas pode resultar na compreensão relativa ao papel do ligante na determinação da reatividade e propriedades do centro metálico.

Desde que espécies de  $\text{RuEDTA}$  podem ser geradas para ambos,  $\text{Ru(III)}$  e  $\text{Ru(II)}$ , o papel do estado de oxidação do centro metálico pode ser sistematicamente explorado<sup>50-56</sup>.

Estudos mostraram semelhanças nas propriedades eletrônicas na região do visível, para a transferência de carga metal-ligante, entre os complexos de  $[\text{RuEDTA}]^{2-}$  e  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ , enquanto, que a reatividade difere dramaticamente.

Titulações potenciométricas indicam que os complexos de  $\text{Ru}(\text{III})$  com EDTA são pentadentados em solução aquosa e a baixo pH as evidências indicam que o EDTA está pentacoordenado no complexo  $\text{Ru}(\text{III})\text{EDTA}^-$  em solução aquosa<sup>57</sup>, a 25 °C e o sítio da sexta coordenação é ocupado por uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  ou por um íon hidroxila a altos pH. ( $\text{pH} > 7$ )



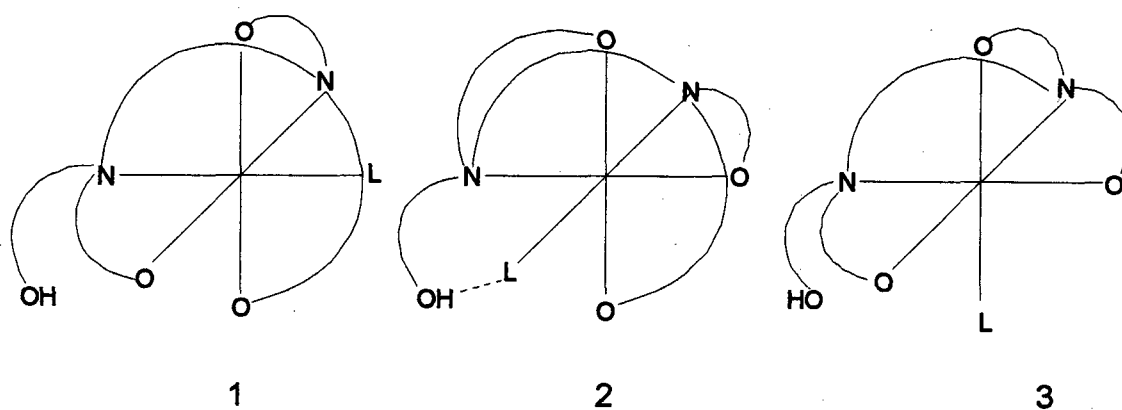
As informações a cerca da natureza do complexo  $\text{Ru}(\text{II})\text{EDTA}^{2-}$  são escassas. O acoplamento  $\text{Ru}(\text{III})/(\text{II})$  é eletroquimicamente reversível para a série de pH de 3 a 5, e presume-se que nesta faixa de pH  $\text{Ru}(\text{II})$  tenha o mesmo meio de coordenação do  $\text{Ru}(\text{III})$ , isto é, está presente como complexo pentadentado, contendo uma molécula de água na sexta posição  $[\text{Ru}(\text{II})\text{HEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

A dependência de pH do acoplamento redox sugere, que a baixo pH, dois grupos carboxilatos podem estar protonados, indicando que  $[\text{Ru}(\text{II})\text{H}_2\text{EDTA}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  esteja presente em solução suficientemente ácida<sup>57</sup>.

O uso potencial de complexos de  $[\text{Ru}(\text{II})\text{EDTA}(\text{OLEFINAS})]^-$  e  $[\text{Ru}(\text{II})\text{EDTA}(\text{NUCLEOBASES})]^-$  em catálise e em medicina, faz com que o estudo das constantes de ligação em olefinas sejam dados valiosos<sup>58,59</sup>.

O modo  $\eta^2$  do sítio de coordenação da olefina é rapidamente detectado pelo deslocamento ressonante do próton  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  da olefina. A série característica de potenciais de meia onda de 0,45 - 0,81V para  $\text{Ru}(\text{III})/(\text{II})$  é observada quando ocorre coordenação de  $[\text{Ru}(\text{II})\text{HEDTA}(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o sítio  $\eta^2$  da olefina<sup>60,61</sup>.

O rendimento das reações com olefinas mostrou-se dependente das três formas estruturais isoméricas que são possíveis para a coordenação do ligante pentadentado HEDTA<sup>3-</sup> com Ru(II) e que são representadas diagramaticamente pelas Figuras 1 - 3<sup>60</sup>.





## 1.8 - JUSTIFICATIVA

O estudo das interações de complexos de FeEDTA e RuEDTA com ligantes do tipo amino-imino-oxima é importante porque mostra a labilidade das ligações entre os complexos quando modificamos os estados de oxidação dos íons metálicos, permitindo a substituição do EDTA, ligante hexadentado e classificado como base dura, por ligantes tridentados classificados como bases moles.

Estes processos são importantes porque podem simular "in vitro" reações que ocorrem nos organismos vivos, como exemplo podemos citar:

- ligantes do tipo sideróforos que armazenam o ferro nos sistemas biológicos,
- complexo de FeEDTA<sup>43</sup> utilizado como micronutriente na agricultura,
- o emprego do EDTA na quelatoterapia<sup>38-41</sup>.

-aplicação de complexos de Ru<sup>14,15,58</sup>, como agente citostático no tratamento do câncer que tem se mostrado menos tóxicos que os complexos de platina.

Portanto, o estudo das interações destes complexos os ligantes imino-oxima são de interesse porque poderam dar informações fundamentais a cerca da natureza das ligações, dos estados de oxidações dos íons metálicos e da geometria das moléculas.

***“Procuramos desta forma facilitar a compreensão destes tipos de reações, mimetizando as reações que ocorrem nos sistemas vivos”.***

## 1.8 - JUSTIFICATIVA

O estudo das interações de complexos de FeEDTA e RuEDTA com ligantes do tipo amino-imino-oxima é importante porque mostra a labilidade das ligações entre os complexos quando modificamos os estados de oxidação dos íons metálicos, permitindo a substituição do EDTA, ligante hexadentado e classificado como base dura, por ligantes tridentados classificados como bases moles.

Estes processos são importantes porque podem simular "in vitro" reações que ocorrem nos organismos vivos, como exemplo podemos citar:

- ligantes do tipo sideróforos que armazenam o ferro nos sistemas biológicos,
- complexo de FeEDTA<sup>43</sup> utilizado como micronutriente na agricultura,
- o emprego do EDTA na quelatoterapia<sup>38-41</sup>.

-aplicação de complexos de Ru<sup>14,15,58</sup> como agente citostático no tratamento do câncer que tem se mostrado menos tóxicos que os complexos de platina.

Portanto, o estudo das interações destes complexos os ligantes imino-oxima são de interesse porque poderam dar informações fundamentais a cerca da natureza das ligações, dos estados de oxidações dos íons metálicos e da geometria das moléculas.

***“Procuramos desta forma facilitar a compreensão destes tipos de reações, mimetizando as reações que ocorrem nos sistemas vivos”.***

## 1.9 - OBJETIVOS DA TESE

### 1.9.1 - OBJETIVOS GERAIS

Estudo da reatividade dos complexos de FeEDTA e RuEDTA com ligantes do tipo imino-oximas com o objetivo de "simular in vitro" processos que ocorrem nos sistemas biológicos.

### 1.9.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese e caracterização do complexo  $\text{Na}[\text{FeEDTAH}_2\text{O}]$
- Síntese e Caracterização do complexo  $\text{Na}[\text{Ru}(\text{HEDTA})\text{H}_2\text{O}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Sínteses e Caracterizações dos ligantes 2-oxiimino-3 metil-4aza-6 alfa piridil hexeno (diacetilmonoxima  $\beta$  piridil (2) etilimina - (DPEH), 2-oxiimino-3 metil-4aza-5- alfa piridil penteno (diacetilmonoxima  $\beta$  piridil (2) metilimina (DPMH) e 2-(2- amino etil)-imino-3-butanona oxima (DAEH).
  - Determinação das constantes de equilíbrio pelo método espectrofotométrico do complexo  $[\text{FeEDTAH}_2\text{O}]^{2-}$  com os ligantes DPEH, DPMH e DAEH para estudos da substituição de átomos coordenadores do EDTA.
  - Determinação das constantes de equilíbrio pelo método espectrofotométrico do complexo de  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com os ligantes DPEH, DPMH e DAEH para estudos da substituição de átomos coordenadores do EDTA.
  - Determinação das constantes de equilíbrio pelo método voltamétrico do complexo  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com os ligantes DPEH, DPMH e DAEH para estudos da substituição de átomos coordenadores do EDTA.

## **2 - PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 - REAGENTES**

Os gases argônio e nitrogênio empregados para os trabalhos realizados sob atmosfera inerte foram de procedência da White Martins.

Os reagentes diacetilmonoxima, ácido etilediaminotetraacético dissódico, cloreto férrico, hidróxido de sódio, ácido acético e cloreto de potássio foram adquiridos da Reagen, éter etílico, álcool etílico, álcool isopropílico, acetato de sódio, ácido clorídrico, zinco e cloreto mercúrico, foram de procedência Merck. 2-aminometil piridina, 2-aminoetilpiridina e tricloreto de rutênio foram adquiridos da Aldrich. Todos os reagentes foram de grau PA.

## 2.2 - SÍNTESES

### 2.2.1- Síntese do complexo de $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$

A síntese do complexo  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  foi obtida como previamente descrito na literatura<sup>3,7</sup> pelo aquecimento a 80-90 °C de uma mistura de 250 mM de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , com excesso de 3 vezes de NaOH e quantidade equimolar de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  durante 10 minutos. A mistura foi deixada em repouso e os cristais formados foram separados por filtração, lavados com álcool, éter e, em seguida, foram guardados em dessecador. A análise elementar apresentou o seguinte resultado:

	% C	% N	% H
CALCULADO	28,16	6,57	3,75
EXPERIMENTAL	28,19	6,54	3,74

O complexo  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  foi obtido em solução pela redução do complexo de  $[\text{Fe}(\text{III})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ , com amálgama durante trinta minutos e sob atmosfera de Nitrogênio.

### 2.2.2 - Síntese do complexo $\{[Ru^{(III)}(HEDTA)(Cl)]HCl\} \cdot 5H_2O$

O complexo  $\{[Ru^{(III)}(HEDTA)(Cl)]HCl\} \cdot 5H_2O$  foi sintetizado com pequenas modificações do método descrito por Mattioli<sup>31</sup>.  $RuCl_3 \cdot 4H_2O$  foi transferido para um balão de fundo redondo e foram adicionados 5 ml de HCl a 30% e 5 ml de água destilada. A solução, sob contínua agitação, foi aquecida em banho de água e evaporou lentamente até formação de uma massa pastosa. A massa pastosa foi dissolvida em 10 ml de água destilada e em seguida foi adicionado quantidade equimolar de  $H_4EDTA$ . A mistura, sob agitação, foi aquecida em banho de água para redução do volume até quase *secura*. Este processo foi repetido por oito vezes. Em seguida foi adicionado HCl 6 M, a solução foi deixada em repouso e o sólido amarelo foi separado por filtração, lavado com álcool, éter e secos ao ar foram guardados em dessecador com  $P_2O_5$ . A análise elementar apresentou o seguinte resultado:

	% C	% N	% H
CALCULADO	21,66	5,06	4,73
EXPERIMENTAL	21,67	5,05	4,73

#### Caracterização do complexo $\{[Ru^{(III)}(HEDTA)(Cl)]HCl\} \cdot 5H_2O$ pelo espectro Infravermelho.

O espectro infravermelho (Figura 2. 1) apresentou bandas características do complexo e coincidentes com as descritas na literatura<sup>33</sup> em:

3.346  $cm^{-1}$  estiramento atribuído a vibração OH da carboxila livre;

2.946  $cm^{-1}$  estiramento atribuído a vibração C-H ( $\nu_{CH}$ ) do grupo  $CH_2$  da molécula de EDTA.

1.774  $cm^{-1}$  estiramento assimétrico atribuído a vibração do grupo  $COO^-$  não coordenado.

1628  $cm^{-1}$  estiramento assimétrico atribuído a vibração do grupo carboxilato coordenado.

1.356  $\text{cm}^{-1}$  estiramento simétrico atribuído a vibração dos grupamentos carboxilatos.

Os picos de média e de fraca intensidade em 1.210, 1080, 1.004, 924, 884 e 820  $\text{cm}^{-1}$  provavelmente são devidas a C-N ( $\nu_{\text{CN}}$ ).

O complexo  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  foi obtido pela redução do complexo  $\{[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{Cl})]\text{HCl}\} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  com amálgama de zinco em solução aquosa.

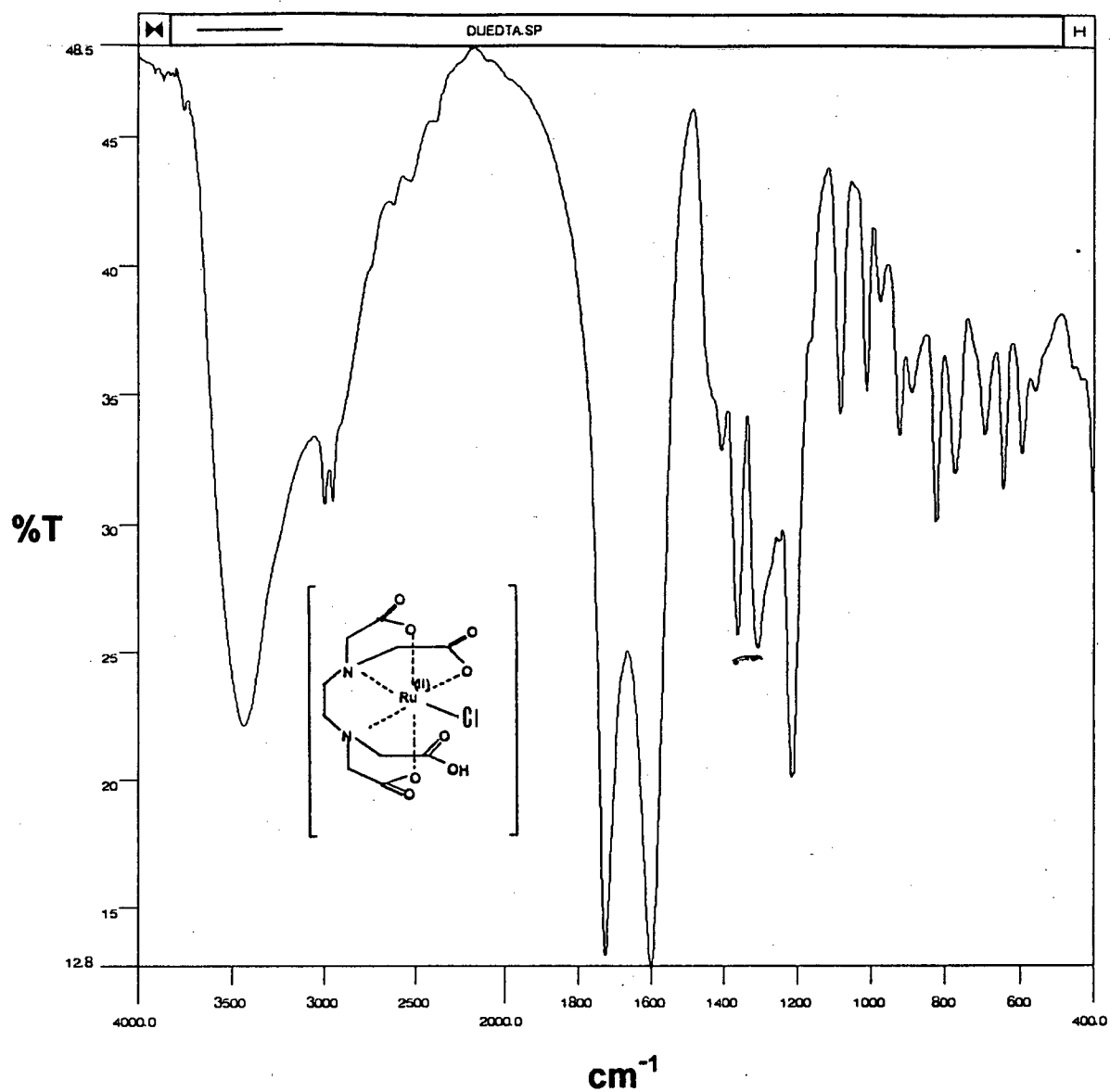


FIGURA 2.1 - Espectro infravermelho do complexo  $\{[Ru^{(III)}(HEDTA)(Cl)]HCl\} \cdot 5H_2O$  em pastilhas de KBr.



### 2.2.3 - Síntese do ligante DPMH

O ligante 2-oxiimino-3 metil-4 aza-5 alfa piridil penteno (diacetilmonooxima  $\beta$  piridil (2) metilimina (DPMH) foi preparado pelo método descrito por Levi<sup>62</sup> pela dissolução de 5 g (49,5 mmoles)) de monooxima 2,3 butanodiona (diacetilmonooxima) em 20 ml de éter diisopropílico, com 4,7 ml (5g - 46,2 mmoles) de 2-amino-metil-piridina. A mistura foi refluxada por uma hora e resfriada a 0 °C. A mistura reacional foi filtrada e os cristais formados foram lavados com álcool etílico e recristalizados no mesmo solvente. Obteve-se cristais incolores em forma de agulha que foram separados por filtração e lavados com éter etílico e então dessecados sob vácuo. O composto foi acondicionado em frasco bem vedado para evitar a hidrólise devido à umidade. O ponto de fusão foi de 143 °C.

A análise elementar apresentou o seguinte resultado para (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O)

	% C	% N	% H
CALCULADO	62,83	21,98	6,80
EXPERIMENTAL	62,41	21,40	6,24

#### Espectro infravermelho do ligante DPMH.

O espectro infravermelho do ligante DPMH é mostrado na Figura 2.2 e os picos compreendidos entre 3.484 cm<sup>-1</sup> e 3.258 cm<sup>-1</sup> são atribuídos as deformações axiais das ligações C-H. O pico em 2.743 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao agrupamento CH<sub>3</sub> em iminas. Os picos em 1.634 cm<sup>-1</sup> e 1.484 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a modos de estiramento C=C do anel aromático. A banda em 1348 cm<sup>-1</sup> é atribuída a deformação angular simétrica do agrupamento CH<sub>3</sub>.

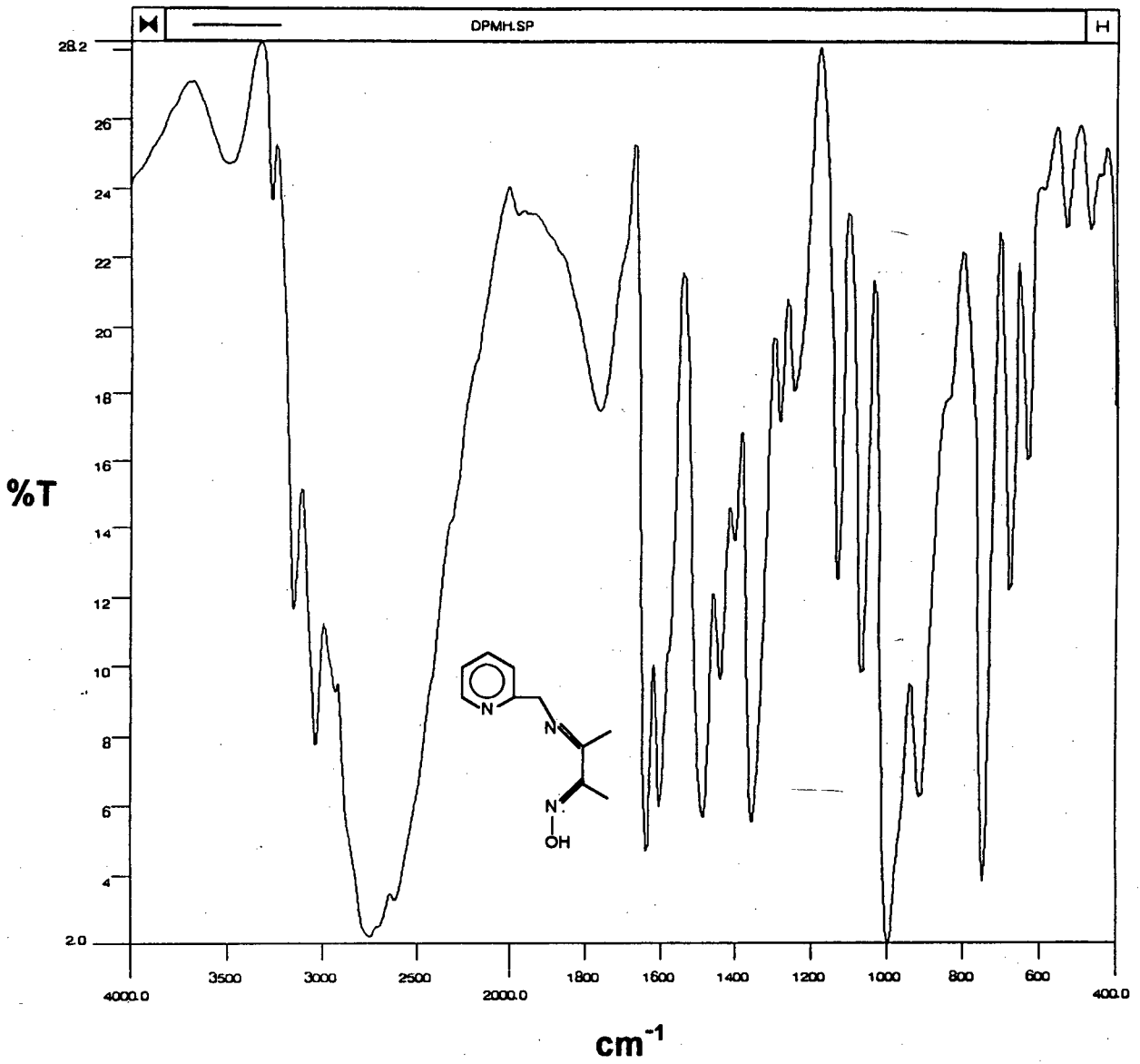


Figura 2.2 - Espectro infravermelho do ligante DPMH em pastilha de KBr.

### 2.1.4 - Síntese do ligante DPEH

O ligante 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6 alfa piridil-hexeno (diacetilmonoxima-beta, piridil-(2)-etilimina (DPEH) foi preparado conforme descrito na literatura<sup>62</sup>. Foi dissolvido 5 g (49,5 mmoles) de monooxima-2,3-butanodiona (diacetilmonoxima) em 20 ml de éter di-isopropílico com 4,9 ml (40,9) mmoles de 2,(2 amino-etil)piridina. A mistura foi refluxada por uma hora e resfriada a 0°C durante 24 horas. Os cristais formados foram separados por filtração e lavados com álcool etílico. Obteve-se cristais incolores em forma de placas alongadas que foram lavados com éter etílico, dessecados sob vácuo e guardados em frascos bem vedados para evitar a hidrólise. O ponto de fusão foi de 113 °C.

A análise elementar apresentou o seguinte resultado para o composto (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O).

	% C	% N	% H
CALCULADO	28,16	6,57	3,75
EXPERIMENTAL	28,19	6,54	3,74

### Espectro infravermelho do ligante DPEH.

O espectro infravermelho do ligante DPEH é mostrado na Figura 2.3 e os picos compreendidos entre 3.450 cm<sup>-1</sup> e 3.014 cm<sup>-1</sup> são atribuídos as deformações axiais das ligações C-H. O pico em 2.770 cm<sup>-1</sup> é atribuído ao agrupamento CH<sub>3</sub> em iminas. Os picos em 1.624 cm<sup>-1</sup> e 1.476 cm<sup>-1</sup> correspondem a modos de estiramento C=C do anel aromático. A banda em 1348 cm<sup>-1</sup> é atribuída a deformação angular simétrica do agrupamento CH<sub>3</sub>.

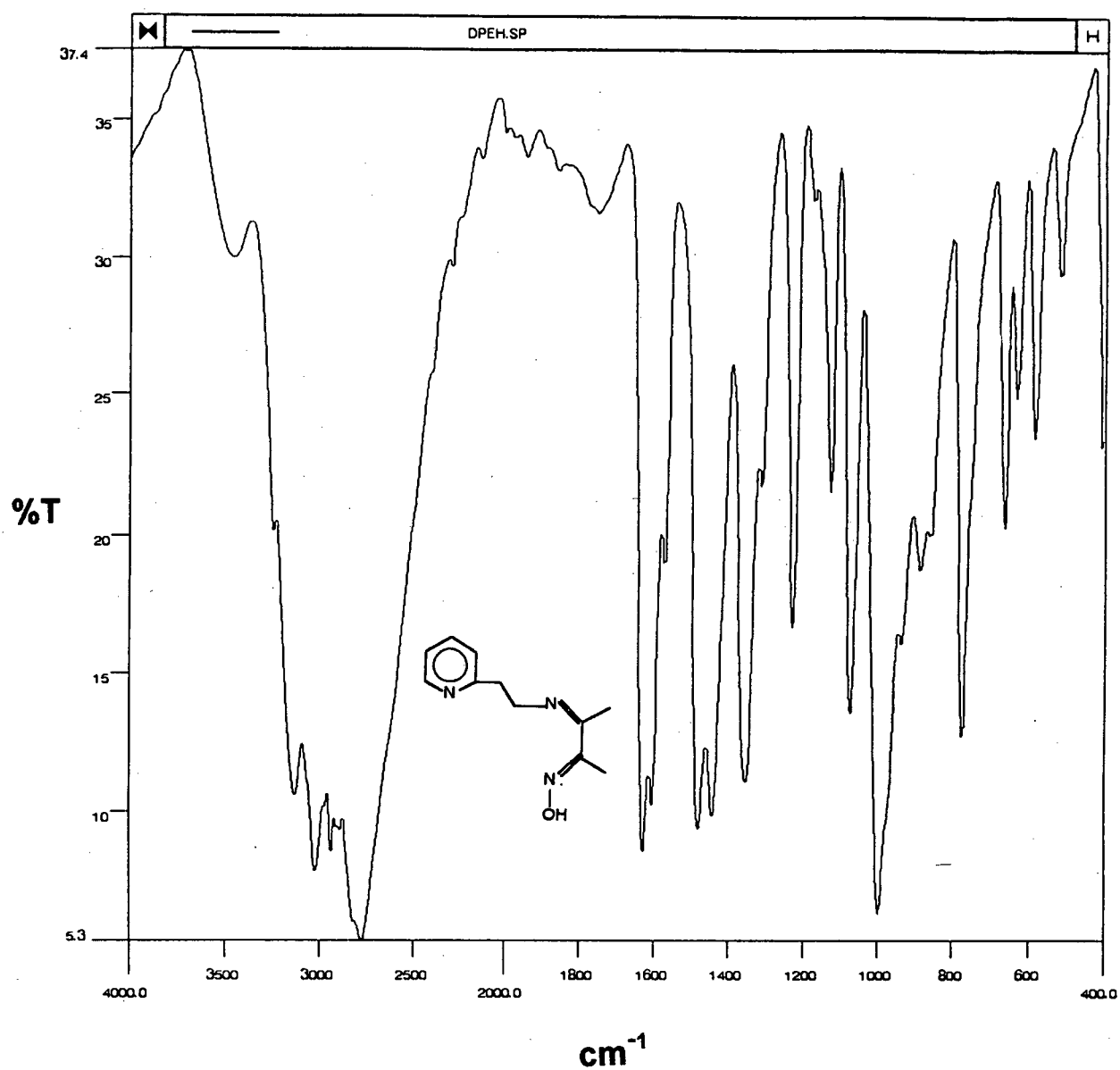
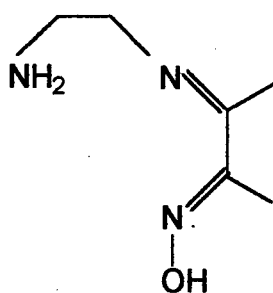


Figura 2.3 - Espectro infravermelho do ligante DPEH em pastilha de KBr.

## 2.2.5 - SÍNTESE DO LIGANTE DAEH

O ligante 2-(2-aminoetil)-imino-3-butanona oxima (DAEH)<sup>63</sup> foi obtido pela dissolução de 5,0 g ( $4,9 \cdot 10^{-2}$  moles) de 2,3-butanona-monooxima em 40 ml de éter diisopropílico, conforme o esquema de reações 7.1.5, e em seguida foi adicionado 5 ml de etilenodiamina (excesso de 50%). A mistura foi refluxada durante uma hora e a seguir foi resfriada a 273 °K e após algumas horas foi obtido um precipitado branco.



DAEH

O sólido formado foi filtrado e lavado com éter diisopropílico, metanol (gelado) e éter etílico. O composto foi recristalizado por dissolução num pequeno volume de etanol e foi obtido um sólido branco e amorfo que foi lavado com éter etílico e seco a vácuo na presença de pentóxido de fósforo. O produto obtido foi acondicionado em frasco bem vedado para evitar a ocorrência de hidrólise. O produto foi caracterizado por análise de CHN, espectroscopia UV-Vis, Infravermelho e também pelo ponto de fusão.

### 2.2.6 - Amálgama de zinco

O zinco granulado foi previamente lavado com solução de ácido clorídrico 6 M. Em seguida foi adicionado cloreto mercúrico e ácido clorídrico, a mistura foi agitada durante alguns segundos até que os grânulos ficassem com a superfície brilhante. Os grânulos de amálgama foram separados por decantação, lavados várias vezes com água destilada, secos ao ar e em seguida foram utilizados para as correspondentes reduções.

## 2.3 MATERIAIS, MÉTODOS E INSTRUMENTAÇÃO

### 2.3.1 TITULAÇÕES ESPECTROFOTOMÉTRICAS

As titulações espectrofotométricas foram feitas em espectrofotômetro UV-Vis HP modelo 8450 A ou espectrofotômetro UV-Vis Hitachi U-2.000, os espectros foram registrados por meio do programa computacional desenvolvido pela empresa Microquímica.

As soluções dos complexos de  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  ou  $[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  foram preparadas em solução tamponada de acetato de sódio pH 5,60 e força iônica de 0,1 M.

As soluções dos complexos de  $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  ou  $[\text{Ru}^{(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  foram obtidas "in situ" a partir da redução com amálgama dos correspondentes complexos no estado de oxidação (III) e mantidas em atmosfera inerte pela passagem contínua do gás argônio através da solução.

Os ligantes 2-oxiimino-3 metil-4 aza-5 alfa piridil penteno (diacetilmonooxima  $\beta$  piridil(2) metilimina (DPMH) e 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6 alfa piridil-hexeno (diacetilmonooxima-beta, piridil-(2)-etilimina (DPEH) foram dissolvidos em 4 ml etanol e adicionados em alíquotas de 0,100 ml.

Os volumes iniciais dos complexos de  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  ou  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  foram de 20 ml e o volume total do correspondente ligante foi de 2,0 ml. Os cálculos das variações das concentrações do complexo e ligante foram feitos levando em conta a diluição ocorrida com a adição do ligante.

A titulação espectrofotométrica para a determinação das constantes de protonação do ligante DPMH foi feita num espectrofotômetro HP 8450A Diode-array, em solução aquosa, numa cubeta de quartzo com caminho ótico de 1,0 cm. 0,0191 g de DPMH foram dissolvidos com 4 ml de etanol e diluído em 25 ml da solução 0,01 M de HCl, força iônica 0,1 M KCl para obter uma concentração de  $1 \cdot 10^{-5}$  M. A solução titulante de KOH 1M, isenta de  $\text{CO}_2$ , foi adicionada em incrementos de 0,010 ml. com o emprego de uma micropipeta. O pH da solução foi medido com um pH-metro Micronal, modelo 375.

### 2.3.2 TITULAÇÕES VOLTAMÉTRICAS

As titulações voltamétricas foram feitas com um voltâmetro cíclico da Bioanalytical system Inc., modelo CV-27, a célula eletroquímica foi mantida a 25° C e era composta de um sistema de três eletrodos:

- a) eletrodo de referência - prata/cloreto de prata
- b) eletrodo de trabalho - carbono vítreo
- c) eletrodo auxiliar - fio de platina.

Os voltamogramas foram obtidos num registrador X-Y modelo Omnigrafic 100 da Houston Instruments.

As soluções dos complexos de  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  ou  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  foram preparadas em solução tamponada e reduzidas com amalgama. As titulações foram feitas pela adição de alíquotas de 0,100 ml dos correspondentes ligantes dissolvidos em etanol.



### 2.3.3 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

As titulações potenciométricas foram feitas num pHmetro modelo 375 da Miconal, com um eletrodo de vidro e um eletrodo de calomelano como eletrodo de referência. Os valores de pH foram obtidos a  $25,00 \pm 0,05$  °C numa cela de vidro, sob atmosfera de argônio. O pHmetro foi padronizado com solução padrão de HCl, a força iônica foi ajustada em 0,1 M com KCl. Para determinar a constante de estabilidade, foi preparada uma solução contendo 0,1022 mmol de complexo  $\{[Ru^{(III)}(HEDTA)(Cl)]HCl\} \cdot 5H_2O$ , 0,19565 mmol de DPMH e 0,8932 mmol de HCl. A solução titulante de KOH 0,0988 M, livre de CO<sub>2</sub> foi adicionada em alíquotas de 0,100 ml. Foram obtidos 86 pontos de equilíbrio. As constantes de protonação do ligante, constantes de protonação do complexo e as constantes de estabilidade foram calculadas com o auxílio do programa computacional Best<sup>26</sup>.

Para a determinação dos pKas do ligante DPMH, foi preparada uma solução contendo 0,1028 mmoles do ligante e 0,5677 mmoles de HCl. A solução titulante de KOH 0,0988 M foi adicionada em incrementos de 0,100ml e foram obtidos 68 pontos de equilíbrio. Para a determinação das constantes de estabilidade do complexo  $[Fe(DPMH)_2]^{2+}$  foi preparada uma solução contendo 0,1078 mmoles de DPMH, 0,1020 mmoles de FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,5770 mmoles de HCl e força iônica 0,1 M de KCl. A solução titulante de KOH 0,0988M, livre de CO<sub>2</sub>, foi adicionada em incrementos de 0,100 ml até a obtenção de 65 pontos de equilíbrio. As constantes de protonação do ligante, do complexo e as constantes de estabilidade foram calculadas com o auxílio do programa de computação Best desenvolvido por Motekaitis e Martell<sup>26</sup>.

### 3 - RESULTADOS

#### 3.1. - TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

A titulação espectrofotométrica é um método bastante eficiente para se determinar a força do campo ligante<sup>42</sup> e conseqüentemente a reatividade do complexo.

As titulações espectrofotométricas foram feitas em solução aquosa e para evitar a variação do pH com a adição dos ligantes básicos, a solução foi tampoadada com acetato de sódio em pH 5,60 e força iônica 0,1 molar. As soluções dos complexos de  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  ou  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  foram deaeradas com argônio, reduzidas com amalgama e deixadas em repouso durante 30 minutos no mínimo antes de se iniciar a correspondente titulação. A solução amarelo clara do complexo de  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  torna-se esverdeada ao reduzir e apresenta uma banda de absorção de transferência de carga em 396 nm ( $\epsilon = 1.600 \pm 100$ ). Uma espécie de  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  de coloração esverdeada em presença de excesso de cloreto de potássio foi descrita por Diamantis e Dubrawski<sup>51</sup>. Os diferentes ligantes foram adicionados em alíquotas de 0,100 ml. A formação dos correspondentes complexos foi acompanhada nos respectivos comprimentos de onda.

As constantes totais de formação ( $\beta$ ) foram obtidas a partir do inverso da inclinação do gráfico de  $[\text{M}][\text{L}]/A_f - A_i$  versus  $[\text{M}] + [\text{L}]$  como previsto no método de McConnell<sup>30</sup>, equação 3.1.1.

$$\frac{[\text{M}].[L]}{A_f - A_i} = \frac{[\text{M}]+[\text{L}]}{\epsilon_f - \epsilon_i} + \frac{1}{\beta(\epsilon_f - \epsilon_i)} \quad 3.1.1$$

$A_f$  = Absorbância final.

$A_i$  = Absorbância inicial.

$\varepsilon_f$  = Coeficiente de absorvidade molar da espécie inicial.

$\varepsilon_i$  = Coeficiente de absorvidade molar da espécie final.

### 3.1.1 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ com o ligante DPMH

A titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH foi acompanhada em 522 nm, comprimento de onda que corresponde a ligação imínica do ligante DPMH; e é mostrado na Figura 3.1.1.1. As constantes de complexação  $\beta_1 = 1,25 \cdot 10^5$  e  $\beta_2 = 2,50 \cdot 10^4$  foram obtidas através do gráfico da equação de McConnel e são mostradas nas Tabelas 3.1.1.1 e 3.1.1.2 Figuras 3.1.1.1 e 3.1.1.2.

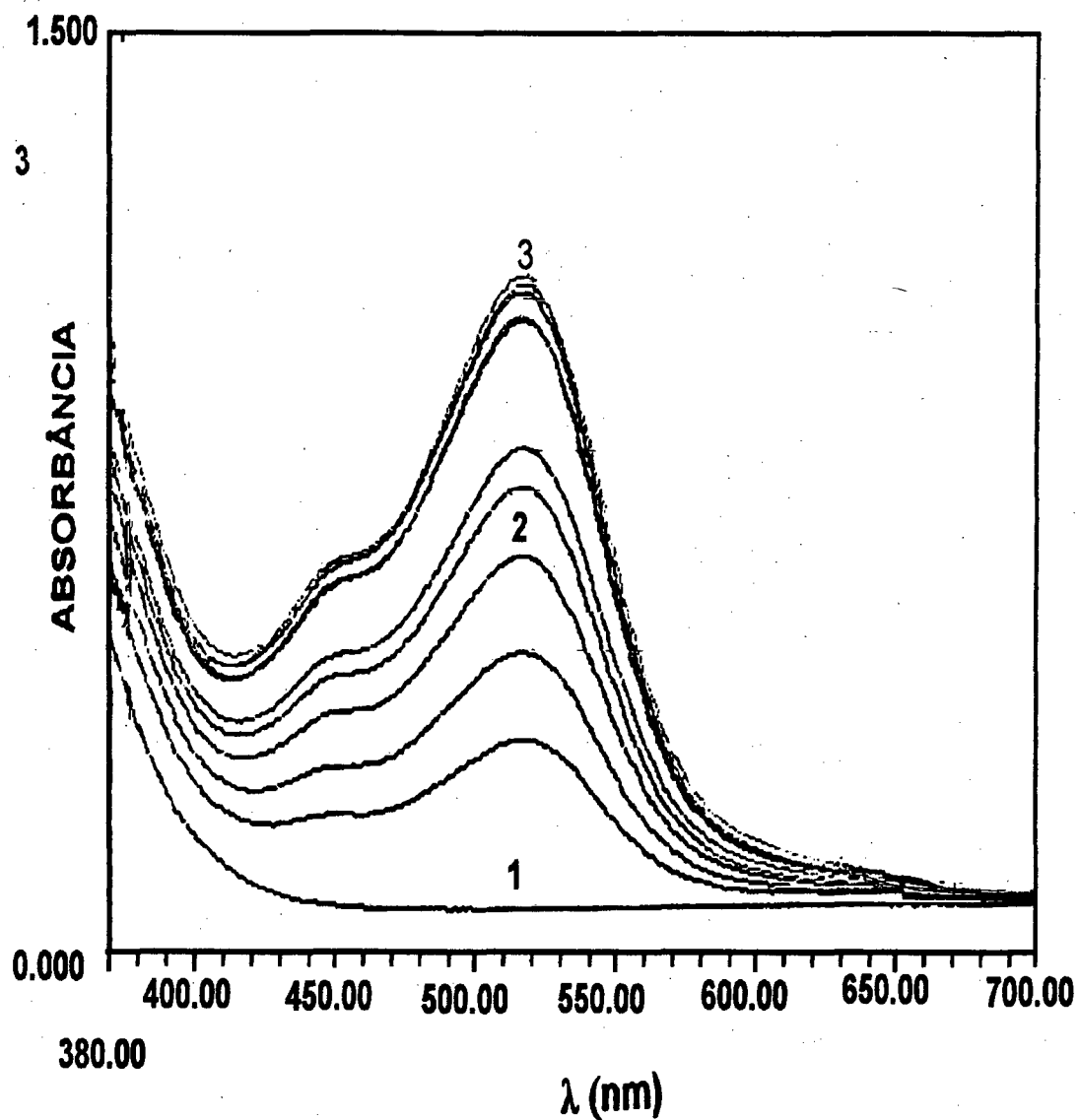


Figura 3.1.1.1 - Espectro eletrônico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH em solução aquosa, tampão acetato pH 5,60  $I = 0,1 \text{ M}$  de KCl  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

1 -  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$

2 -  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{DPMH})]^-$

3 -  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{DPMH})_2]^{2+}$

TABELA 3.1.1.1 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   
 $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Fe}^{(II)} + [\text{DPMH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Fe}^{(II)}][\text{L}]_n}{A_f - A_i} 10^{-8}$
2,47	10,0
3,25	14,0
4,02	19,0
4,77	25,0
5,54	31,0
6,30	38,0
7,04	47,0

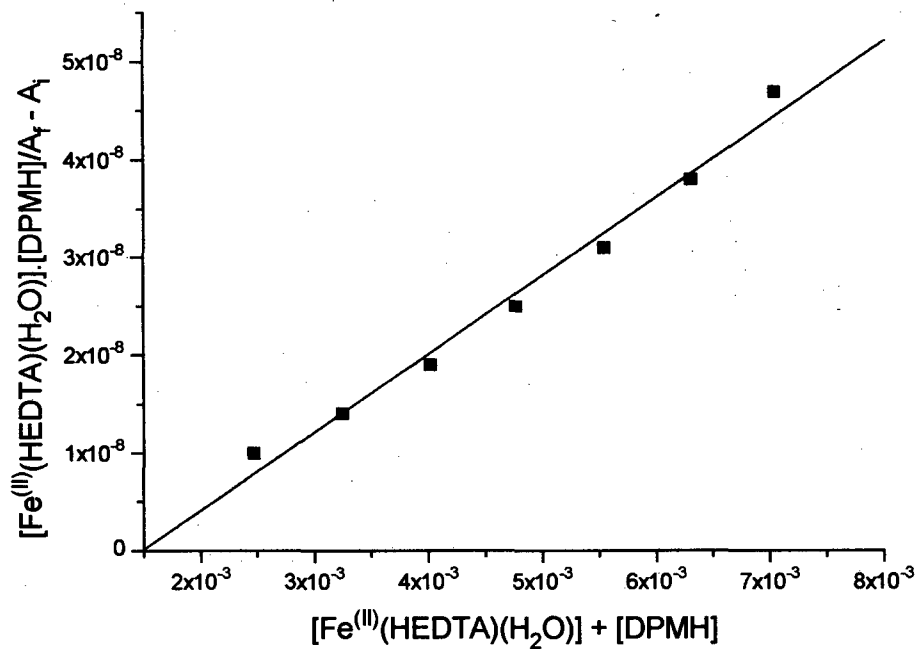


Figura 3.1.1.2 Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TABELA 3.1.1.2 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH, (1:2) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Fe}^{(II)} + \text{[DPMH]}]$ $10^3 \text{ M}$	$\frac{[\text{Fe}^{(II)}][\text{L}]_n}{A_f - A_i} \cdot 10^{-9}$
7,78	6,4
8,52	77,0
9,25	94,0
9,97	106,0
10,69	167,0
11,39	177,0

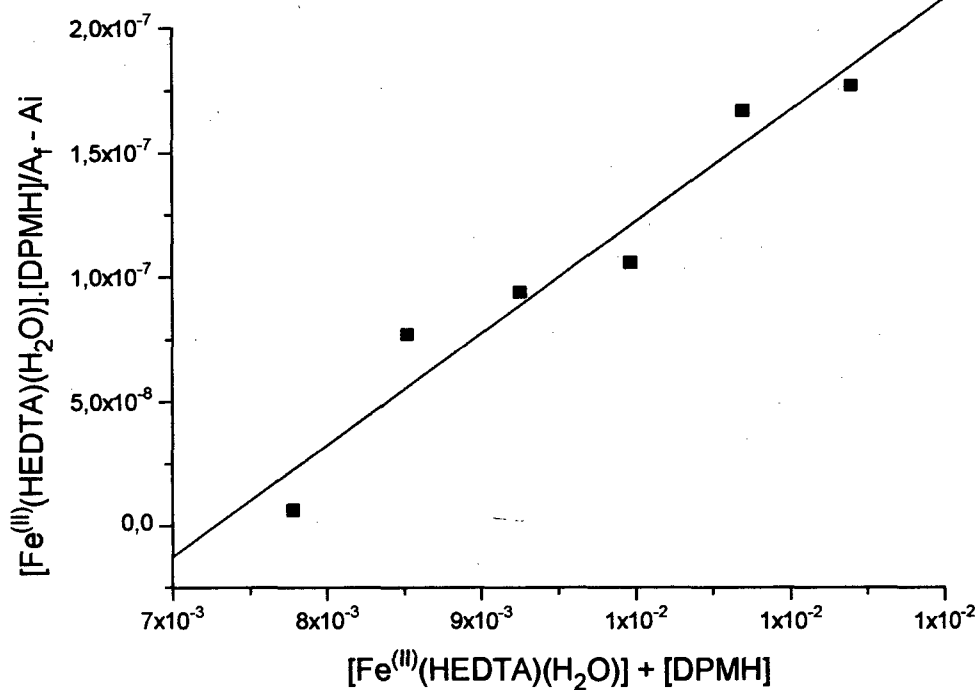


Figura 3.1.1.3 Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Fe^{(III)}(HEDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPMH, (1:2) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 \text{ } ^\circ C$ .



### **3.1.2 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ com o ligante DPEH.**

A titulação espectrofotométrica da solução do complexo de  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ , em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$  e  $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ., com o ligante DPEH foi acompanhada em 530 nm, conforme mostra a Figura 3.1.2.1. Os valores de  $\beta_1 = 1,90 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 9,00 \cdot 10^2$  e  $\beta_3 = 2,73 \cdot 10^2$  foram obtidos através do gráfico da equação de McConnell<sup>42</sup> conforme mostra as Tabelas 3.1.2.1 a 3.1.2.3 e Figuras 3.1.2.2 a 3.1.2.4

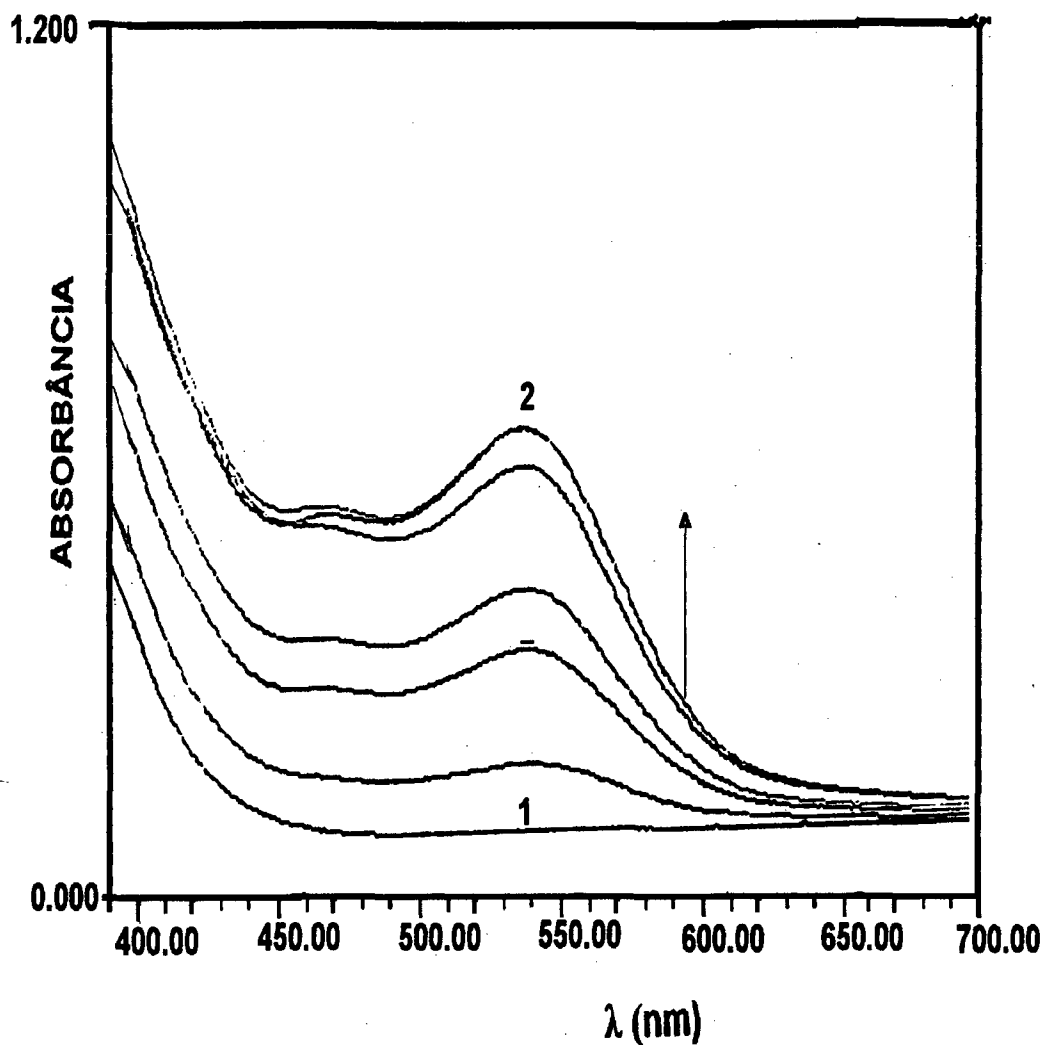


Figura 3.1.2.1 Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   
 $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

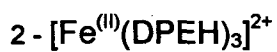


TABELA 3.1.2.1 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPEH, (1:1) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Fe}^{(II)}] + [\text{DPEH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Fe}^{(II)}][\text{L}]_n}{A_f - A_i} 10^{-8}$
1,90	4,20
2,90	8,10
4,90	17,6
5,70	22,2
6,90	28,3
7,60	32,9
8,60	39,9

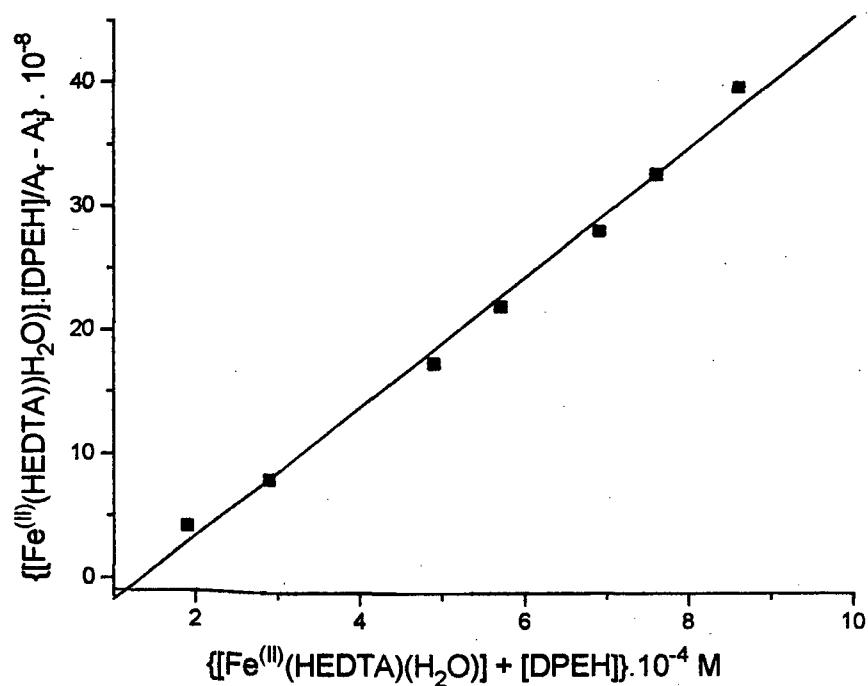


Figura 3.1.2.2 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Fe^{(III)}(HEDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ . Até a proporção de 1:1 da concentração do complexo de  $[Fe^{(III)}]$  em relação ao ligante DPEH.

TABELA 3.1.2.2 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPEH, (1:2) em pH 5,60, tampão acetato,  $l = 0,1$  M  $t = 25,0$  °C.

$[\text{Fe}^{(II)}] + [\text{DPEH}]$ $10^4$ M	$\frac{[\text{Fe}^{(II)}][\text{L}]_n}{A_f - A_i} \cdot 10^{-8}$
10,50	53,0
11,30	59,2
12,20	68,5
13,10	77,7
13,90	88,2
14,80	100,9

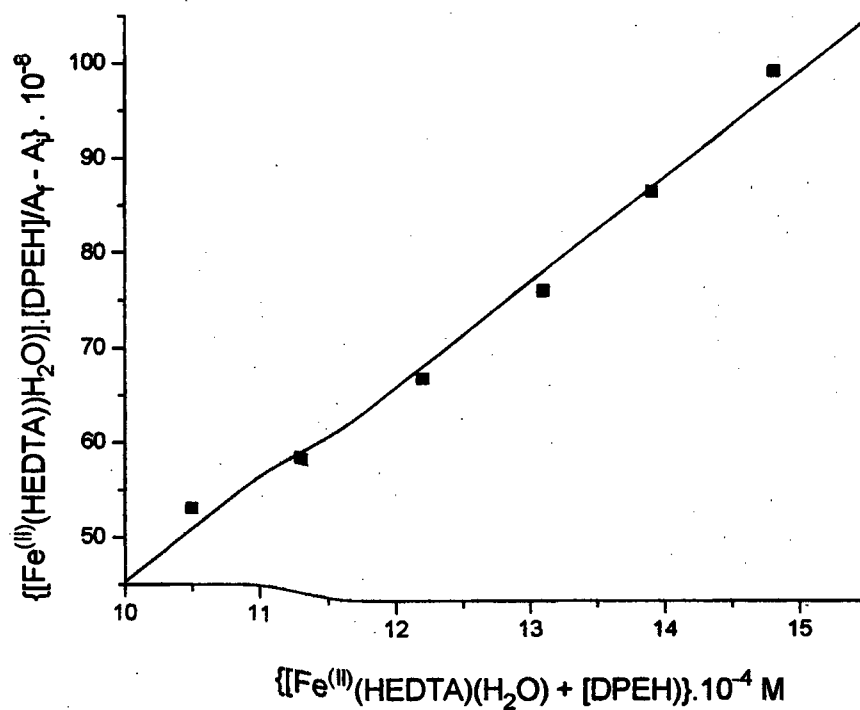


Figura 3.1.2.3 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(III)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Até a proporção de 1:2 da concentração do complexo de  $[\text{Fe}^{(III)}]$  para o ligante DPEH.

TABELA 3.1.2.3 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPEH, (1:3) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1$  M  $t = 25,0$  °C.

$[\text{Fe}^{(II)}] + [\text{DPEH}]$ $10^4$ M	$\frac{[\text{Fe}^{(II)}][\text{L}]_n}{A_f - A_i} 10^{-8}$
15,0	114,4
16,50	134,1
19,10	199,7
22,30	380,9
26,80	1652,8

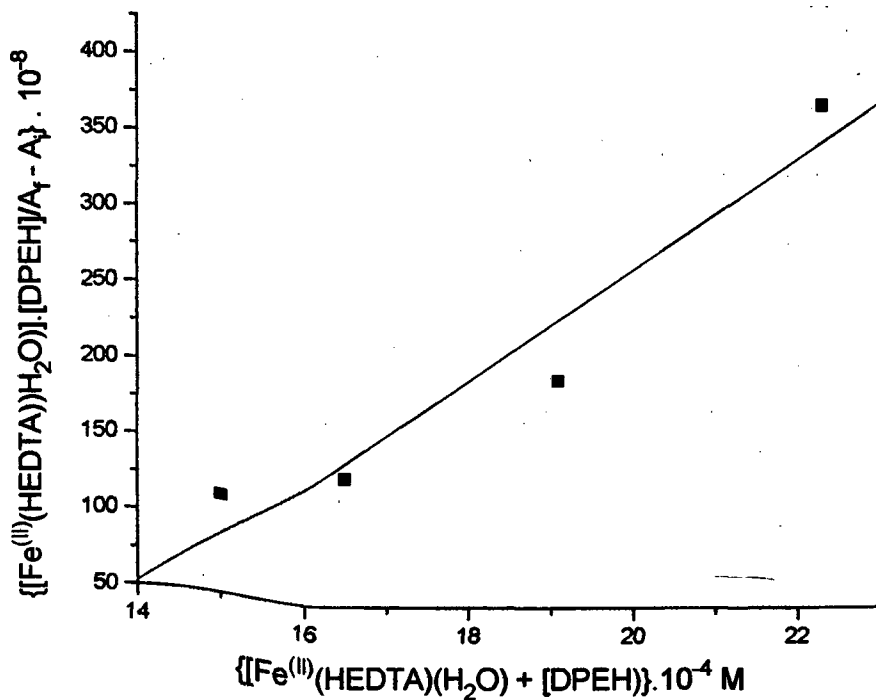


Figura 3.1.2.4 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Fe^{(III)}(EDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ . Até a proporção de 1:3 da concentração do complexo de  $[Fe^{(III)}]$  para o ligante DPEH.



### 3.1.3 Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ com o ligante DPEH.

Inicialmente foi preparada uma solução  $1,0 \cdot 10^{-3}$  M de  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  em tampão acetato pH 5,60 e a força iônica 0,1 M. A solução foi deaerada com argônio e a titulação só foi iniciada 30 minutos após a adição do amalgama de zinco. A solução de  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  apresentou uma coloração amarelo-esverdeada com uma banda em 396 nm e  $\epsilon = 1600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

A adição do ligante DPEH foi feita em alíquotas de 0,1 ml e a variação da absorbância foi acompanhada em 514 nm. O espectro eletrônico do complexo  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{DPEH})_n]^{2+}$  mostra duas bandas de transferência de carga como pode ser observado na Figura 3.1.3.1. Os valores de  $\beta_1 = 2,70 \cdot 10^3$ ,  $\beta_2 = 2,12 \cdot 10^2$  e  $\beta_3 = 5,0$  foram obtidos através do gráfico da equação de McConell, conforme mostra as Figuras 3.1.3.2 a 3.1.3.5 e Tabelas 3.1.3.1 a 3.1.3.4.

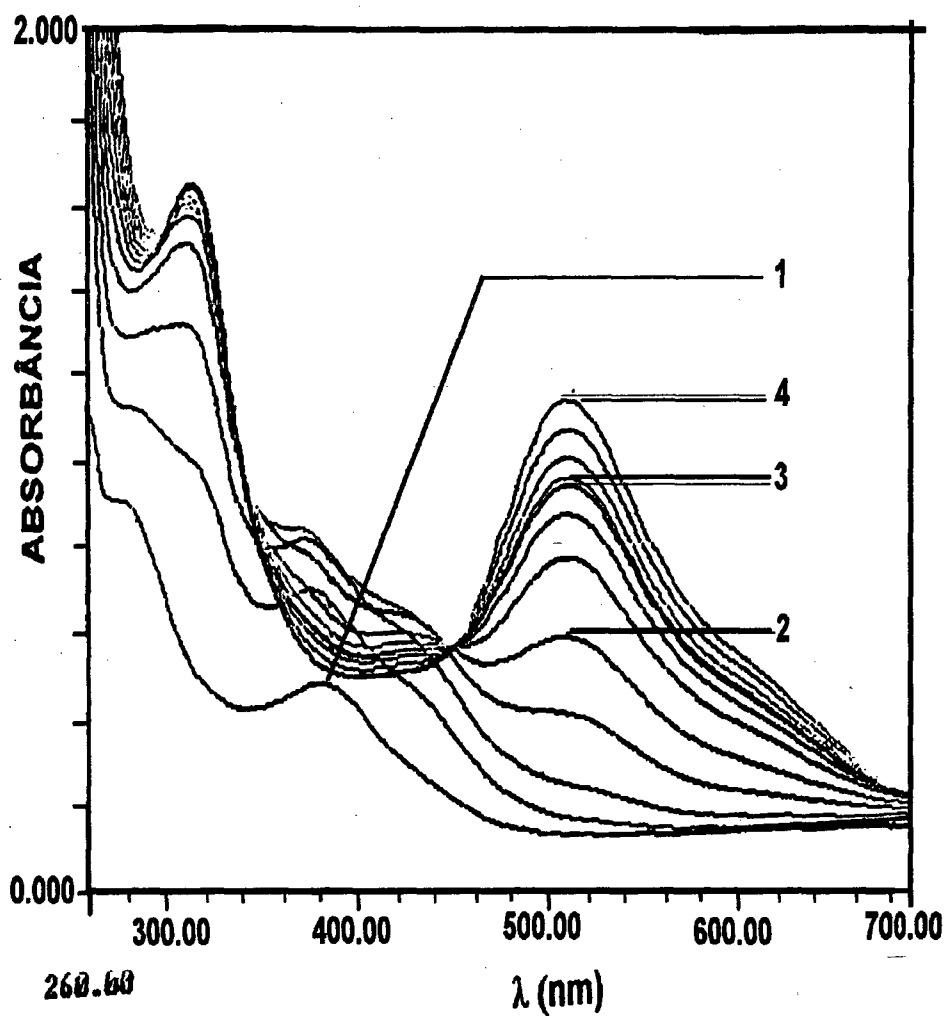


Figura 3.1.3.1 Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPEH, em solução aquosa pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$ ,  $t = 25^\circ \text{ C}$ .

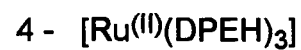


TABELA 3.1.3.1 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[[Ru^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]^-$  com o ligante DPEH, (1:1) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ .

$[Ru(EDTA)] + [DPEH]$ $10^4 M$	$\frac{[Ru^{(II)}][L]_n}{A_f - A_i} 10^{-7}$
6,36	0,71
8,63	1,43
10,93	2,19
13,46	3,07
15,45	4,06
19,03	5,30

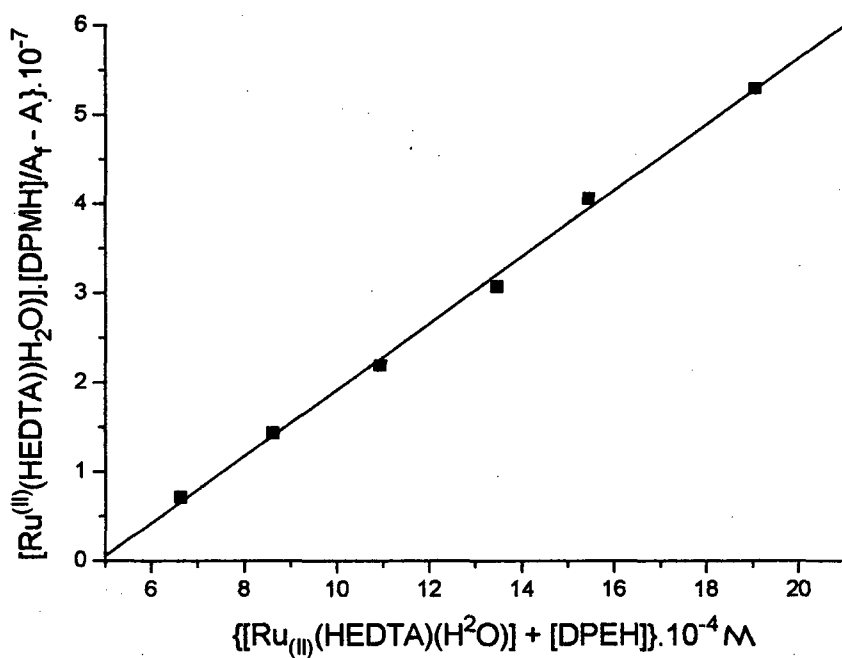


Figura 3.1.3.2 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(III)}(HEDTA)(H_2O)]$  como ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ . Na proporção 1:1 complexo ligante.

TABELA 3.1.3.2 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPEH, (1:2) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Ru}(\text{EDTA})] + [\text{DPEH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Ru}^{\text{(II)}}][\text{L}]_n}{A_f - A_i} \cdot 10^{-6}$
26,454	1.10
28,604	2.19
30,738	3.02
32,857	4.17

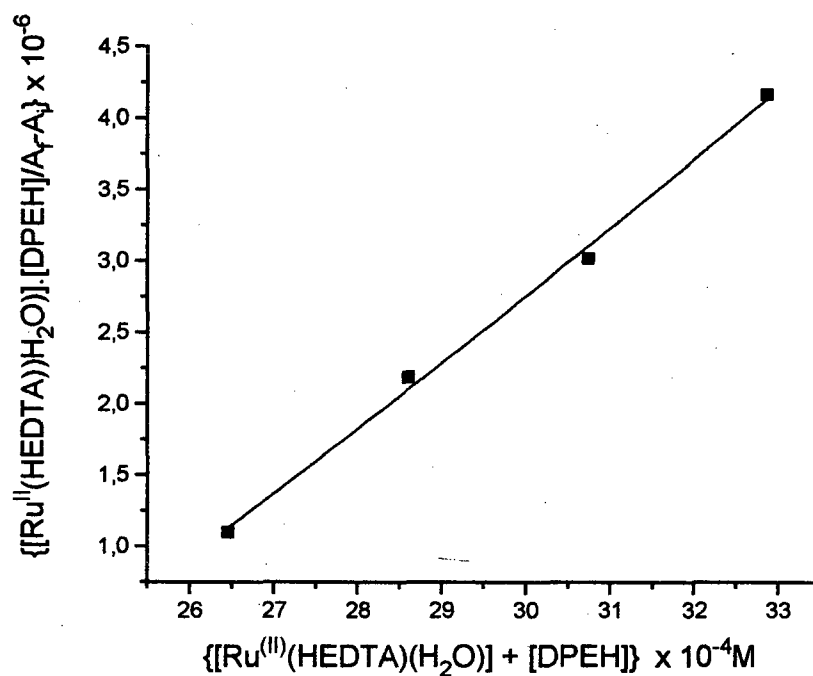


Figura 3.1.3.3 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(III)}(HEDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ . Na proporção de 1 : 2.

TABELA 3.1.3.3 - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Ru}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPEH, (1:3) em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Ru}(\text{EDTA})] + [\text{DPEH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Ru}^{(II)}][\text{L}]_n}{A_f - A_i}$ $10^{-5}$
39,12	1,90
41,17	5,21
43,21	9,09
45,23	13,4

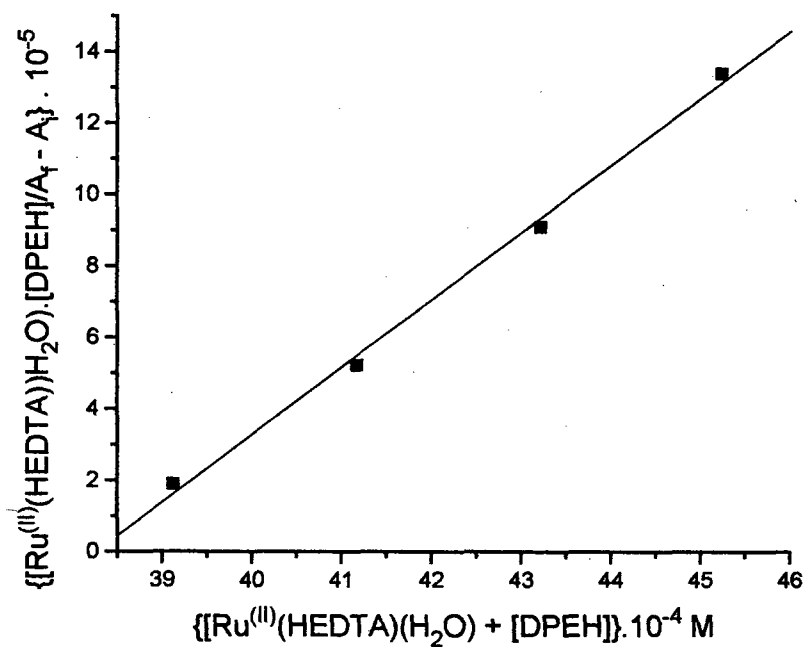


Figura 3.1.3.4 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(III)}(HEDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 \text{ }^\circ C$ . Proporção da concentração do complexo de 1  $[Ru^{(III)}]$  para 3  $[DPEH]$ .



### 3.1.4. - Titulação espectrofotométrica do complexo $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ com o ligante DPMH.

Após a obtenção da solução de  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  como descrito na seção anterior, a adição do ligante DPMH foi feita em alíquotas de 0,1 ml e a variação da absorbância foi acompanhada em 516 nm. O espectro eletrônico do complexo  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{DPMH})_n]^{2+}$  mostra duas bandas de transferência de carga como pode ser observado na Figura 3.1.4.1. Os valores de  $\beta_1 = 6,50 \cdot 10^3$  e  $\beta_2 = 3,57 \cdot 10^2$  foram obtidos através do gráfico da equação de McConell, conforme mostra as Figuras 3.1.4.2 a 3.1.4.4 e Tabela 3.1.3.1 a 3.1.3.2.

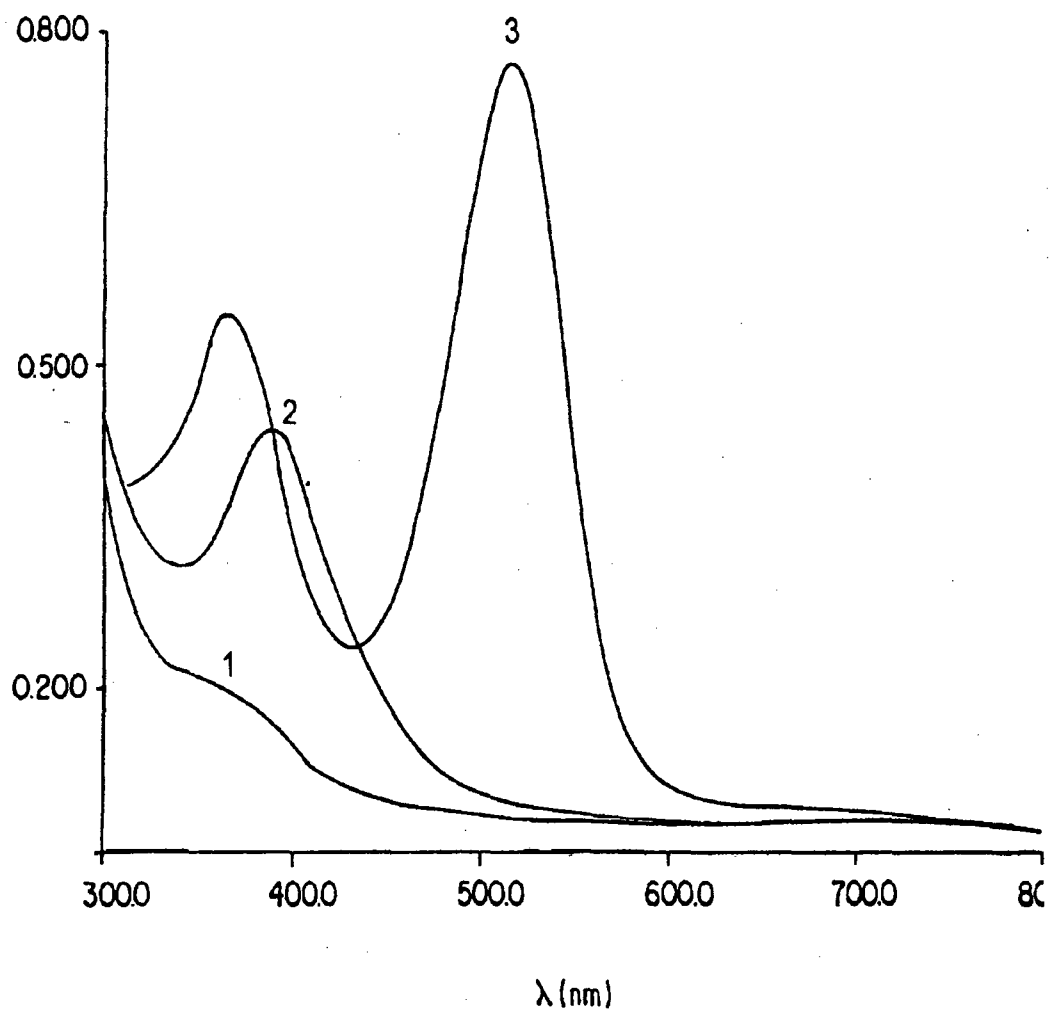


Figura 3.1.4.1- Espectros eletrônicos dos complexos 1-  $[\text{Ru}(\text{III})(\text{HEDTA})(\text{Cl})]^{2-}$   
2 -  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{HEDTA})(\text{Cl})]^{3-}$ , 3 -  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{DPMH})_2]^{2+}$  em solução aquosa, pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$  de KCl  $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

TABELA 3.1.4.1- Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$[\text{Ru}(\text{EDTA})] + [\text{DPMH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Ru}^{\text{III}}][L]}{A_f - A_i} 10^9$
1,85	4,7
2,04	9,38
2,23	13,92
2,41	18,28
2,59	22,78
2,77	27,28
2,95	31,60
3,31	39,93

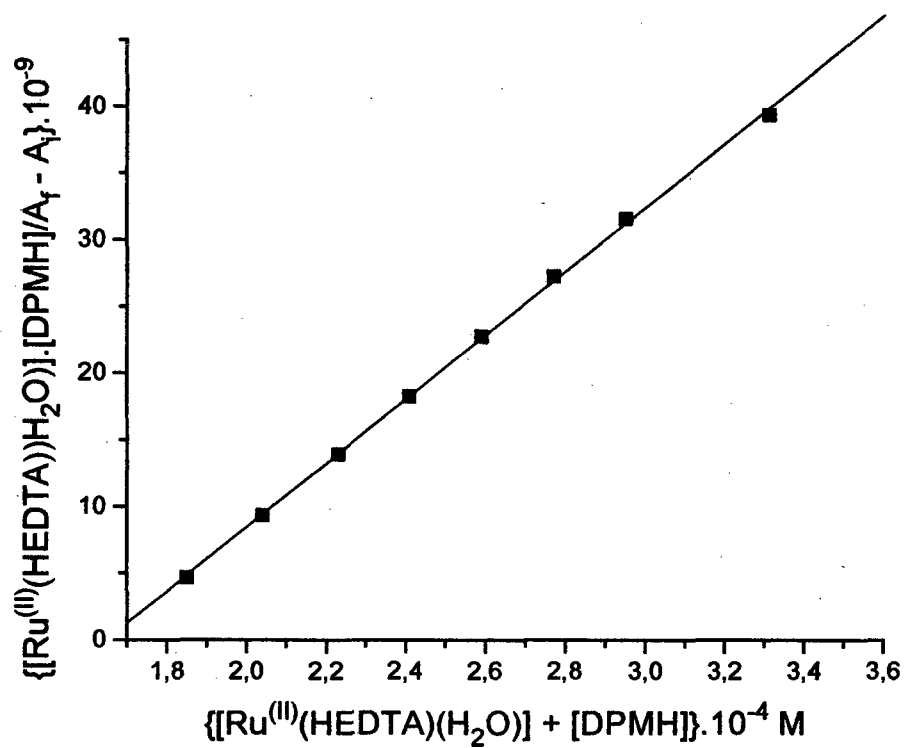


FIGURA 3.1.4.2 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1$  M  $t = 25,0$  °C. na proporção de 1 : 1.

TABELA 3.1.4.2- Titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ . Para a p[proporção de 1 : 2.

$[Ru(EDTA)] + [DPMH]$ $10^4 M$	$\frac{[Ru^{(II)}][L]}{A_f - A_i}$ $10^{-8}$
3,48	4,66
3,83	5,93
4,11	8,55
4,45	14,1
4,78	25,1
5,09	42,4

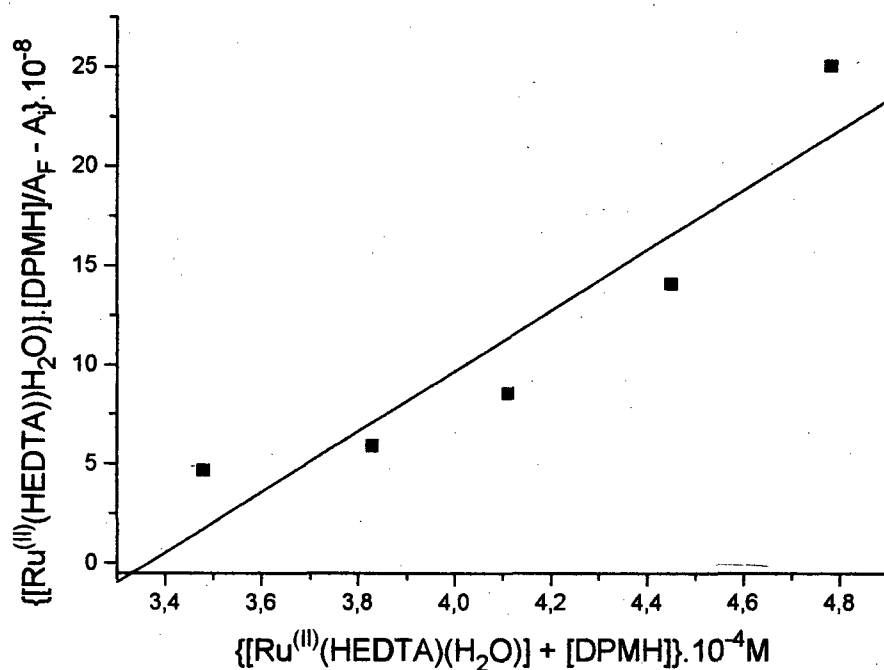


FIGURA 3.1.4.3 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(III)}(EDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 \text{ }^\circ C$ . Proporção da concentração do complexo de 1  $[Ru^{(III)}]$  para 2 do ligante [DPMH].

### **3.1.5. Determinação das constantes de protonação do ligante DPMH pelo método espectrofotométrico.**

O método espectrofotométrico frequentemente é empregado em substituição as técnicas potenciométricas para a determinação das constantes de equilíbrio<sup>74</sup>.

A variação no pH da solução de DPMH provoca um deslocamento da banda de transferência de carga, de uma região de maior energia ( $44.000\text{ cm}^{-1}$ ) para uma região de menor energia ( $37.147\text{ cm}^{-1}$ ). Esse deslocamento pode ser observado no espectro eletrônico mostrado na Figura 3.1.5.1.

Os valores  $\text{Log } K_1 = 9,24$  e  $\text{log de } K_2 = 8,45$  e  $\text{log de } K_3 = 4,2$  foram obtidos pelo método espectrofotométrico e calculados com o programa SPEC<sup>26</sup>.

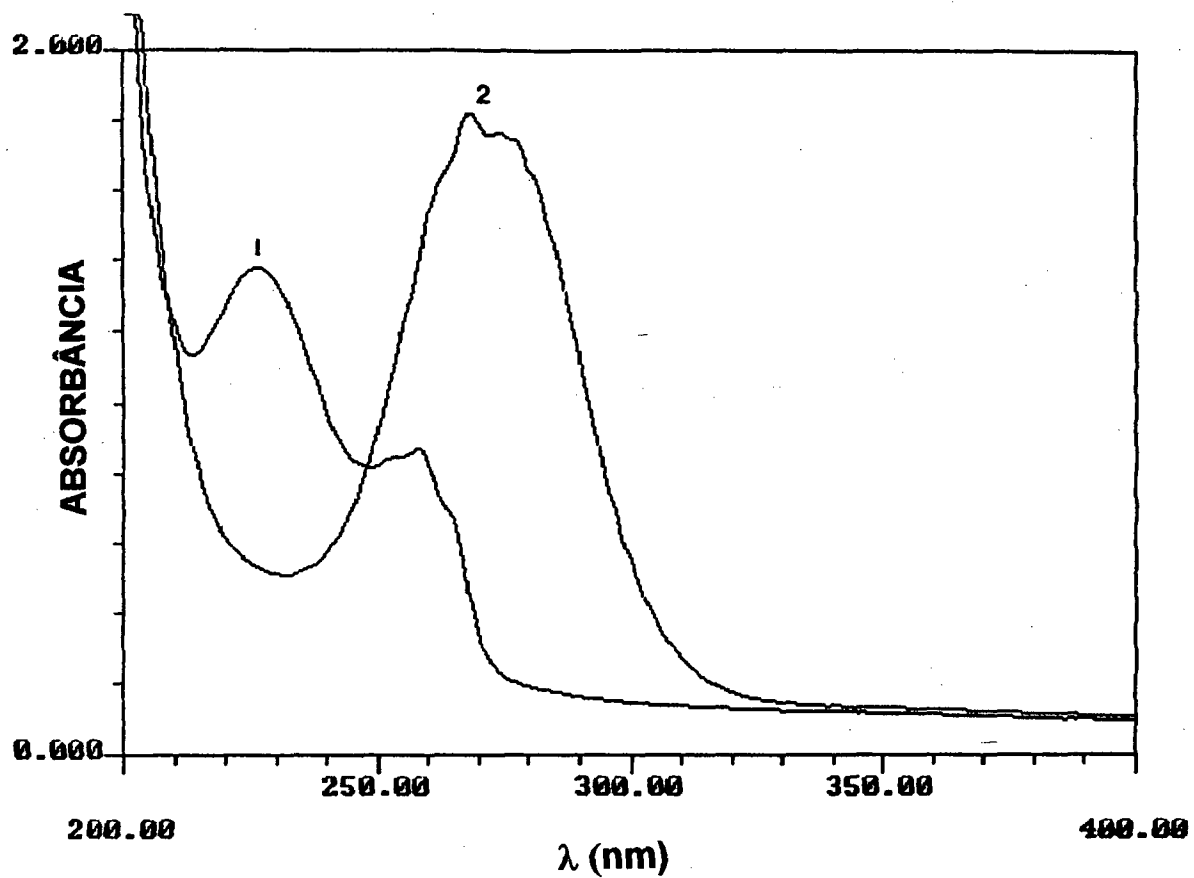


FIGURA 3.1.5.1 - Espectro eletrônico do ligante DPMH em solução aquosa  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ , 1 -  $\text{pH} = 2,05$  2 -  $\text{pH} = 10,02$



### 3.2. Titulação voltamétrica

Assim como nas titulações espectrofotométricas as titulações por voltametria cíclica também se mostraram dependentes do pH e para que os resultados pudessem ser comparados as reações foram efetuadas em solução aquosa, em pH 5,6 e tamponada com acetato de sódio, força iônica 0,1 M em KCl. Após a adição do amalgama houve uma espera de no mínimo trinta minutos para que houvesse a redução do respectivo complexo.

Os voltamogramas foram registrados após a adição de cada alíquota do correspondente ligante e são mostrados nas Figuras 3.2.1. a 3.2.4.

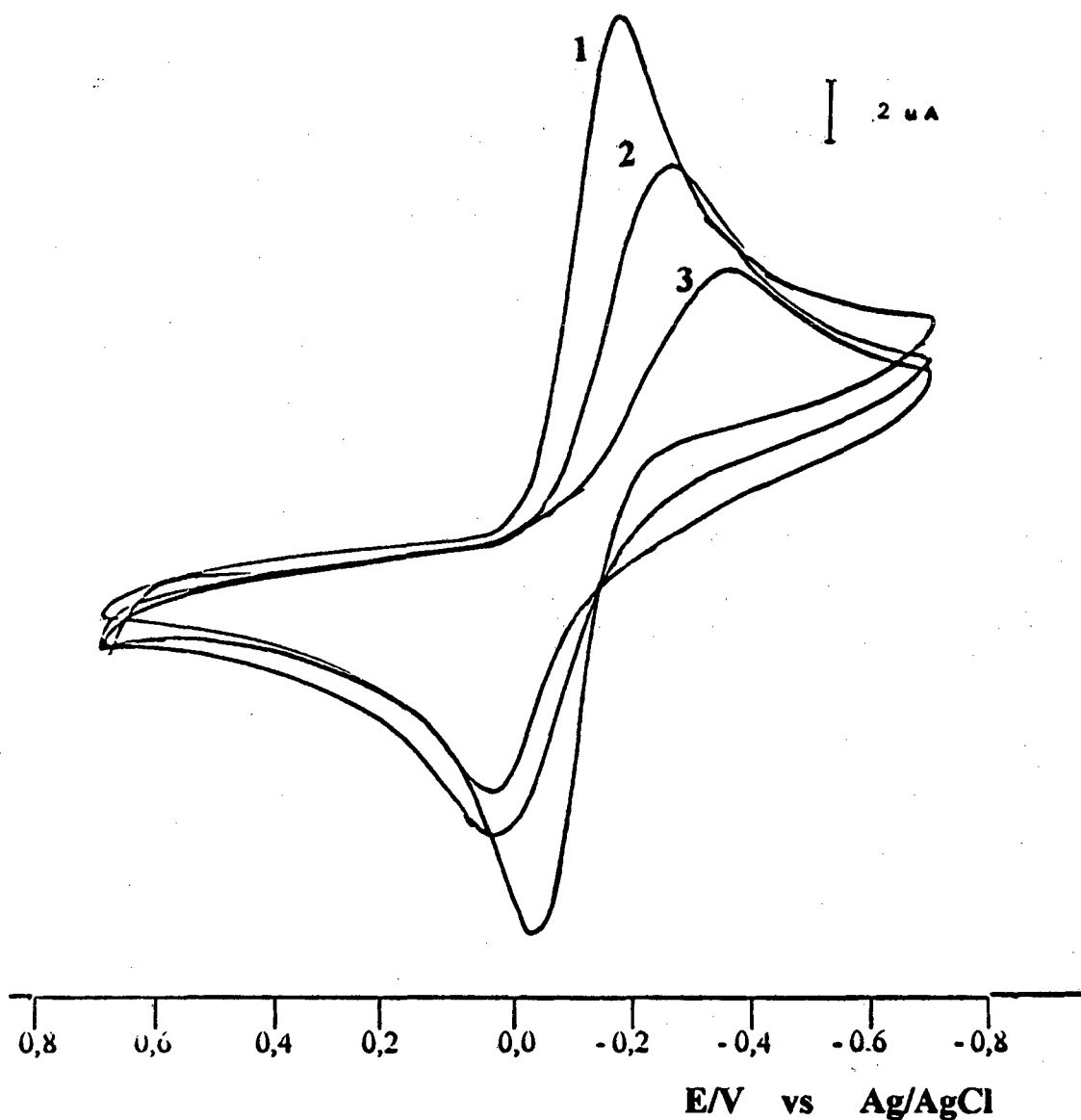


Figura 3.2.1 Voltamograma cíclico da titulação do complexo de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH em solução aquosa, tampão acetato pH 5,60,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi acompanhado o deslocamento do complexo 1 -  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ , mostrados em 2 e 3.

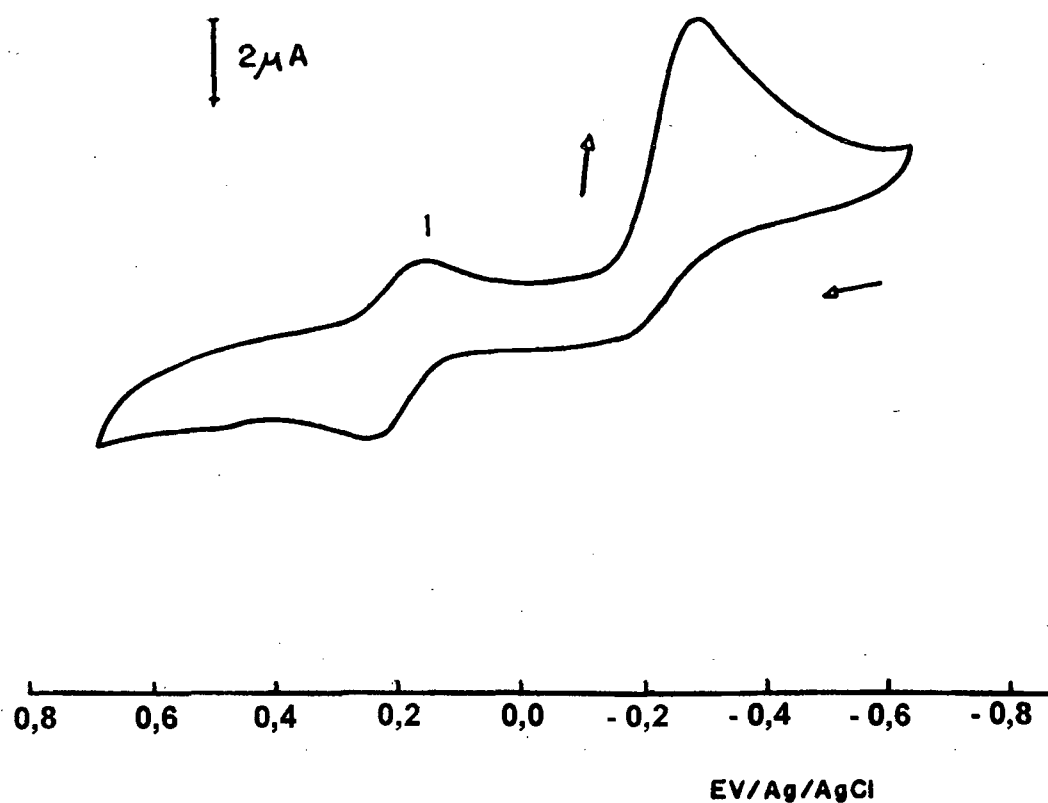


Figura 3.2.2 Voltamograma cíclico da titulação do complexo de  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH em solução aquosa, tampão acetato pH 5,60,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . O voltamograma foi registrado após 1 hora da adição de grande excesso de ligante. 1 -  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

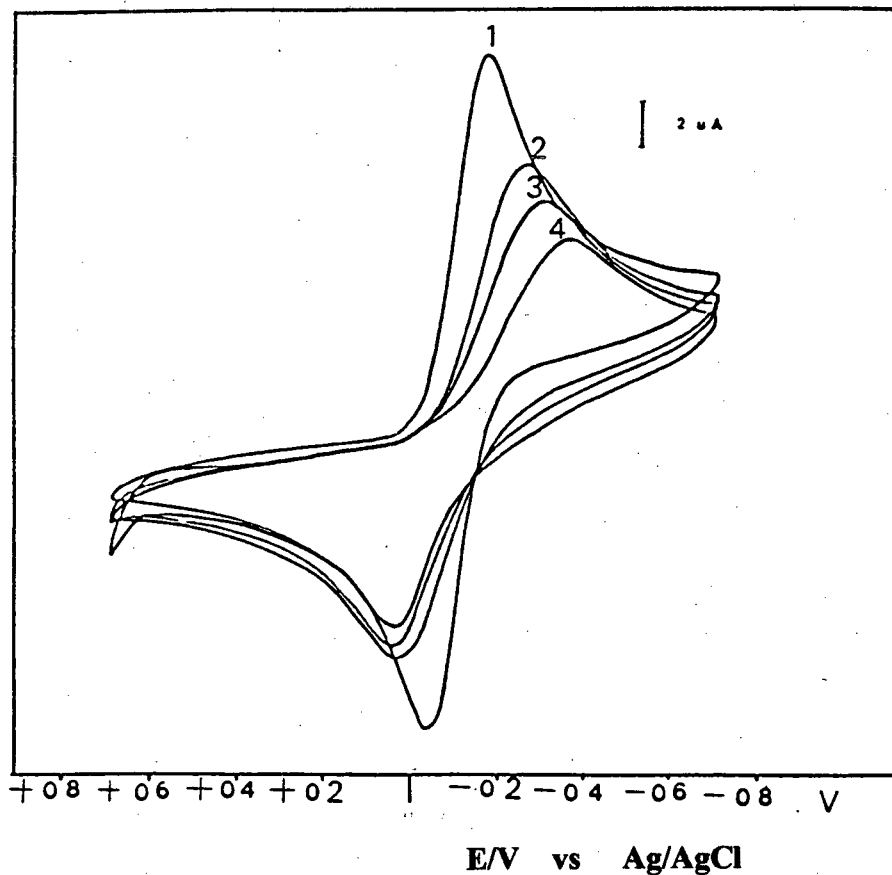


Figura 3.2.3 Voltamograma cíclico da titulação do complexo de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{HEDTA}(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPEH em solução aquosa, tampão acetato pH 5,60,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi acompanhado o desaparecimento do complexo de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ .

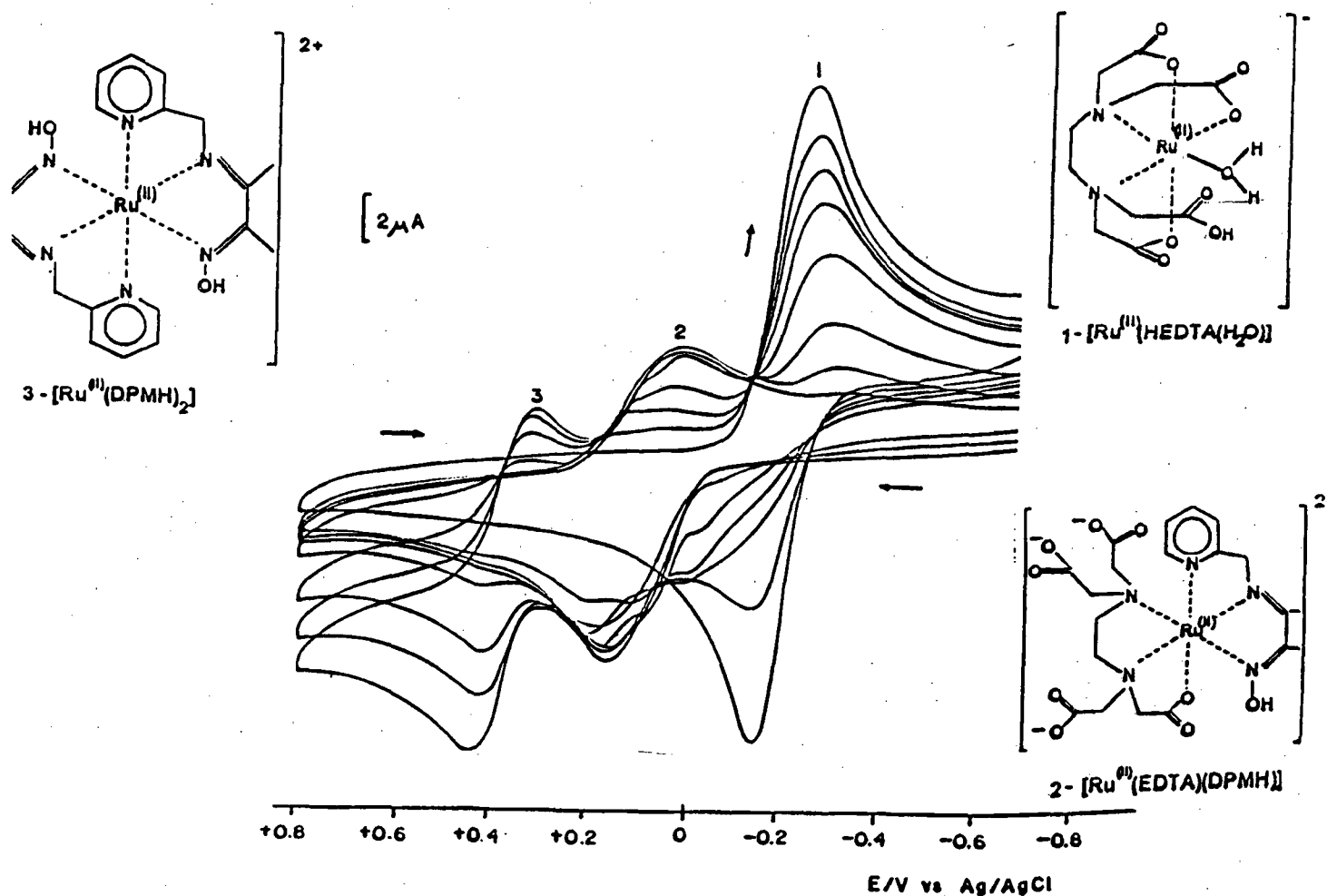


Figura 3.2.4 Voltamograma cíclico da titulação do complexo de  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  com o ligante DPMH. Tampão acetato,  $\text{pH} = 5,60$ ,  $I = 0,1$  M. Velocidade de varredura  $40 \text{ mVs}^{-1}$ .  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^- = 1 \cdot 10^{-3}$  M.

- 1-  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$       2-  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{DPMH})]^-$   
 3-  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$

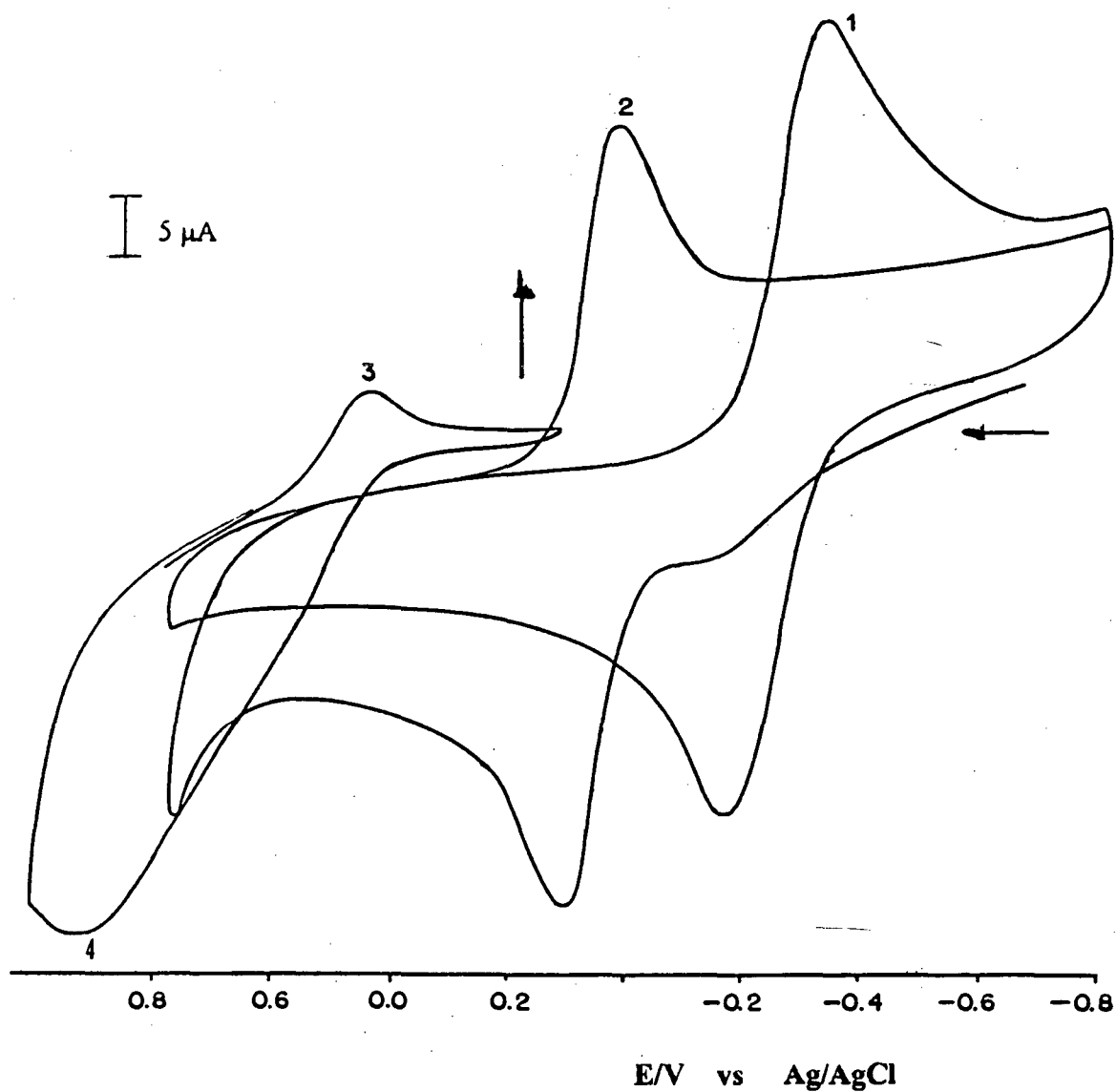


Figura 3.2.5 Voltamograma cíclico da titulação do complexo de  $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{HEDTA}(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPEH em solução aquosa, tampão acetato pH 5,60,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

1 -  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$

2 -  $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPEH})]$

3 -  $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPEH})_2]$

4 -  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DPEH})_3]$

### 3.3. Titulações potenciométricas

#### 3.3.1. Determinação das constantes de protonação do ligante DPMH.

As constantes de protonação do ligante DPMH ( $\log K_1^H = [\text{HL}]/[\text{L}][\text{H}^+] = 9,45$ ), ( $\log K_2^H = [\text{H}_2\text{L}^+]/[\text{HL}][\text{H}^+] = 8,45$ ) e ( $\log K_3^H = [\text{H}_3\text{L}^{2+}]/[\text{HL}^+][\text{H}^+] = 1,47$ ). As constantes foram obtidas pelo método potenciométrico, calculadas com ajuda do programa Best7<sup>24</sup> e o perfil do equilíbrio é mostrado na Figura 3.3.1.

#### 3.3.2 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE PARA O COMPLEXO DE $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

As constantes de complexação do ligante DPMH com o íon  $\text{Fe}^{(II)}$ :

$\log$  de  $\beta_1 = 4,26$  ( $\text{FeL}$ ),  $\log$  de  $K_1 = 6,70$  ( $\text{FeLH}$ ),  $\log$  de  $\beta_2 = 23,620$  ( $\text{FeL}_2$ ) e  $\log$  de  $K_1 = 7,64$  e  $\log$  de  $K_2 = 6,52$   $[(\text{Fe}(\text{LH})_2)]$  foram obtidos pelo método potenciométrico e calculados pelo programa Best7<sup>24</sup>. a curva da titulação potenciométrica é motrada na Figura 3.3.2.

#### 3.3.3 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO COMPLEXO DE $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ COM O LIGANTE DPMH.

A curva de titulação potenciométrica do complexo de  $\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})$  com o ligante DPMH é mostrado na Figura 3.3.3.  $\log \beta_1 = 8,43$  e  $\log \beta_2 = 13,81$ , foram obtidos através do programa computacional BEST7.

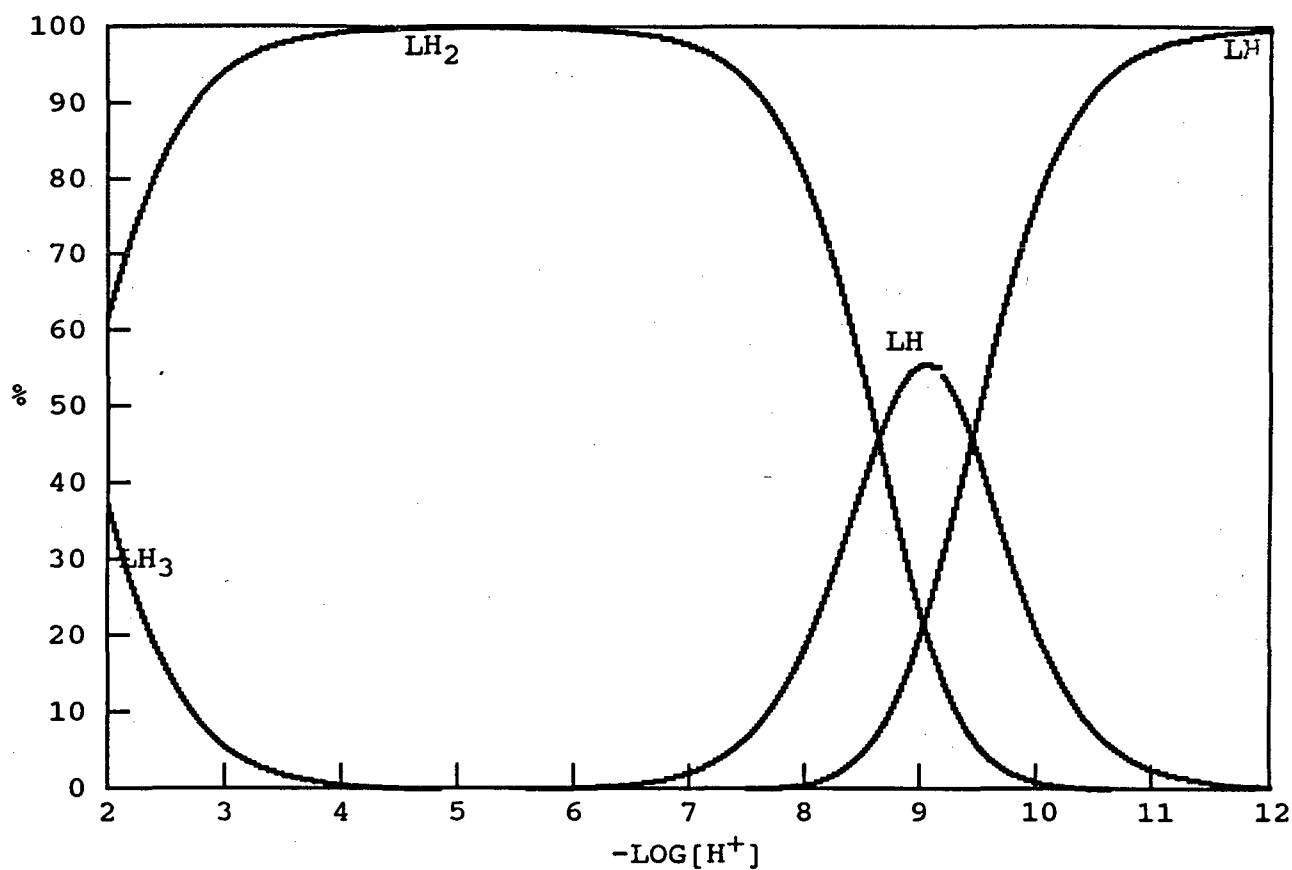


FIGURA 3.3.1 - Curva de distribuição das espécies vs p[H] para o ligante DPMH. I = 0,100 M (KCl), t = 25 °C L = DPM<sup>-</sup>, LH = DPMH, LH<sub>2</sub> = DPMH<sup>+</sup>, LH<sub>3</sub> = DPMH<sup>2+</sup>



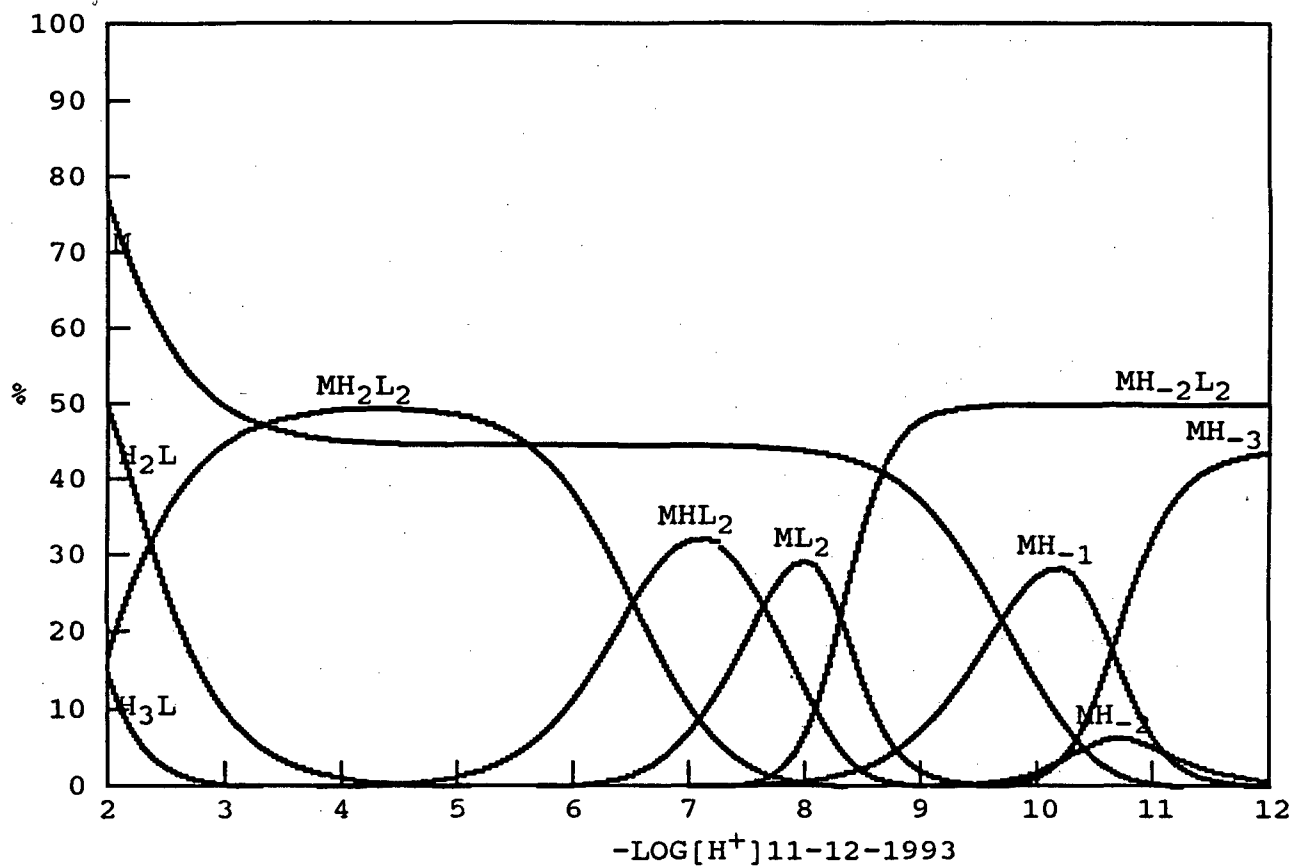


Figura 3.3.2 Curva de distribuição das espécies vs  $\text{p}[\text{H}]$  para o sistema 1:2  $\text{Fe}^{(II)}:\text{DPMH}$ .  $I = 0,100 \text{ M (KCl)}$ ,  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$   $\text{L} = \text{DPM}^-$ ,  $\text{LH} = \text{DPMH}$ ,  $\text{LH}_2 = \text{DPMH}^+$ ,  $\text{LH}_3 = \text{DPMH}^{2+}$ .  $\text{M} = \text{Fe}^{(II)}$ .

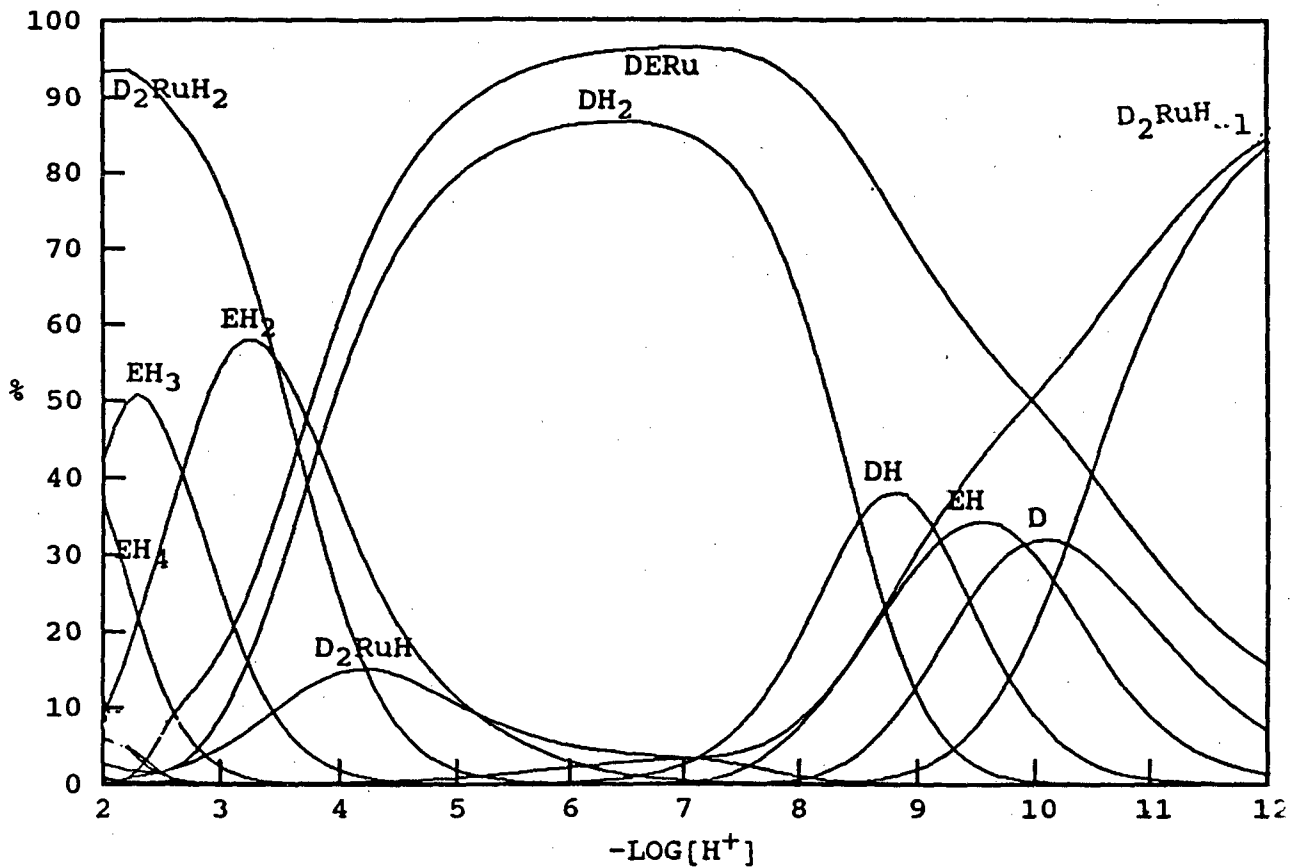


Figura 3.3.3 - Curvas de distribuição das espécies para o sistema  $[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-/\text{DPMH}$  em função de  $-\log[\text{H}^+]$ .  $I=0.1\text{M}$ ;  $\text{KCl}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ .  $\text{DH}_2=[\text{DPMH}_2]^+$ ,  $\text{DH}=[\text{DPMH}]$ ,  $\text{D}=[\text{DPM}]$ ,  $\text{EH}_2=\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ ,  $\text{EH}=\text{HEDTA}^{3-}$ ,  $\text{DE-Ru}=[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{EDTA})(\text{DPMH})]$ ,  $\text{D}_2\text{RuH}=[\text{Ru}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$  and  $\text{D}_2\text{RuH}_2 = [\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{DPMH})_2]^{3+}$ .

## 4 - DISCUSSÃO

### 4.1 TITULAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA

Os espectros UV-VIS dos complexos  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  e  $[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  são determinados pelas seguintes transições:<sup>51</sup>

- 1 - Transferência de carga metal  $\rightarrow$  ligante  $\pi$  acceptor, isto é: TCML.
- 2 - Transições internas do ligante ( $p\pi \rightarrow p\pi^*$ )
- 3 - Transições d-d.

As reações de substituição nos complexos de  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  procedem por um mecanismo dissociativo<sup>57</sup>.

A diferença total de carga entre os complexos de  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  e  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  é de 3 unidades. Assim, a extensão do centro metálico é diminuída e a interação entre o íon metálico e o dipolo negativo da água é menor. Com isso, a barreira para um processo dissociativo se torna menor para o complexo de  $[\text{Ru}^{\text{(II)}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  do que para os complexos catiônicos.

Efeitos eletrônicos também podem ser operativos; tem sido proposto que a energia de estabilização do campo ligante (EECL) é o fator determinante nos processos de substituição de íons metálicos de transição. Para complexos octaédricos  $d^6$  de baixo spin a magnitude da energia EECL é proporcional a magnitude do valor  $10 Dq$ .

As medidas dos valores de  $10 Dq$  para os complexos de Ru(II) estão nessa ordem:



A ordem de labilidade é:



As titulações espectrofotométricas dos complexos de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  e  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com os respectivos ligantes DPEH e DPMH, e a formação do correspondente produto, foram acompanhadas nos comprimentos de onda máximo, conforme mostra a tabela 4.1.1

TABELA 4.1.1 Titulação espectrofotométrica dos complexos  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  e  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com os ligantes DPEH E DPMH.

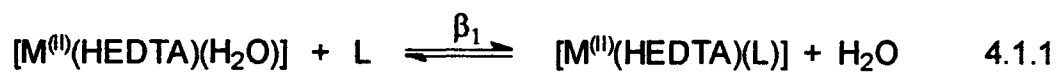
complexo	DPMH ( $\lambda_{\text{max}}$ ) .(nm)	DPEH ( $\lambda_{\text{max}}$ ) .(nm)
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	538	532
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$	516	514

Os produtos obtidos apresentam bandas de transferência de carga metal ligante (TCML); isto é, do orbital ocupado de maior energia do centro metálico (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia do ligante (LUMO),  $M(d\pi) \rightarrow L(p\pi^*)$  características dos complexos imínicos semelhantes aos descritos na literatura e que são apresentados na tabela 4.1.2

TABELA 4.1.2 Espectro eletrônico de complexos de Fe<sup>(II)</sup> e Ru<sup>(II)</sup> com ligantes imínicos em solução aquosa.

complexo	$\lambda(\text{nm}) (\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	transição	$\lambda(\text{nm}) (\epsilon \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	transição	ref
[Fe <sup>(II)</sup> HEDTA] <sup>-</sup>	209	$p\pi \rightarrow p\pi^*$			54
[Fe <sup>(II)</sup> HEDTA(DPMH)] <sup>-</sup>	538	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			
[Fe <sup>(II)</sup> (DPMH) <sub>2</sub> ]	538 (7000 ± 500)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$	380 (6000 ± 500)	$d\pi \rightarrow p\pi^*\text{Py}$	62
[Fe <sup>(II)</sup> HEDTA(DPEH)] <sup>-</sup>	532	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			65
[Fe <sup>(II)</sup> (DPEH) <sub>2</sub> ]	532 (6000 ± 400)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			65
[Fe <sup>(II)</sup> (DPEH) <sub>3</sub> ]	532	$d\pi \rightarrow p\pi^*$	373 (4700 ± 300)	$d\pi \rightarrow p\pi^*\text{Py}$	65
[Ru <sup>(II)</sup> HEDTA] <sup>-</sup>	390 (1600 ± 100)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			66
[Ru <sup>(II)</sup> HEDTA(DPMH)] <sup>-</sup>	516	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			66
Ru <sup>(II)</sup> (DPMH) <sub>2</sub>	516 (9500 ± 300)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$	367 (488 ± 200)	$d\pi \rightarrow p\pi^*\text{Py}$	66
[Ru <sup>(II)</sup> HEDTA(DPEH)] <sup>-</sup>	514	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			
[Ru <sup>(II)</sup> (DPEH) <sub>2</sub> ]	514 (3300 ± 300)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$	320 (4700 ± 200)	$d\pi \rightarrow p\pi^*\text{Py}$	62
[Ru <sup>(II)</sup> (DPEH) <sub>3</sub> ]	514	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			
[Ru <sup>(II)</sup> HEDTA(MPy)] <sup>-</sup>	514 (7500)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$	360 (4800)		64
[Ru <sup>(II)</sup> EDTA(Py)] <sup>2-</sup>	382 (6700 ± 600)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			51
[Ru <sup>(II)</sup> EDTA(isn)] <sup>2-</sup>	460 (11.000±1000)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			51
[Ru <sup>(II)</sup> EDTA(pz)] <sup>2-</sup>	463 (11600 ±1000)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			51
[Ru <sup>(II)</sup> EDTA(CH <sub>3</sub> pz)] <sup>2-</sup>	558 (19400 ±1500)	$d\pi \rightarrow p\pi^*$			51

As titulações dos complexos de  $[M^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  ( $M = \text{Fe}^{(II)}$  ou  $\text{Ru}^{(II)}$ ) com os ligantes DPMH e DPEH são representadas pelo seguinte esquema de reações:



As constantes totais de formação ( $\beta$ ) foram obtidas a partir do inverso da inclinação do gráfico, conforme o previsto pela equação de MacConnell (equação 3.1.1), são mostradas na tabela 4.1.3

TABELA 4.1.3 Valores de  $\beta$ , obtidos a partir da titulação espectrofométrica dos complexos  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  em solução aquosa, pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$ .  $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

COMPLEXO	$\beta_1 \text{ (M}^{-1}\text{)}$	$\beta_2 \text{ (M}^{-1}\text{)}$	$\beta_3 \text{ (M}^{-1}\text{)}$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPEH})]$	$1,86 \cdot 10^3$		
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HETA}(\text{DPEH})_2]$		$9,00 \cdot 10^2$	
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})_3]$			$2,78 \cdot 10^2$
$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPMH})]$	$1,25 \cdot 10^5$		
$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]$		$2,50 \cdot 10^4$	
$[\text{Ru}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPEH})]$	$2,70 \cdot 10^3$		
$[\text{Ru}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPEH})_2]$		$2,12 \cdot 10^2$	
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DPEH})_3]$			5,00
$[\text{Ru}^{\text{II}}\text{HEDTA}(\text{DPMH})]$	$4,20 \cdot 10^3$		
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]$		$3,57 \cdot 10^2$	

Comparando-se os valores das constantes de complexação cuja ordem com referência aos ligantes substituídos (Tabela 4.1.3), observamos que  $\text{DPMH} > \text{DPEH}$ , isto está de acordo com as conclusões anteriores<sup>66</sup> quanto à maior estabilidade do complexo  $[\text{M}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

Esta maior estabilidade foi atribuída a formação de duplas ligações conjugadas neste complexo, fato que não ocorre nos complexos de  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ .

A ordem de estabilidade dos complexos  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+} > [\text{Fe}(\text{DPEH})_3]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{DPMH})_2] > [\text{Ru}(\text{II})(\text{DPEH})_3]$  está relacionado aos seguintes fatores:

- o ligante DPEH apresenta um átomo de carbono a mais na cadeia, isto faz com que haja um aumentando no comprimento da ligação Fe-N piridínico;

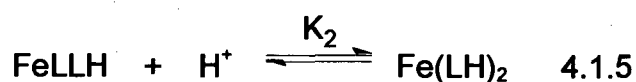
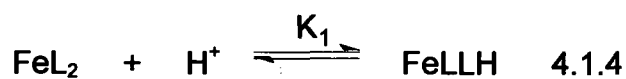
- o ligante DPMH forma anéis quelatos de 5 membros que conferem maior estabilidade aos complexos em relação ao DPEH, onde um dos anéis é de 6 membros;

- as duplas ligações em ressonância dão maior estabilidade à molécula;

- os valores de  $\beta_3$  para os complexos  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_3]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{DPEH})_3]^{2+}$ , indicam a entrada de um terceiro ligante na estrutura dos mesmos, devido a baixa estabilidade da ligação piridínica para os complexos  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{DPEH})_2]$ ;

-os dados obtidos anteriormente por Levi<sup>62</sup> reforçam essas evidências. A rápida hidrólise do complexo  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  em soluções ácidas, e a relativa maior estabilidade do complexo  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , provavelmente devido a maior conjugação das duplas ligações em ressonância com o anel piridínico. Isto é impossível nos complexo  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{DPEH})_2]$  devido a presença de mais um átomo de carbono na cadeia intermediária.

A constante de formação  $K_f = 8,96 \cdot 10^2$  correspondente a segunda ligação piridínica no complexo  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , foi obtida pela titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  com ácido perclórico 1 N, e foi calculada através dos seguintes esquemas de reações:





onde,  $L = \text{DPM}^-$  e  $\text{LH} = \text{DPMH}$ .

A constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K = \frac{[\text{FeLLH}]}{[\text{FeL}_2][\text{H}^+]} \quad 4.1.6$$

considerando que a concentração total de ferro na solução é:

$$[\text{Fe}_t] = [\text{FeL}_2] + [\text{FeLLH}] \quad 4.1.7$$

e a absorvância total do sistema é:

$$A_t = \varepsilon_1[\text{FeL}_2] + \varepsilon_2[\text{FeLLH}] \quad 4.1.8$$

A partir das equações 4.1.6 à 4.1.8 obtemos:

$$A_t - \text{Fe}_t \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_1[\text{Fe}_t] - A_t}{K_a[\text{H}^+]} \quad 4.1.9$$

As absorvâncias final e inicial são dadas pelas expressões:

$$A_f = \varepsilon_2[\text{Fe}_t] \quad 4.1.10 \quad \text{e} \quad A_i = \varepsilon_1[\text{Fe}_t] \quad 4.1.11$$

Substituindo as equações 4.1.10 e 4.1.11 em 4.1.9, e assumindo que  $K_a = K_f$  obtemos:

$$\frac{A_f - A_i}{A_i - A_f} = \frac{1}{K_f} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad 4.1.12$$

A equação 4.1.12 nos dá a dimensão da grande estabilidade desta ligação.

Este efeito de conjugação não permite a entrada de um terceiro ligante quando se faz a titulação do complexo de  $[\text{Fe}^{(II)}\text{EDTA}\cdot\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  com o ligante DPMH, conforme a análise dos espectros da Figura 4.1.1. A constante de formação foi obtida do gráfico, mostrado na Figura 4.1.2.

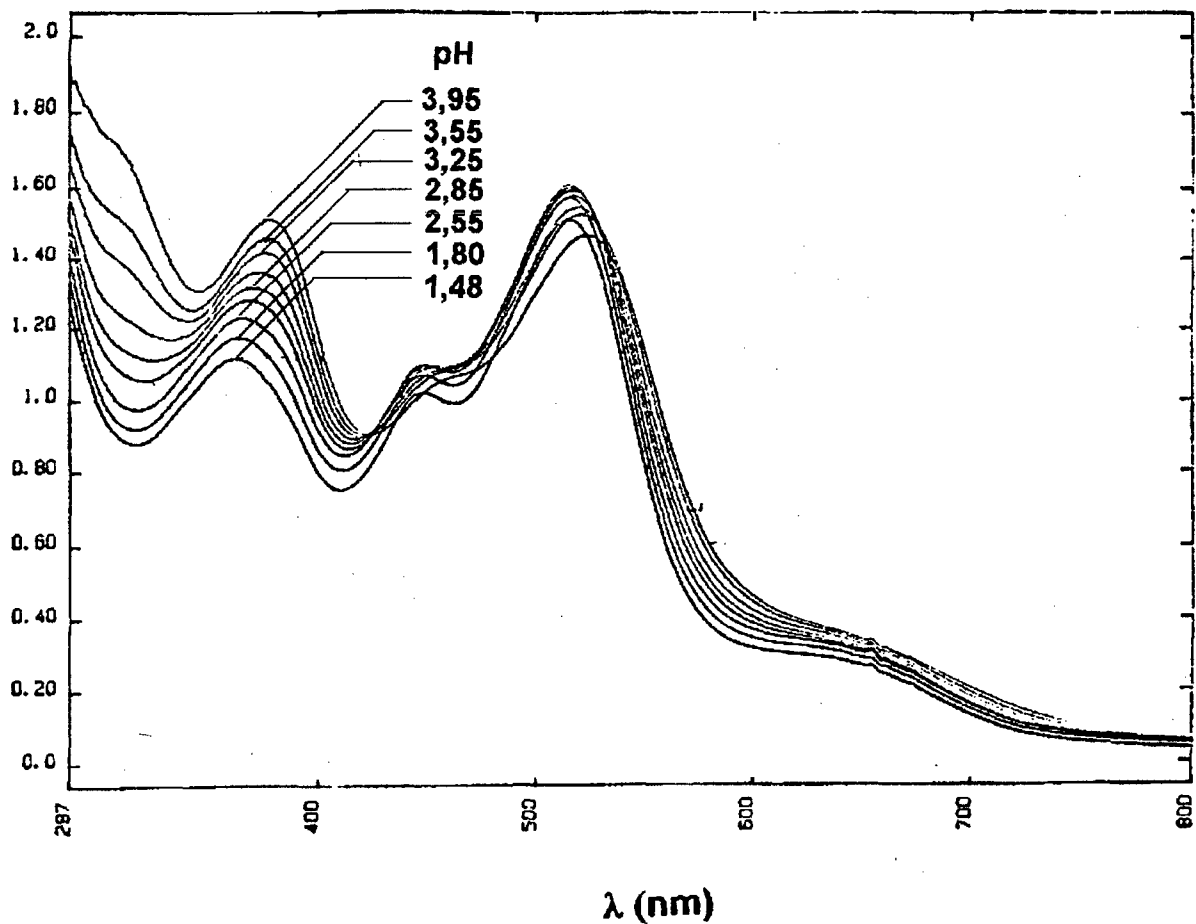


Figura 4.1.1 - Espectro eletrônico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  em solução aquosa  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ , com solução aquosa de  $\text{HClO}_4$   $0,1\text{M}$ .

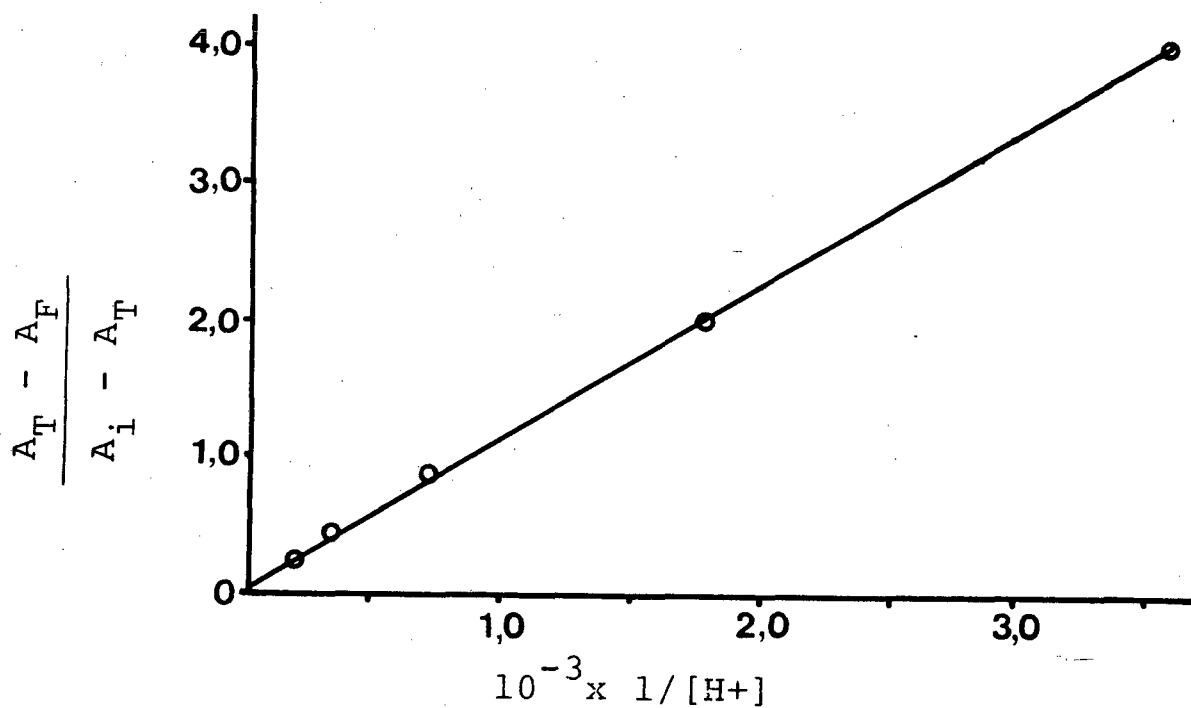


Figura 4.1.2 - Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[Fe^{(II)}(DPMH)_2]^{2+}$  com  $HClO_4$  0,1 M.

A inclusão da terceira molécula do ligante DPEH, foi obtida pela titulação de uma solução do complexo  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , sintetizado e caracterizado de acordo com o método descrito por Levi<sup>62</sup>, com o ligante DPEH e de acordo com a seguinte reação:



A expressão da constante de equilíbrio de formação é:

$$K_f = \frac{[\text{Fe}(\text{DPEH})_3]}{[\text{Fe}(\text{DPEH})_2][\text{DPEH}]} \quad 4.1.14$$

A concentração total de ferro na solução é :

$$[\text{Fe}_t] = [\text{Fe}(\text{DPEH})_2] + [\text{Fe}(\text{DPEH})_3] \quad 4.1.15$$

A absorvidade total da solução é:

$$A_t = \epsilon_1[\text{Fe}(\text{DPEH})_2] + \epsilon_2[\text{Fe}(\text{DPEH})_3] \quad 4.1.16$$

Isolando  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_3]$  na equação 4.1.14 e substituindo na equação 4.1.16 obtemos:

$$\frac{A_t}{[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]} = \epsilon_1 + \epsilon_2 K_f [\text{DPEH}] \quad 4.1.17$$

A razão entre a absorvância total e  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]$  é igual ao coeficiente de absorvidade inicial ( $\epsilon_i$ ), portanto:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \cdot K_f [\text{DPEH}] \quad 4.1.18$$

O valor de  $K_f = 1,02 \cdot 10^2$ , foi obtido através do gráfico das equações 4.1.18 e é mostrado na Figura 4.1.3.

Na Figura 4.1.4 observamos o desaparecimento da banda em 373 nm que corresponde a ligação piridínica, enquanto que se observa um aumento na intensidade da banda 532 nm, que corresponde a ligação imínica.

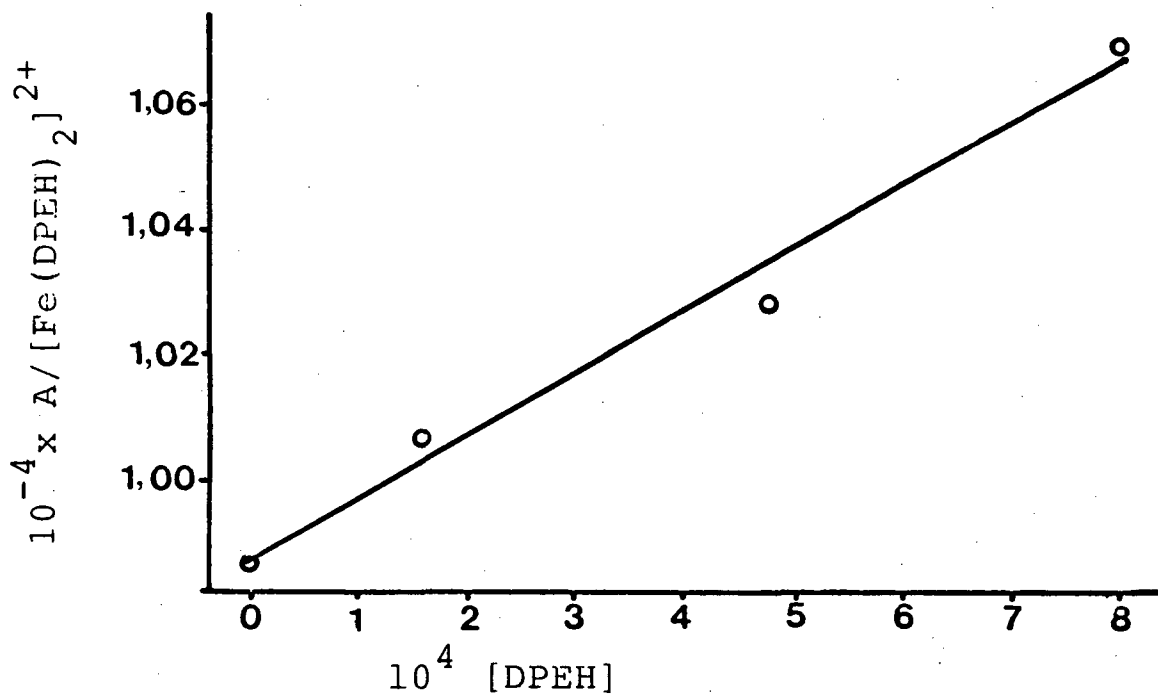


Figura 4.1.3 Gráfico da titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{DPEH})_2]^{2+}$  com o ligante DPEH em solução aquosa,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ .

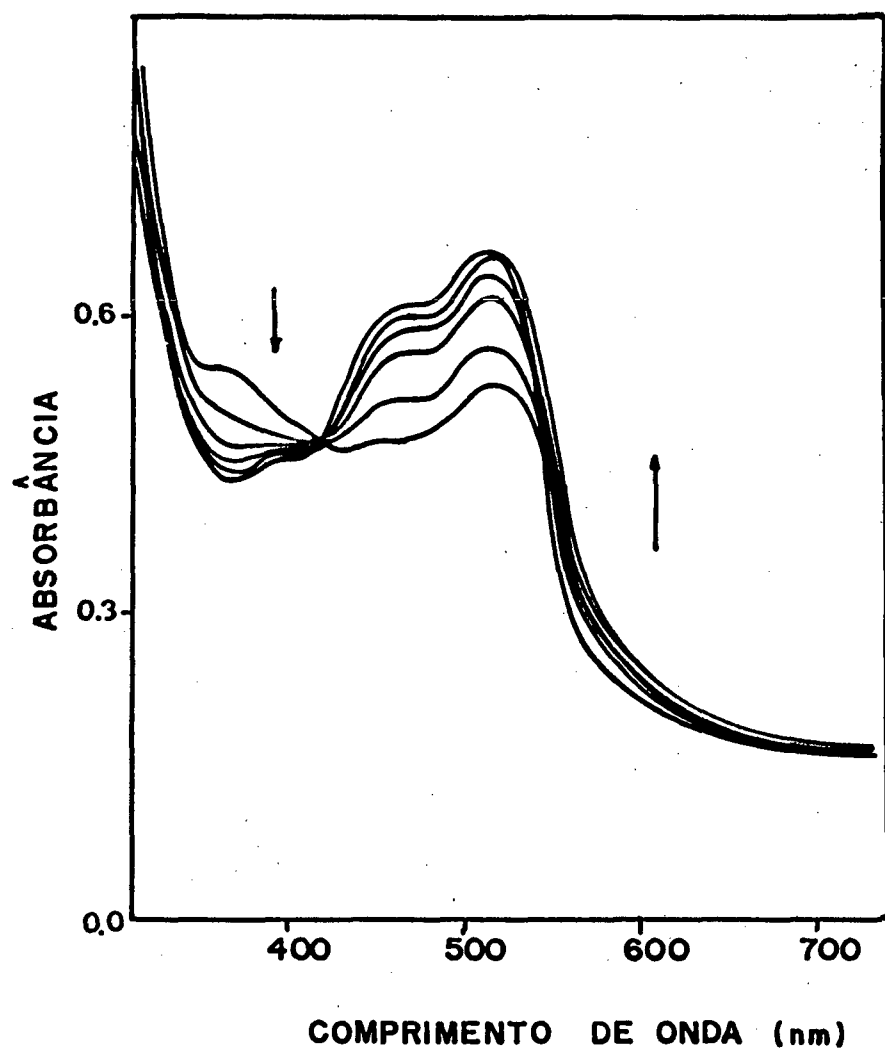


Figura 4.1.4 - Espectro eletrônico da titulação do complexo de  $[\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  com o ligante DPEH em solução aquosa,  $I = 0,1 \text{ M KCl}$ .



## 4.2. - TITULAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

A aplicação da voltametria cíclica para a determinação da estequiometria da formação de complexos de metais de transição ( $\text{Ni}^{(II)}$ ,  $\text{Co}^{(II)}$  e  $\text{Cd}^{(II)}$ ) com ligantes ácidos aminopolicarboxílicos (EDTA) foi empregada por L. Piszczek<sup>68</sup> em substituição ao método espectrofotométrico.

O estudo do efeito do potencial redox de complexos de íons metálicos foram feitos por Jorge G. Ibanez<sup>69</sup>.

$\text{Fe}^{(II)}$  e  $\text{Ru}^{(II)}$  apresentam configurações  $3d^6$  e  $4d^6$ , enquanto que  $\text{Fe}^{(III)}$  e  $\text{Ru}^{(III)}$  apresentam configurações  $3d^5$  e  $4d^5$ . Considerando que os ligantes DPMH e DPEH possuem orbitais vazios, podemos concluir que podem reagir com os complexos de EDTA de estados de oxidação mais baixo, e formar ligações do tipo  $d\pi_{\text{metal}} \rightarrow p\pi^*_{\text{ligante}}$ , mais estáveis do que no estado de oxidação 3+.

DPMH e DPEH formam complexos de baixo spin<sup>62</sup>, e por serem de campo forte favorecem uma grande separação entre os orbitais d. Os complexos com  $\text{Fe}^{(II)}$  ou  $\text{Ru}^{(II)}$  que têm orbitais  $t_{2g}^6$  cheios (HOMO), favorecem as ligações d- $\pi$  com os orbitais vazios (LUMO)( $\pi^*$ ) dos ligantes DPMH e DPEH.

Por outro lado, a substituição do ligante EDTA em complexos com o estado de oxidação 3+ é desfavorecida porque:

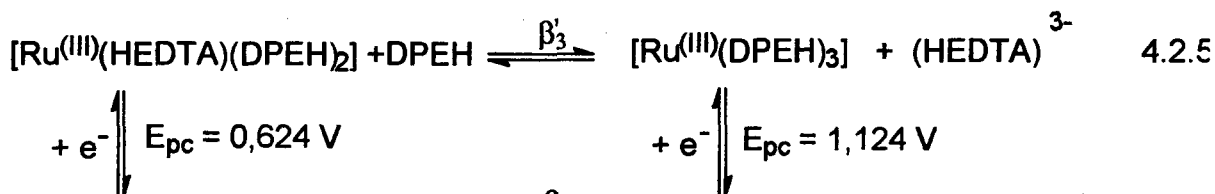
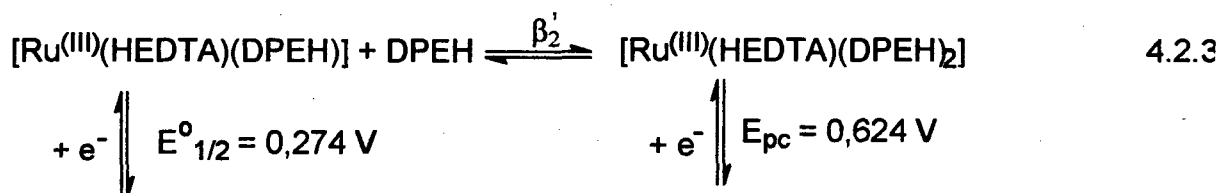
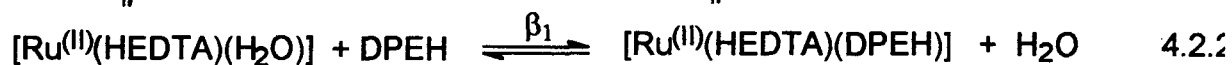
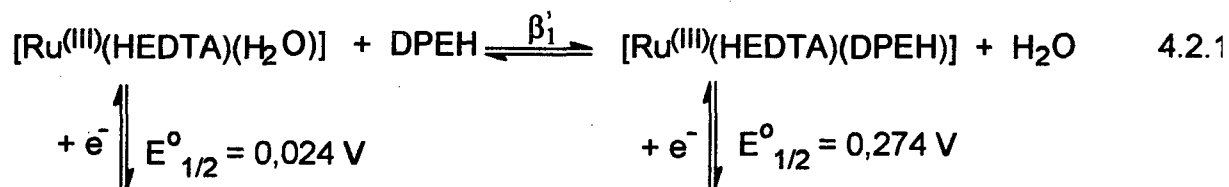
- $\text{Fe}^{(III)}$  e  $\text{Ru}^{(III)}$  são pobres doadores  $\pi$ , devido a grande carga positiva e,
- complexos de  $\text{Fe}^{(III)}$  ou  $\text{Ru}^{(III)}$  tem configuração  $t_{2g}^5$ , que desfavorece a formação das ligações com os ligantes DPMH e DPEH por serem classificados como ácidos duros.

#### 4.2.1 - TITULAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA DO COMPLEXO $[M^{II}(HEDTA)(H_2O)]$ COM O LIGANTE DPEH.

As medidas de voltametria cíclica têm sido utilizadas para se determinar o número de ligantes substituídos e o valor das respectivas constantes de complexação<sup>70, 71, 72</sup>.

De acordo com o ciclo termodinâmico, Equações 4.2.1 a 4.2.6, pode-se comprovar ainda, o fato ligado a Teoria de Pearson<sup>73</sup> quanto à afinidade de bases moles (ligantes imínicos) por ácidos moles (íons  $Fe^{II}$  ou  $Ru^{II}$ ) e bases duras (EDTA) por ácidos duros ( $Fe^{III}$  ou  $Ru^{III}$ ).

## CICLO TERMODINÂMICO



Substituindo os valores de  $E_{1/2}$  para o complexo de  $Ru^{(II)}$  e os valores de  $\beta$  (Tabela 4.1.3) nas equações 4.2.7 a 4.2.9 foi possível calcular a constante de complexação  $\beta_1' = 1,56 \cdot 10^{-1}$  para o complexo de  $Ru^{(III)}(HEDTA)(DPEH)$ .

$$E^{\circ}_{[Ru^{3+/2+}EDTA]} = E^{\circ}_{[RuEDTADPEH]} - RT/F \ln \beta_1/\beta_1' \quad 4.2.7$$

$$E^{\circ}_{[Ru^{3+/2+}EDTA]} = E^{\circ}_{[RuEDTA(DPEH)_2]} - RT/F \ln \beta_2/\beta_2' \quad 4.2.8$$

$$E^{\circ}_{[Ru^{3+/2+}EDTA]} = E^{\circ}_{[RuEDTA(DPEH)_3]} - RT/F \ln \beta_3/\beta_3' \quad 4.2.9$$

Analisando os valores das constantes de complexação ( $\beta_1 = 2,7 \cdot 10^3$  e  $\beta_1' = 1,56 \cdot 10^{-1}$ ) observa-se que os complexos com o cátion  $M^{(II)}$  (Fe ou Ru) classificados como ácido mole, e o ligante como base mole, segundo Pearson<sup>73</sup>, possuem maiores afinidades, próprias das ligações covalentes, portanto mais inertes. Por outro lado, no caso do cátion  $M^{(III)}$  (Fe ou Ru) ácido duro ligado a uma base mole, a ligação possuiria um caráter mais coulômbico ou eletrostático<sup>73</sup>, conferindo maior labilidade ao complexo.

A titulação do complexo de  $[Ru^{II}(HEDTA)(H_2O)]^-$  com o ligante DPEH apresentou apenas um acoplamento reversível para a espécie  $[Ru^{II}(HEDTA)(DPEH)]^-$  com  $E_{1/2} = 0,274 \text{ V x ENH}$ ; o potencial de pico catódico,  $E_{pc} = 0,624 \text{ V x ENH}$  provavelmente seja da espécie  $[Ru^{(II)}(DPEH)_2]^{2+}$ . O potencial de pico anódico  $E_{pa} = 1,124 \text{ V x ENH}$  foi obtido em condições de grande excesso do ligante e nestas condições pode ser atribuído a espécie  $[Ru^{(II)}(DPEH)_3]^{2+}$ .

#### 4.2.2 - TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO COMPLEXO $[M^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]^-$ COM O LIGANTE DPMH.

A aplicação da voltametria cíclica para a determinação da estequiometria da reação é baseada no estudo da dependência dos valores da corrente de pico das curvas de voltametria cíclica pela concentração da substância eletroativa<sup>67</sup>. Em condições estáveis de medidas (área do eletrodo, temperatura, composição da solução), a dependência da corrente de pico ( $I_p$ ) versus a concentração da substância eletroativa em velocidade constante de varredura pode ser linear.

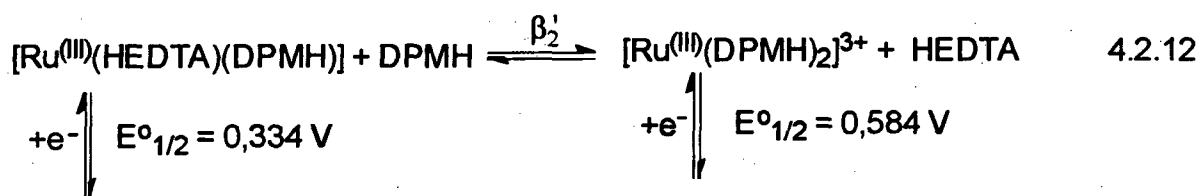
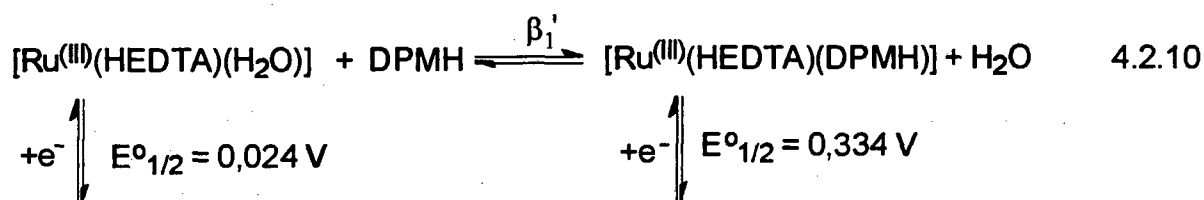
$$I_p = aC + b$$

onde  $a$  e  $b$  são constantes dependentes da reversibilidade da reação no eletrodo e da natureza da difusão da substância eletroativa<sup>74</sup> e  $C$  é a concentração.

O estudo da substituição do ligante EDTA no complexo de  $[M^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]^-$  por titulações voltamétricas com o ligante DPMH mostra a labilidade do complexo frente a ligantes  $\alpha$ -diimínicos, Figuras 3.2.1 e 3.2.3.

No voltamograma mostrado na Figura 3.2.4 podemos observar a presença de três diferentes espécies com valores de  $E^{\circ}_{1/2} = 0,024$  V vs ENH para a espécie (1)  $[Ru^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]^-$ ,  $E^{\circ}_{1/2} = 0,334$  V vs ENH para a espécie (2)  $[Ru^{(II)}(HEDTA)(DPMH)]^-$  e  $E^{\circ}_{1/2} = 0,584$  V x ENH para a espécie (3)  $[Ru^{(II)}(DPMH)_2]^{2+}$ . Em presença de grande excesso de ligante e após várias horas, o voltamograma, apresentou apenas a espécie reversível e estável correspondendo ao complexo de  $[Ru(DPMH)_2]^{2+}$ , (Figura 4.2.1). Com os dados obtidos por voltametria cíclica, foi construído o ciclo termodinâmico e é mostrado no esquema de reações de 4.2.10 a 4.2.13.

## CICLO TERMODINÂMICO



Os valores das constantes de complexação  $\beta_1' = 3,62 \cdot 10^{-2}$  e  $\beta_2' = 1,15 \cdot 10^{-7}$  foram obtidos através das equações 4.2.7 e 4.2.8.

A titulação voltamétrica do complexo  $[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPMH é mostrado nas figuras 3.2.1 e 3.2.2.  $E^{\circ}_{1/2} = 0,409 \text{ V}$  vs ENH foi obtido após 1 hora da adição de grande excesso de ligante. O cálculo da constante  $\beta_1 = 7,53 \cdot 10^{-1}$  também foi obtida através do ciclo termodinâmico.

A quebra da linearidade do gráfico de  $I_{pc}$  versus  $[DPMH]/[Ru^{(III)}(EDTA)(H_2O)]$  próximo de 2:1 na razão das concentrações do ligante DPMH e do complexo  $[Ru^{(III)}(EDTA)(H_2O)]$  indica que está ocorrendo a entrada da segunda molécula do ligante DPMH para a formação do complexo de  $[Ru^{(III)}(DPMH)]^{2+}$  e é mostrado na Figura 4.2.2.

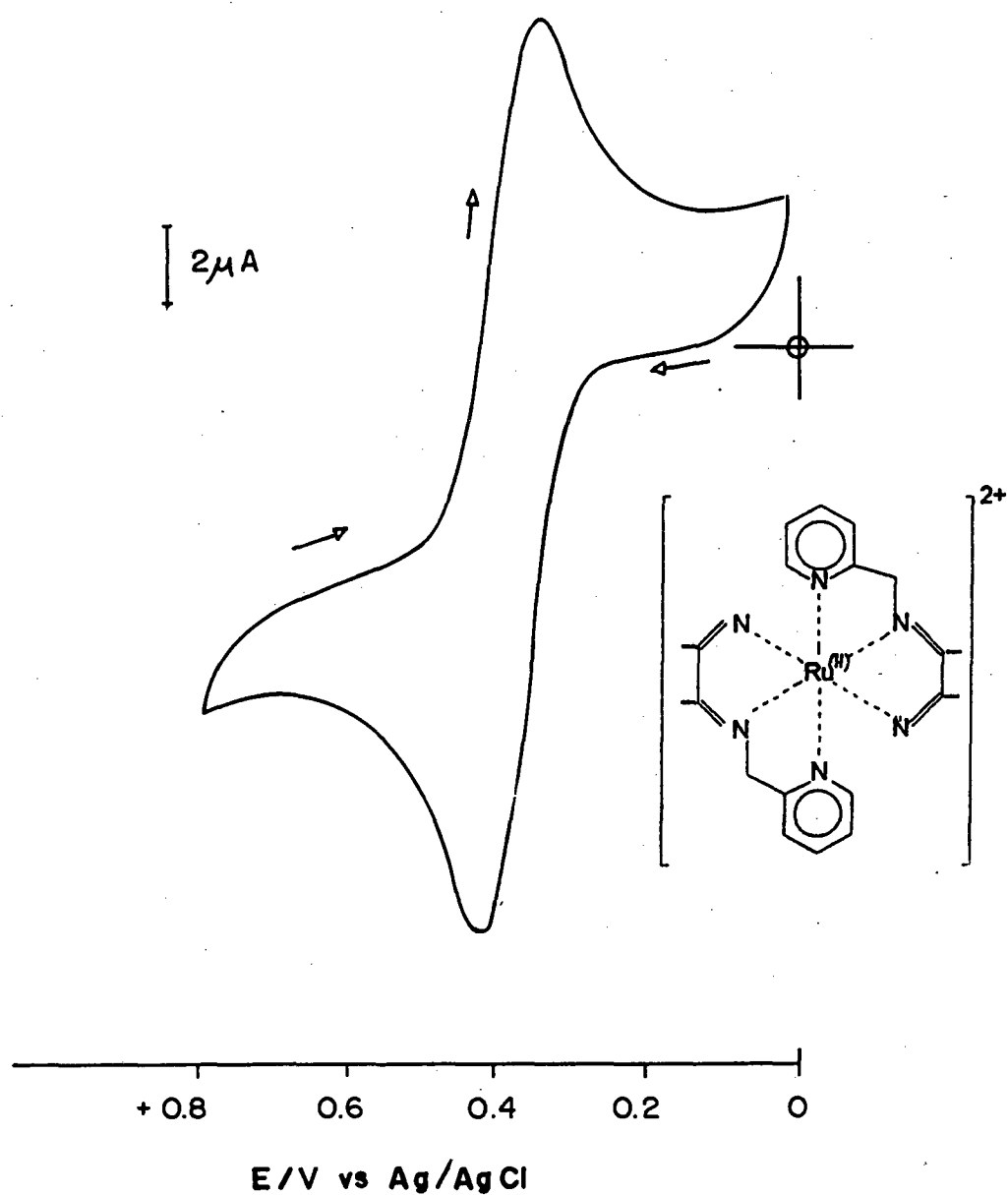


Figura 4.2.1 - Voltamograma cíclico da titulação do complexo  $[\text{Ru}(\text{II})(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , Tampão biftalato,  $\text{pH} = 5,15$ ,  $I = 0,1 \text{ M}$ . Velocidade de varredura  $40 \text{ mVs}^{-1}$ .



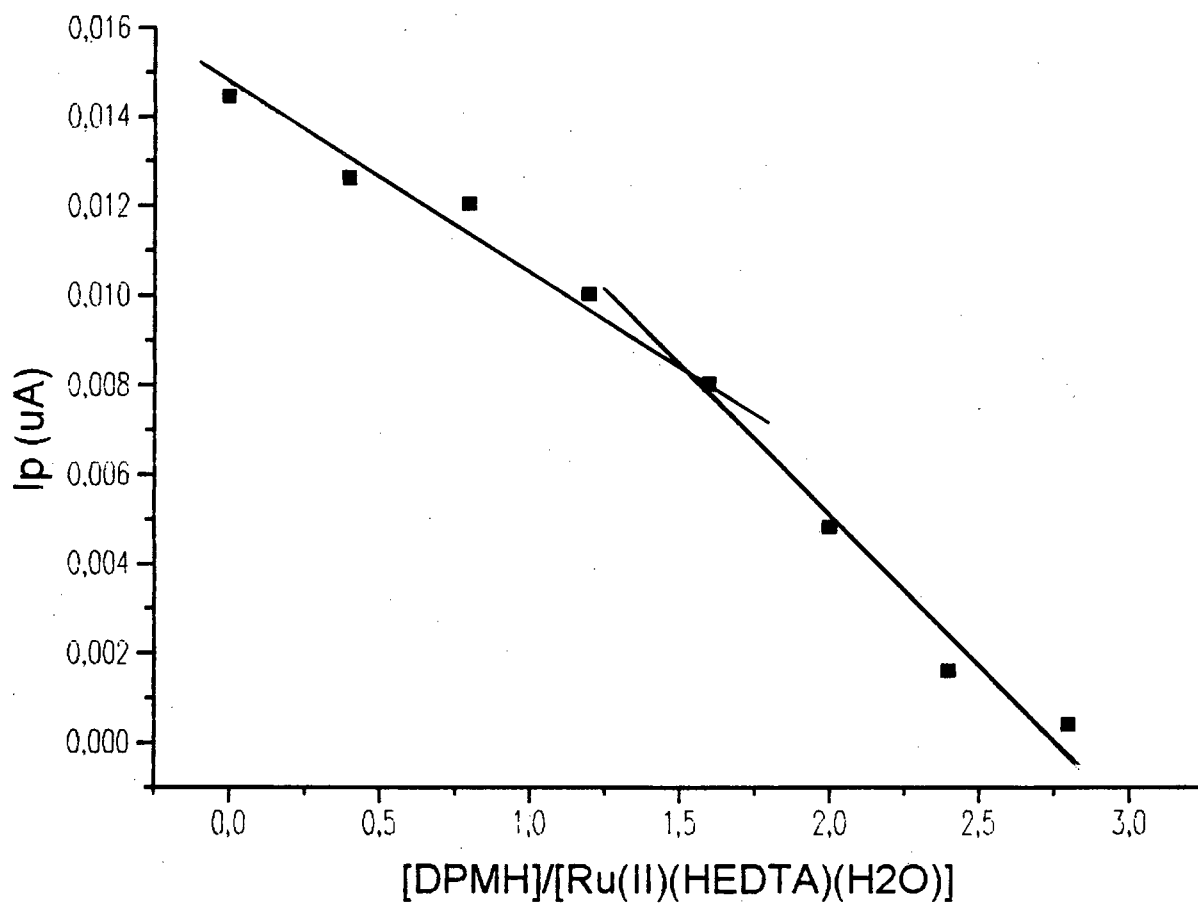


FIGURA 4.2.2 Gráfico de  $I_{p_c}$  versus  $[DPMH]/[Ru^{(II)}(EDTA)(H_2O)]$  da titulação voltamétrica do complexo de  $[Ru^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]^-$  com o ligante DPMH em solução aquosa, pH 5,60,  $t = 25^\circ C$   $I = 0,1 M$  KCl.

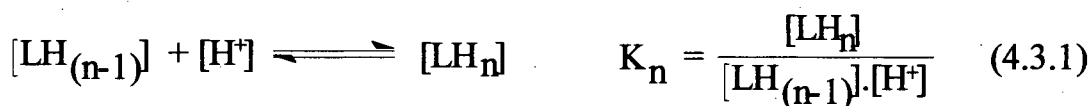
### 4.3 TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

A constante de estabilidade ou constante de equilíbrio para formação de complexos com íons metálicos sempre é empregada como medida efetiva da afinidade de um ligante por um íon de metal em solução e é útil como indicador quantitativo do sucesso, ou não, de um novo ligante.

#### 4.3.1 - DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE PROTONAÇÃO DO LIGANTE DPMH.

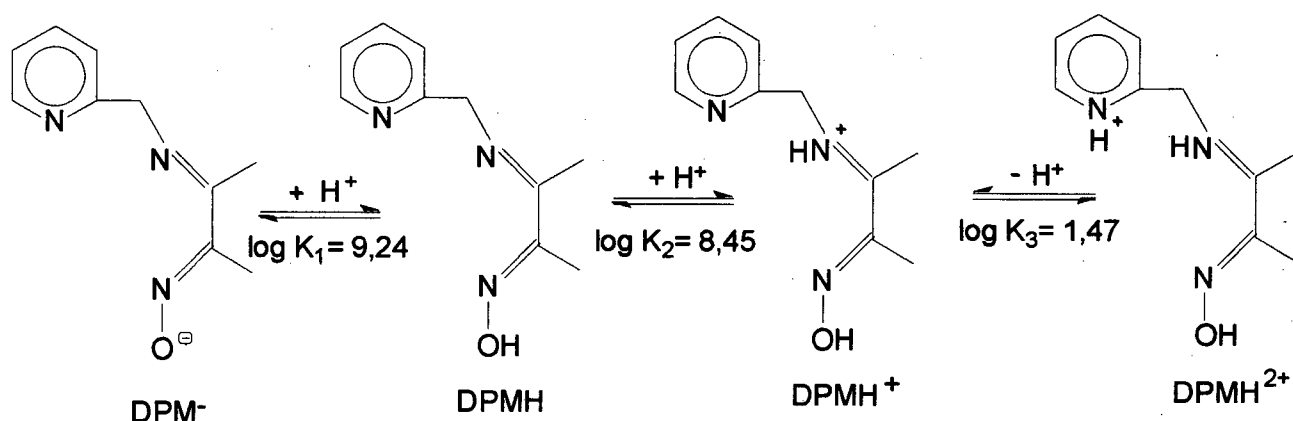
A utilização do método espectrofotométrico na determinação das constantes de protonação tem se mostrado muito útil quando a estabilidade do ligante é pequena em solução, ou quando as protonações, ou deprotonações ocorrem fora da faixa de atuação do método potenciométrico.

O espectro UV-Vis. do ligante 2-(piridilmetil)imino-3-butanona oxima, apresenta uma banda de transferência de carga ( $p\pi \rightarrow p\pi^*$ ) em 227 nm,  $\epsilon = 82.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  em  $\text{pH} < 4$ , que se desloca para 269 nm ( $\epsilon = 96.800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) para  $\text{pH} > 8,5$ . Figura 3.1.5.1 e são representadas pela equação 4.3.1



O ligante neutro DPMH apresenta três constantes de protonação, que correspondem a formação das seguintes espécies DPMH, DPMH<sup>+</sup> e DPMH<sup>2+</sup> e são mostradas no esquema 4.3.1 de reações e foram calculadas pelos métodos espectrofotométrico e potenciométrico.

Esquema 4.3.1



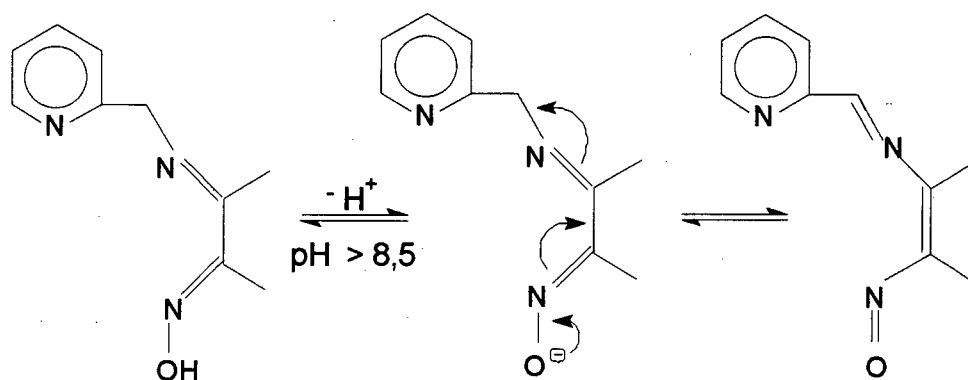
O primeiro próton se liga ao oxigênio da oxima ( $\log K_1^H = \frac{[HL]}{[L][H^+]} = 9,45$ ). A segunda protonação ocorre no nitrogênio imínico da cadeia lateral ( $\log K_2^H = \frac{[H_2L^+]}{[HL][H^+]} = 8,45$ ). A terceira protonação ocorre em presença de excesso de ácido mineral e vai protonar o nitrogênio piridínico ( $\log K_3^H = \frac{[H_3L^{2+}]}{[HL^+][H^+]} = 1,47$ ). Estas constantes foram obtidas pelo método potenciométrico, calculados com ajuda do programa Best7<sup>24</sup> e o perfil do equilíbrio é mostrado na Figura 4.3.2.

Quando não é possível a utilização do método potenciométrico, técnicas espectrofotométricas são freqüentemente empregadas para a determinação de constantes de equilíbrio<sup>75</sup>.

Os valores  $\text{Log } K_1 = 9,24$  e  $\log$  de  $K_2 = 8,45$  foram obtidos pelo método espectrofotométrico e calculados com o programa SPEC.

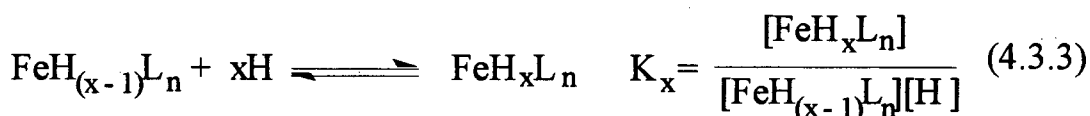
O deslocamento da banda de uma região de maior energia ( $44.000 \text{ cm}^{-1}$ ) para uma região de menor energia ( $37.147 \text{ cm}^{-1}$ ) do espectro eletrônico para a espécie deprotonada do ligante DPMH é devido à tautomerização que pode ocorrer devido a conjugação das duplas ligações com o anel piridínico fazendo com que ocorra um deslocamento batocrômico, conforme é mostrado no esquema 3.3.1 de reações.

Esquema 4.3.2



### 4.3.2 DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE ESTABILIDADE PARA O COMPLEXO DE $[\text{Fe}^{(II)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

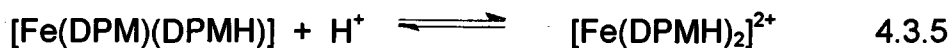
As constantes de complexação do ligante DPMH com o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , definidas pelas equações 2 e 3 e determinadas por potenciometria, são:



$\log$  de  $\beta_1 = 4,26$  ( $\text{FeL}$ ),  $\log$  de  $K_1 = 6,70$  ( $\text{FeLH}$ ),  $\log$  de  $\beta_2 = 23,62$  ( $\text{FeL}_2$ ) e  $\log$  de  $K_1 = 7,64$  e  $\log$  de  $K_2 = 6,52$  ( $[(\text{Fe}(\text{LH})_2)]$ ) foram obtidos pelo método potenciométrico e calculados pelo programa Best7<sup>24</sup>.

A forma da curva potenciométrica do  $\text{p}[\text{H}]$  é mostrada na Figura 4.3.1 e mostra uma inflexão para o íon metálico  $a = 4,5$ , ( $a = \text{moles de base adicionada por moles do ligante presente}$ ). A curva de titulação indica a completa formação do complexo (2:1) para o intervalo de  $\text{pH}$  estudado (2,14 a 8,516).

$\log$  de  $\beta_1 = 4,26$  para a espécie  $[\text{Fe}(\text{DPMH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  e  $\log$  de  $\beta_2 = 23,6$  para o complexo  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  obtidos pelo método potenciométrico mostra a grande afinidade do ligante imino-oxima (base mole) pelo íon ferroso (ácido mole) segundo a teoria de Pearson<sup>73</sup>.



As equações 4.3.4 e 4.3.5 mostram os equilíbrios de protonação do complexo  $[\text{Fe}(\text{DPM})_2]$  para o qual  $\log$  de  $K_1 = 7,64$  e  $\log$  de  $K_2 = 6,52$  para  $[\text{Fe}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$  diferem ligeiramente daqueles determinados por Levy<sup>62</sup>, provavelmente devido ao fato de que Levy utilizou uma solução do complexo previamente sintetizado e determinou a constante de dissociação ácida do complexo.

Analisando a curva de distribuição das espécies, Figura 4.3.4 observamos que em pHs inferiores a 6,0 a espécie  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  é predominante. No intervalo de pH entre 6,0 e 7,5 predomina a espécie  $[\text{Fe}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$  e na faixa de pH de 7,0 a 8,5 encontramos a espécie  $[\text{Fe}(\text{DPM})_2]$ .

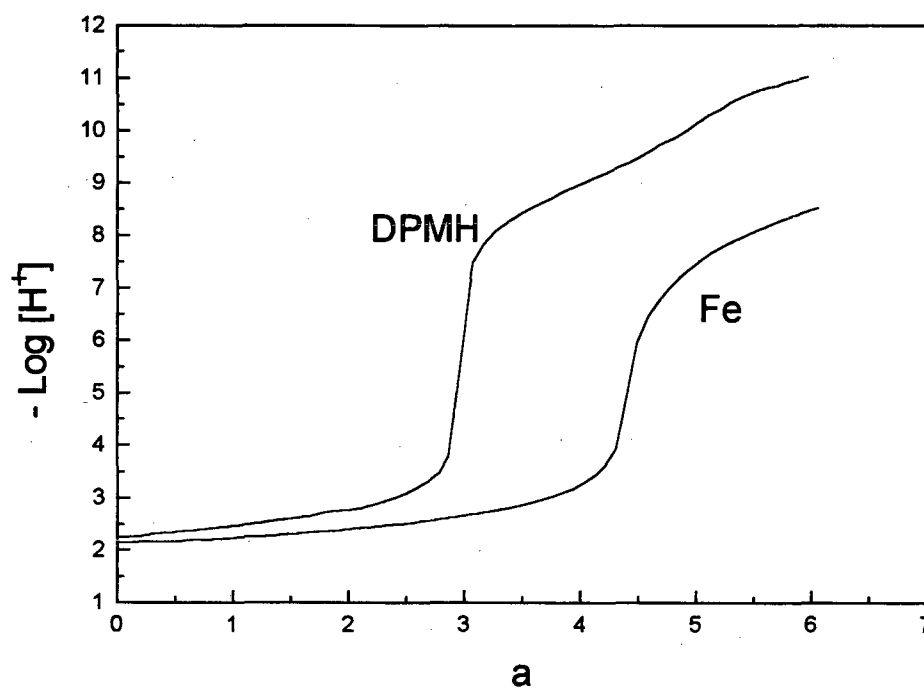


Figura 4.3.1 - Curva do equilíbrio potenciométrico para a razão molar 1:2 do íon  $\text{Fe}^{(II)}$  para o ligante DPMH.  $t = 25,00\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,100\text{ M}$  (KCl).  $a =$  número de moles da base adicionada pelo número de moles do ligante.

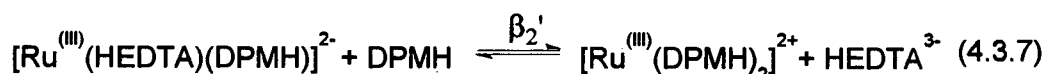
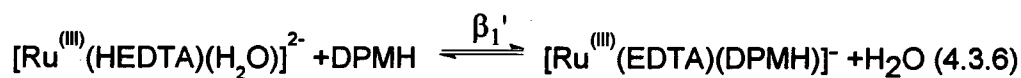
### 4.3.3 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO COMPLEXO DE $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$ COM O LIGANTE DPMH.

Estudos potenciométricos do equilíbrio entre o íon  $\text{Ru}^{(III)}$  com o ligante EDTA e das diferentes espécies em solução do complexo  $[\text{Ru}^{(III)}\text{HEDTA}]$  foram feitos por Taqui Kahn e colaboradores<sup>75, 76</sup>.

A curva de titulação potenciométrica  $p[\text{H}]$  do complexo de  $\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})$  com o ligante DPMH é mostrado na Figura 4.3.2 e apresenta inflexão em  $a = 3,5$  ( $a = \text{moles da base adicionada por moles do ligante}$ ).

A curva de titulação indica a completa formação do complexo 2:1 em função do ligante DPMH, para o intervalo de pH estudado (2,146 a 8,802).

$\log \beta_1 = 8,43$  e  $\log \beta_2 = 13,81$  foram calculadas através do programa computacional BEST7<sup>24</sup> e corresponde as reações 4.3.6 e 4.3.7



$$\beta_1' = \frac{[\text{Ru}(\text{HEDTA})\text{DPMH}]}{[\text{Ru}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})][\text{DPMH}]} \quad 4.3.8$$

$$\beta_2' = \frac{[\text{Ru}(\text{DPMH})_2]}{[\text{Ru}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})][\text{DPMH}]^2} \quad 4.3.9$$



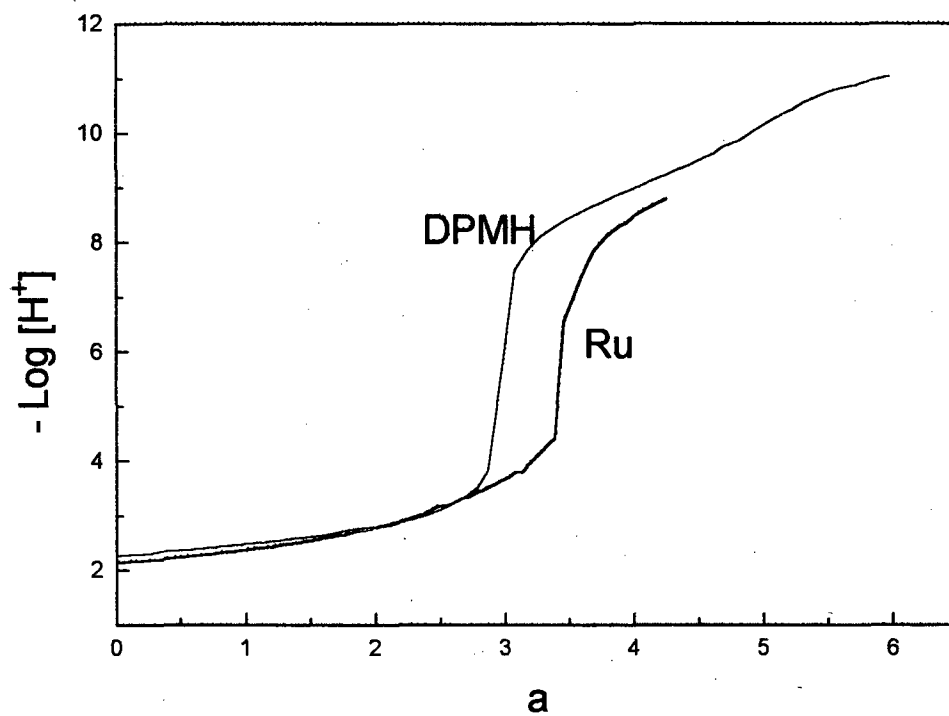


Figura 4.3.2 -Curva do equilíbrio potenciométrico para a razão molar 1:2 do complexo  $[\text{Ru}^{(\text{III})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  para o ligante DPMH.  $t = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I = 0,100 \text{ M}$  (KCl).  $a =$  número de moles da base adicionada pelo número de moles do ligante.

A análise da curva de distribuição das espécies (Figura 3.3.3) mostra que a espécie predominantemente formada é  $[(Ru(HEDTA)(DPMH)]$  na faixa de pH de 4 a 8, no intervalo de pH de 3,5 a 5,0 há o aparecimento da espécie  $[Ru(DPMH)(DPM)]$  e abaixo de pH 3,5 a espécie predominante é  $[Ru(DPMH)_2]$ .

O espectro UV. Vis. do produto final da reação é igual ao espectro obtido pela titulação do complexo de  $[Ru^{(II)}(HEDTA)(H_2O)]^-$  com o ligante DPMH, o que sugere que ocorre um processo de redução do complexo de  $[Ru^{(III)}(HEDTA)(H_2O)]$  e conseqüente oxidação do ligante favorecidos pelo processo de tautomerização do ligante conforme é mostrado no esquema de reações 4.3.2.

Com o ligante DPEH os resultados não foram reprodutíveis, provavelmente devido a decomposição do ligante na faixa ácida, isto é, em pH inferiores a 5 e na tentativa de titulações acima de pH 5 as reações foram muito rápidas e o método potenciométrico não foi adequado para a determinação da constante de estabilidade com o ligante DPEH.

Devido a pouca solubilidade do ligante DAEH no meio estudado, também não foi possível se obter as constantes de estabilidade.

## 5 - CONCLUSÕES.

Ao final de nossos trabalhos de laboratório e pesquisas bibliográficas concluimos que:

O estudo da substituição dos ligantes em complexos de íons metálicos é de grande importância, pelo fato de simular "in vitro" processos que ocorrem de maneira semelhante em sistemas biológicos, como por exemplo na absorção e transporte do íon ferro(III), sua redução e conseqüente fixação na hemoglobina.

O emprego de diferentes técnicas, como potenciometria, voltametria cíclica e espectrofotométrica que permitem estudar a influência que a variação do estado de oxidação provoca na estabilidade de complexo e conseqüentemente a substituição do ligante.

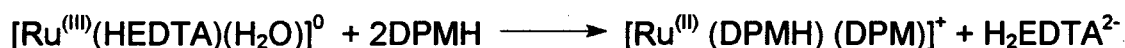
Os complexos de  $[\text{Ru}^{(\text{III})/(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{0-}$  e  $[\text{Fe}^{(\text{III})/(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{0-}$  são dependentes do pH e formam dímeros  $\mu$ -oxo em pH's alcalinos conforme trabalhos descritos por Martell e Taqui Kahn e conseqüentemente a estabilidade desses complexos são dependentes do pH, o que nos levou a fazer o estudo em pH 5,60, região em que os autores indicam como predominante a espécie com o EDTA pentacoordenado e com uma molécula de água, ocupando a sexta posição de coordenação.

O ligante DPMH se mostrou bem mais eficiente para a substituição dos complexos de  $[\text{Ru}^{(\text{III})/(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{0-}$  do que os  $[\text{Fe}^{(\text{III})/(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{0-}$  porque o ferro forma íons  $3d^5$  e  $3d^6$  e o rutênio forma íons  $4d^5$  e  $4d^6$ , íons de tamanhos maiores que favorecem as ligações com o ligante DPMH.

As constantes de estabilidade  $\log K = 14,30$   $[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{EDTA}]$  e  $\log K = 25,1$  para  $[\text{Fe}^{(\text{III})}\text{EDTA}]$ , são bem maiores do que para os complexos de  $[\text{Ru}^{(\text{III})}\text{EDTA}]$ ,  $\log K = 13,8$ , demonstrando assim que os complexos de Fe são mais difíceis para a substituição do que os complexos de rutênio.

A constante de formação para os complexos de  $[\text{Fe}(\text{DPMH}(\text{H}_2\text{O}))]$  foi  $\log K = 4,26$  e para a espécie  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  foi  $\log K = 23,6$ . Sendo possível a substituição do EDTA em complexos de Fe somente para  $[\text{Fe}^{(II)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$ .

O ligante DPMH substitui o ligante EDTA nos complexos de  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$  formando o complexo  $[\text{Ru}^{(III)}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  devido a desidrogenação do carbono  $\alpha$  da cadeia lateral, com a tautomerização e conseqüente redução do rutênio



Esta tautomerização é favorecida no íon de  $\text{Ru}^{(III)}$  ( $4d^5$ ) e é desfavorecida no íon de  $\text{Fe}^{(III)}$  ( $3d^5$ ) por ser um íon menor e que tem um comportamento de ácido mais duro do que o rutênio(III).

Os complexos formados com os ligantes DPMH e DPEH são dependentes de pH, e isto torna necessário de que estas reações sejam feitas em soluções tamponadas. A escolha do pH 5,60 foi em função dos complexos formados com o ligante DPEH que se decompõe rapidamente em pH's inferiores a 5,5.

O estudo da substituição de ligantes em complexos de Ru, se torna de grande importância devido ao emprego de complexos de Ru em substituição aos complexos de cis-platinicos no tratamento do câncer, porque os complexos de Ru se mostraram menos tóxicos que os de platina.

$\log \beta'_1 = 9,06$  e  $\log \beta'_2 = 13,22$  calculados pelo método voltamétrico mostraram boa concordância com os valores de  $\log \beta_1 = 8,43$  e  $\log \beta_2 = 13,81$  obtidos por voltametria cíclica.

Com relação aos métodos analíticos empregados, concluímos que:

A técnica espectrofotométrica oferece a vantagem da rapidez na determinação das leituras em relação aos outros métodos, entretanto não permite a identificação de espécies que possam interferir no processo da leitura da absorção.

Nas leituras das absorções eletrônicas sempre foi admitido que a reação já havia se completado.

O método por voltametria cíclica permite detectar as espécies formadas, mas depende da reversibilidade das espécies formadas para se determinar o potencial redox e conseqüentemente o cálculo da constante de estabilidade. Depende também se a espécie formada é eletroativa nas condições de análise.

A potenciometria associada ao método computacional desenvolvido por Martell é uma técnica que permite determinar com precisão as constantes de protonação e as constantes de estabilidade do complexo formado, é uma técnica de fácil execução porém tem a limitação do meio em que é executada e do tempo de execução da titulação que é bastante longo, não podendo ser aplicada para ligantes e complexos que sofrem hidrólise relativamente rápidas.

## REFERÊNCIAS

- 01 - SATOSHI, F., OHYA-NISHIGUCHI, H. and HIROTA, N. EPR evidence of intermediate peroxo complexes formed in a SOD model system. Inorg. Chim. Acta., v.175, p. 27-30, 1990.
- 02 - MARTON A., SUKOSD-ROZLOSNIK, NAGU-CZAKÓ, I., VÉRTES, A. BURGER, K. Mossbauer and EPR Spectroscopic Study of the Iron-EDTA System. Inorg. Chim. Acta. v. 137. p.173-176, 1987.
- 03 - SCHUGAR H. J., ROSSMAN, G. R., BARRACLOUGH, C. G. and GRAY, H. B. Electronic Structure of Oxo-Bridged Iron (III) dimers. J. Amer. Chem. Soc. v. 94, n. 18, p. 2683-2690, 1972.
- 04 - AHMAD, S., McCALLUM, J. D., SHIEMKE, A. K., APPELMAN, E. H., and SANDERS-LOEHR, J. Raman Spectroscopic evidence for Side-On binding of Peroxide Ion to Fe<sup>III</sup>(EDTA). Inorg. Chem. V. 27, p. 2230-2233, 1988.
- 05 - LIND, M. D., HAMOR, M. J., HAMOR, T. A. and HOARD J. L. Stereochemistry of ethylenediaminetetraacetato complexes. II. The structure of crystalline Rb[Fe(OH)<sub>2</sub>Y].H<sub>2</sub>O. III. The structure of crystalline Rb[Fe(OH)<sub>2</sub>Y].H<sub>2</sub>O. Inorg. Chem. v. 3, n. 1. p.34-43, 1964.
- 06 - SCHUGAR H., WALLING, C., JONES, REBECCA B. and GRAY, H. B. The structure of Iron(III) in aqueous solution. J. Amer. Chem. Soc. v. 89, n. 15, p. 3712-3720, 1967.
- 07 - SCHUGAR H. J., HUBBARD, A. T. and GRAY, H. B. Electrochemical and spectral studies of dimeric iron(III) complexes. J. Amer. Chem. Soc. v. 90, n. 1, p. 71-77, 1969.
- 08 - TOMA, H. E., FERREIRA, A. M. C. and IHA, N. Y. M. Spectroelectrochemistry and kinetics of the oxidative dehydrogenation of the tetracyano (2-aminomethylpyridine) ferrate (II) complex. Nouveau Journal de Chimie, v. 9, n. 7, p. 473-478, 1985.

- 09 - McCLENDON, G., MOTEKAITIS, R. J. and MARTELL A. E, Kinetics and mechanism of  $\mu$ -Oxo dimer formation by ethylenediaminetetraacetato-iron(III), [FeEDTA]. Inorg. Chem. v. 15, n. 15, p. 2306-2308, 1976.
- 10 - GARBETT, G. L. and WILLIAMS, R. J.P. Variable co-ordination of Iron(III) complex in co-ordinating solvents. J. Chem. Soc. (A) p. 3433- 3436, 1971.
- 11 - FLYNN JR., Charles M. Chem. Rev. , 84, 31-41, (1984)
- 12 - MARCHAG, A., BAKAC, A. and ESPENSON, J. H. Effect of pH on the kinetics and thermodynamics of oxygen coordination to a macrocyclic cobalt(II) complex. Inorg. Chem. , 31, 4164-4168. 1992.
- 13 - KOPF-MAYER, P. and KOPF, H. Non Platinum-group metal antitumor agents: history, current status and perspectives. Chemical Reviews. v. 87, n. 5. p. 1135-1152, 1987.
- 14 - TOMA, H. H. e SILVA, D. O. Propriedades e importância dos sulfóxidos de rutênio. Química Nova. v. 16, n 1, p. 40 - 48, 1993.
- 15 - ALESSIO, E., MESTRONI, G., NARDIN, G. ATTIA, W. M., CALLIGARIS, M. SAVA G. and ZORZET, S. cis - and trans - Dihalotetrakis(dimethyl sulfoxide) ruthenium(II) complexes ( $\text{RuX}_2(\text{DMSO})_4$ ); synthesis, structure, and antitumor activity. Inorg. Chem. v. 27, p. 4099-4106, 1988.
- 16 - BAES, C. F., and RMESMER, R. E. John Wiley e Sons. New York. p. 261, 1976.
- 17 - SHRIVER, D. F. , ATKINS P. W. and LANGFORD. C. H. Inorganic Chemistry, 2ª Ed. Oxford University Press pp. 256-261, 1994.
- 18 - PEARSON R. G. Recent advances in the concept of hard and soft bases Journal of Chemical Education v. 64, n. 7, p. 561-567, 1987.
- 19 - PEARSON R. G. J. Am. Chem. soc. 1983, 85, 3533.
- 20 - PARR R. G., ; DONNELLY, R. A. LEVY, M., PALKE, W. E. J. J. Chem. Phys. v. 68, p. 3801, 1978.

- 21 - PARR, R. G., BARTOLOTTI, J. J. Am. Chem. Soc., v.105, p. 7512, 1982.
- 22 - PARR, R. G. , BARTOLOTTI, J. On the geometric mean principle for eletronegativity equalization. J. Am. Chem. Soc. v. 104, p.3801-3803,1982,
- 23 - PARR, R. G. and PEARSON, R. G. Absolute hardenss. Companion parameter to absolute eletronegatividade. Absolute hardenss. Companion parameter to absolute eletronegatividade. J. Am. Chem. soc. v.105, p. 7512-7516, 1983.
- 24 - PEARSON, R. G. Absolute eletronegativity and absolute hardness of Lewis acids and bases. J. Am. Chem. Soc. v. 107, p. 6801-6806, 1985.
- 25 - HINE, J.; MOOKERGGI, P. K. J. Org. Chem., V. 40, P.292, 1975.
- 26 - MARTELL, A. E. and MOTEKAITIS, R. J. Determination and Use of Stability constants. VCH Publishers, Inc 1988.
- 27 - MARTELL, A. E. , CALVIN, M. "Chemistry of metal chelate compounds"; Prentice-Hall: New York, 1952.
- 28 - CHABEREK,S., MARTELL, A. E. "Organic sequestering agents". John Wiley: New York, 1959.
- 29 - DWYER, F. P. and MELLOR, D. P. "Cehlating agents and metal chelates" Academic Press. 1964.
- 30 - ROSSOTIT, F. C. ; ROSSOTIT, H. "The Determination of Stability Constantes"; McGraw-Hill ; New York, p. 17, 1961.
- 31 - MATTIOLLI, M. P. Dal Ponte. Reatividade substitucional de complexos de RuedtaH<sub>2</sub>O com ligantes sulfurados. Tese de Doutorado em Ciências. submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo. USP.1988.
- 32- THORNELEY, R. N. F. , SYKES, A. G. Preparation and charaterization of Chromium (III) - ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) complex in which the EDTA is only partly coordinated and probably terdentade. J. Chem. Soc. A. p. 742, 1969.



- 33 - THORNELEY, R. N. F., SYKES, A. G., GANS, p. Kinetics studies on the interconversion of quadridentate and quinquedentate chromium (III) - EDTA (aquo) complexes and attempts to identify the sexidentate complex. J. Chem. Soc. A, p. 1494, 1971.
- 34 - HAMM, R. E. Complex ions of chromium. IV. The ethylenediaminetetraacetic acid complex with chromium III. J. Am. Chem. Soc. v. 75, p. 5670, 1953.
- 35 - DWYER, F. P., GARVAN, F. L. Rhodium complexes with ethylenediaminetetraacetic acid. J. Am. Chem. Soc., v. 82, p. 4823. 1960.
- 36 - WEAKLIEN, H. A., HOARD, J. L. The structure of ammonium and rubidium ethylenediaminetetraacetate cobaltate (III). J. Chem. Soc. v. 81, p. 549, 1959.
- 37 - HOARD, J. L., LIND, M., SILVERSTON, J. V. The stereochemistry of the ethylenediaminetetraacetatoaquoferrate (III) ion. J. Am. Chem. Soc., v. 83, p. 2770, 1961.
- 38 - ZECHMEISTER, A. Descalcificação farmacoterapêutica e efeitos colaterais do Na<sub>2</sub>EDTA, DTPA e a calcitonina. Associação Brasileira de Terapia Ortomolecular. São Paulo. Circular nº001/86. p. 1-6, 1986.
- 39 - PÓVOA FILHO, H. "Radicais livres e quelação". F. Médica. v. 91, p. 81-86, 1985.
- 40 - SÁ, C. Quelação uma falsa controversia. Associação Brasileira de Terapia Ortomolecular. São Paulo. Circular nº001/86. p. 19-29, 1986.
- 41 - CRANTTON, E. M. and FRACKELTON, J. P. - "free radical pathology in age associated diseases; treatment with EDTA chelation, nutrition and antioxidants". J. Holistic Medicine. v. 6, p. 6-37, 1948.
- 42 - MARTELL, A. E. Critical Stability Constants. Plenum Press, New York, v. 6. segundo suplemento p. 96, 1989.
- 43 - HARGITAI-TOTH, A. Empirical ion activity products for Fe(OH)<sub>3</sub> estimated from the interaction between <sup>59</sup>Fe(III)(<sup>14</sup>C)EDTA and soils. Colloids and Surfaces, v. 69, p. 99-104. 1992.

- 44 - CHENG, K.L. and LOTT, P.F. Anal. Chem. v. 28 p.462, 1956.
- 45 - FUJII, Sotoshi, NISHIGUCHI, Hiroaki Ohya and HIRITA, Noboru. Inorg. Chim. Acta, v.175, p. 27-30, 1970.
- 46 - MARTELL, A. E. and GUSTAFSON, R. Kinetics and mechanism of  $\mu$ -oxo dimer formation by ethylenediaminetetraacetatoiron(III), [FeEDTA]. J. Phys. Chem. v. 67, p. 576, 1963.
- 47- MATSUBARA, T. and CREUTZ, C. J. Am. Chem. Soc. v. 100, n. 19, p. 6255 - 6257, 1978.
- 48 - FORD, P., RUDD, F. P. GAUNDNER, R. and TAUBE, H. Synthesis and properties of pentaamine ruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles. J. Am. Chem. Soc., 90, 1189 (1968)
- 49- CLARKE, R. E. FORD, P. C. Benzonitrile and acetonitrile complexes of ruthenium ammines. Inorg. Chem., v. 9, p. 227, 1970.
- 50 - BAJAJ, H. C. and ELDIK, R. van. Kinetics and mechanism of the ligand substitution reaction of ethylenediaminetetraacetate complexes of ruthenium(III) in aqueous solution. Inorg. Chem. v. 27, p. 4052-4055, 1988.
- 51 - DIAMANTIS, Alex A. and DUBRAWSKI, Jules V. Preparation and structure of ethylenediaminetetraacetate complex of ruthenium (II) with dinitrogen, carbon monoxide, and other  $\pi$ -acceptor ligands. Inorg. Chem. v. 20, p. 1142-1150, 1981.
- 52 - STADLER, E. and TOMA, H. E. Basicity constants of Iron(II) and Ruthenium(II) complexes of 2,6-dimethylpirazine. Inorg. Chem. v. 24, n. 19, p.3085-3088, 1985.
- 53 - RAMACHANDRAIAH, G. Spectrophotometric, kinetics and electrochemical investigations of new monomeric hydrazinium adducts with ethylenediaminetetraacetatoruthenium(III) complexes: catalytic reduction of hydrazine to ammonia in aqueous solution. J. Am. Chem. Soc. v. 116, p. 6733-6738. 1994.
- 54 - RHODES, Matthew R., BARLEY, Mark H. and MEYER, Thomas. Electrochemical reduction of nitrite ion by edta complexes of iron(II) and ruthenium(II). Inorg. Chem. v. 30, p. 629, 635, 1991.

- 55 - BARIGELLETTI, F., JURIS, A. BALZANI, V. BELSER, P. and ZELEWSKY, A. von. Influence of the ligand structure on the electrochemical and spectroscopic properties of ruthenium(II)-polipiridene complexes. Inorg. Chem., v. 26, p. 4115-4119, 1987.
- 56 - TAUBE, H. and SHEPHERD, Rex E. Studies of substitution reaction of aquopentaammineruthenium(II). Inorg. Chem. v. 12, n. 6, p. 1392-1401, 1973.
- 57 - MATSUBARA, T. and CREUTZ, C. Properties and reactivities of pentadentate ethylenediaminetetraacetate complexes of ruthenium(III) and - ruthenium (II). Inorg. Chem., v. 18, n. 7, p. 1956-1966, 1979.
- 58 - ZHANG, S. and SHEPHERD R.E.  $\eta^2$  - 1,3 -dimethyluracil complexes of pentaammineruthenium(II) and pentaammineosmium(II). Inorg. Chem. Acta, v.163, p.237 - 243, 1989.
- 59 - ELLIOTT, M. G., ZANG, S. and SHEPHERD, R. E. Pentaammineruthenium(II), Pentaammineosmium(II), and (N-(Hidroxyethyl)ethylenediaminetriacetato)ruthenate (II) complexes of styrenes. Inorg. Chem. v. 28, p. 3036-3043, 1989.
- 60 - ZHANG, S., ELLIOTT, M. G., and SHEPHERD, R. E. Formation constants of  $\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})^-$  complexes of olefins and  $\eta^2$  -coordinated pyrimidines related to cytidine and uridine Inorg. Chem. Acta, v.191, p. 271 - 278, 1992.
- 61 - SHEPHERD, Rex E., Reconsidered mechanism in  $\text{Ru}^{(III)}(\text{HEDTA})$ -catalyzed epoxidation of stilbenes. Inorg. Chem. Acta v. 209, p.201-206, 1993.
- 62 - LEVY, N. M. Reações com transferência de elétrons: síntese, caracterização e eletroquímica de complexos de níquel(II) e ferro(II) piridil-imino-oxima. Tese de Mestrado em Ciências, submetida ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. 1988.
- 63 - SOUZA, T. Cristina R. Estudos de reatividade de complexos de Fe(II)/Fe(III) amino-imino-oxima. Tese de Mestrado em Ciências, submetida ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. 1991.

- 64 - TOMA, H. E. and TSURUMAKI, M. Oxidative dehydrogenation of the 2-aminomethylpyridine (EDTA) ruthenium (III) complex. J. Braz. Chem. Soc. v. 1, n. 1, p. 17-21, 1990.
- 65 - STADLER, C.C., MANGRISCH, A. S. and STADLER, E. Electrochemical and spectrophotometric study of equilibrium between  $[\text{Fe(II)EDTA}]^{2-}$  and the tridentate ligand diacetyl monooxim- $\beta$ -ethylimin in aqueous solution. J. Braz. Chem. Soc. v. 3, n. 3, p. 86 - 88, 1992.
- 66 - STADLER, C.C., MANGRISCH, A. S., SZPOGANICZ, B. and STADLER, E. An electrochemical, spectrophotometric and potentiometric study of the reactions of the complex  $[\text{Ru}^{(\text{III})(\text{II})}(\text{HEDTA})(\text{H}_2\text{O})]^{0/-}$  with the ligand diacetyl  $\beta$  piridyl(2)methylimin (DPMH). J. Braz. Chem. Soc. v. 5, n. 1, p. 92-94.1995
- 67 - STADLER, E. and TOMA, H. E. Inorg. Chim. Acta. v.119, p. 49-53, 1986.
- 68 - PISCZEK, L., IGNATOWICZ, A., and KIELBASA, J. Application of cyclic voltametry for stoichiometry determination of Ni(II), Co(II), and Cd(II) complex compounds with polyaminocarboxylic acids. Journal of Chemical Education. v. 65, n. 2, p. 171 - 173, 1988.
- 69 - BANEZ, J. G., GONZALES, I. and CARDENAS, M. A. The effect of complex formation upon the redox potentials of metallic ions. Journal of Chemical Education. v. 65, n.2, p.173 - 175, 1988.
- 70 - TOMA, H. E. and CREUTZ, C., Inorganic Chemistry, v. 16, n. 3, p.545-550 1977.
- 71 - GEIGER, D. K., PAVLAK, E. J. The determination of axial ligand binding constants for iron porphyrins by cyclic voltametry. Journal of Chemical Education. v. 68, n. 4, p. 337 - 340, 1991.
- 72 - GEIGER, David K. Axial ligand effects on the spin state and electrochemistry of iron porphyrins. J. Chem. Educ.v. 68, n. 4. p. 340 - 342. 1991.
- 73 - PEARSON, R. G., J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 - 3539 (1963).
- 74 - Nicholson R.S. ; Shain, I. Anal. Chem. 1964, 36,706.
- 75 - LONG, John R. and DRAGO, Russell S. The rigorous evaluation of spectrophotometric data to obtain an equilibrium constant. J. Chem. Educ. v. 59, n. 12, p. 1037 - 1039, 1982.

- 76 - KAHN, M. M. Taqui, HUSSAIN, Amjad, RAMACHANDRAIAH, G. and MOIZ, M. A. Equilibrium and Electrochemical studies on the complexes formed by the interection of  $K[Ru(EDTA-H)Cl \cdot 2H_2O]$  with oxygen and hydrogen peroxide. Inorg. Chem. v. 25, p. 3023 - 3050, 1986.
- 77 - KAHN, M. M. Taqui and RAMACHANDRAIAH, G. Dioxigen complexes of ruthenium(III) in aqueous solution. Inorg. Chem. v. 21, p. 2109 - 2111, 1982.

## ANEXOS

## Anexo 1

TABELA - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$V_{[\text{DPEH}]}$ ml	$[\text{DPEH}]$ $10^{-4} \text{ M}$	$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{EDTA}]$ $10^4 \text{ M}$	$[\text{Ru}^{\text{III}}][\text{L}]$ $10^7 \text{ M}^2$	$A_{514 \text{ nm}}$	$A_f - A_i$	$[\text{Ru}(\text{EDTA})] +$ $[\text{DPEH}] 10^4 \text{ M}$	$[\text{Ru}^{\text{III}}][\text{L}]$ $A_f - A_i$
0,000	0,000	4,000	-----	0,1466	1,3225	4,000	-----
0,100	2,342	3,948	0,932	0,1606	1,3085	6,326	7.12 e-8
0,200	4,665	3,968	1,851	0,1755	1,2936	8,633	1.43 e-7
0,300	6,970	3,953	2,755	0,2152	1,2539	10,930	2.19 e-7
0,400	9,257	3,937	3,644	0,2810	1,1881	13,464	3.07 e-7
0,500	11,525	3,921	4,518	0,3568	1,1123	15,446	4.06 e-7
0,600	13,726	3,906	5,435	0,4447	1,0244	19,031	5.30 e-7
0,700	16,010	3,891	6,229	0,5381	0,9310	19,901	6.69 e-7
0,800	18,226	3,876	7,064	0,6268	0,8423	22,102	8.39 e-7
0,900	20,425	3,861	7,886	0,7228	0,7463	24,286	1.09 e-6
1,000	22,08	3,846	8,695	0,7893	0,6798	26,454	1.10 e-6
1,100	24,773	3,831	9,490	1,0387	0,4304	28,604	2.19 e-6
1,200	26,922	3,816	10,273	1,1294	0,3397	30,738	3.02 e-6
1,300	29,055	3,802	11,046	1,2046	0,2645	32,857	4.17 e-6
1,400	31,171	3,787	11,804	1,2923	0,1768	34,958	6.67 e-6
1,500	33,272	3,773	12,553	1,3635	0,1056	37,045	1.18 e-5
1,600	35,357	3,759	13,290	1,3995	0,0696	39,116	1.90 e-5
1,700	37,426	3,745	14,016	1,4422	0,0269	41,171	5.21 e-5
1,800	39,479	3,731	14,293	1,4529	0,0162	43,210	9.09 e-5
1,900	41,517	3,717	15,431	1,4576	0,0155	45,234	1.34 e-4
2,000	43,541	3,703	16,126	1,4691			

## anexo 2

TABELA - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[Ru^{(II)}(EDTA)(H_2O)]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 M$   $t = 25,0 ^\circ C$ .

$V_{[DPMH]}$	$[DPMH]$ $10^{-4} M$	$[Ru^{(II)}EDTA]$ $10^4 M$	$[Ru^{(II)}][L]$ $10^9 M^2$	$A_{514 nm}$	$A_f - A_i$	$[Ru(EDTA)]$ + $[DPMH]$ $10^4 M$	$\frac{[Ru^{(II)}][L]}{A_f - A_i}$
0,000	----	1,66		0,076	0,694	1,66	-----
0,100	0,199	1,652	3,28	0,078	0,692	1,85	4,70 e-9
0,200	0,396	1,644	6,49	0,076	0,694	2,04	9,38 e-9
0,300	0,591	1,635	9,66	0,072	0,698	2,23	1,39 e-8
0,400	0,784	1,627	12,76	0,077	0,693	2,41	1,83 e-8
0,500	0,975	1,619	15,79	0,085	0,695	2,59	2,28 e-8
0,600	1,161	1,611	18,69	0,085	0,685	2,77	2,73 e-8
0,700	1,35	1,604	21,65	0,084	0,686	2,95	3,16 e-8
0,800	1,536	1,596	24,42	0,094	0,684	3,13	3,56 e-8
0,900	1,572	1,588	27,31	0,126	0,644	3,31	3,99 e-8
1,000	1,900	1,580	30,02	0,171	0,597	3,48	4,66 e-8
1,100							
1,200	2,26	1,566	35,39	0,311	0,459	3,83	5,93 e-8
1,300							
1,400	2,614	1,551	39,25	0,458	0,312	4,11	8,55 e-8
1,500							
1,600	2,96	1,537	44,10	0,576	0,194	4,45	1,41 e-7
1,700							
1,800	3,307	1,523	48,70	0,645	0,125	4,78	2,51 e-7
1,900							
2,000	3,63	1,509	53,00	0,770		5,09	4,24 e-7



## Anexo 3

TABELA - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPEH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$V_{[\text{DPEH}]}$	$[\text{DPEH}]$ $10^{-4} \text{ M}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}]$ $10^4 \text{ M}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{L}]$ $10^7 \text{ M}^2$	$A_{514 \text{ nm}}$	$A_f - A_i$	$[\text{Fe}^{\text{III}} + [\text{DPEH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{L}]_n}{A_f - A_i}$ $10^{-8}$
0,000	0,000	10,00		0,0	23,2	10,00	----
0,010	0,99	9,90		0,0	23,2	1,90	4,20
0,020	1,90	9,90		0,0	23,2	2,90	8,10
0,040	3,90	9,80		1,5	21,7	4,90	17,6
0,050	4,80	9,70		2,3	20,9	5,70	22,2
0,060	5,90	9,70		3,0	20,2	6,90	28,3
0,070	6,70	9,60		3,7	19,5	7,60	32,9
0,080	7,70	9,60		4,7	18,5	8,60	39,9
0,090	8,60	9,50		5,3	17,9	9,50	45,5
0,100	9,50	9,50		6,2	17,0	10,50	53,0
0,110	10,40	9,40		6,7	16,5	11,30	59,2
0,120	11,30	9,40		7,7	15,5	12,20	68,5
0,130	12,20	9,30		8,6	14,6	13,10	77,7
0,140	13,00	9,30		9,5	13,7	13,90	88,2
0,150	13,90	9,30		10,4	12,8	14,80	100,9
0,160	14,80	9,20		11,3	11,9	15,00	114,4
0,170	15,60	9,20		12,5	10,7	16,50	134,1
0,200	18,20	9,00		15,0	8,20	19,10	199,7
0,240	21,40	8,90		18,2	5,00	22,30	380,9
0,300	26,00	8,90		21,8	1,40	26,80	1652,8
0,330	28,00	8,50		23,2	0,00	28,80	

volume da solução de FeEDTA = 2,0 ml

$[\text{FeEDTA}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

## Anexo 4

TABELA - Titulação espectrofotométrica do complexo  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante DPMH, em pH 5,60, tampão acetato,  $I = 0,1 \text{ M}$   $t = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$V_{[\text{DPMH}]}$	$[\text{DPMH}]$ $10^{-3} \text{ M}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}\text{EDTA}]$ $10^4 \text{ M}$	$[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{L}]$ $10^7 \text{ M}^2$	$A_{514 \text{ nm}}$	$A_f - A_i$	$[\text{Fe}^{\text{III}} + [\text{DPMH}]$ $10^4 \text{ M}$	$\frac{[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{L}]_n}{A_f - A_i}$ $10^{-9}$
0,000	0,00	10,00		0,0	23,0	1,00	---
0,010	0,79	9,96		0,3	22,7	8,89	3,0
0,020	1,58	9,92		0,8	22,2	16,80	7,0
0,030	2,37	9,88		1,5	21,5	24,68	10,0
0,040	3,15	9,84		1,7	21,3	32,50	14,0
0,050	3,92	9,80		3,5	19,5	40,20	19,0
0,060	4,68	9,76		4,9	18,1	47,70	25,0
0,070	5,44	9,72		6,3	16,7	55,40	31,0
0,080	6,20	9,68		7,6	15,4	63,00	38,0
0,090	6,94	9,65		8,8	14,2	70,40	47,0
0,100	7,69	9,61		11,5	11,5	77,80	64,0
0,110	8,43	8,43		12,6	10,4	85,20	77,0
0,120	9,16	9,16		13,8	9,2	92,50	94,0
0,130	9,88	9,88		14,8	8,8	99,70	106,0
0,140	10,60	10,60		17,0	6,0	106,90	167,0
0,150	11,30	11,30		17,0	6,0	113,90	177,0
0,170	12,70	12,70		21,0	2,0	127,90	594,0
0,190	14,10	14,10		21,8	1,2	141,90	1091,0
0,200	14,80	14,80		23,0		148,90	---
0,220							
0,300							

VOLUME DA solução FeEDTA = 2,5 ml  
 $[\text{FeEDTA}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

## Anexo 5

Program BEST vers.10/10/91

Titulacao potenciometrica dpmh0 24/11/93  
 DATE AND TIME 06-21-1995 14:25  
 INITIAL VOLUME 50.00000  
 NORMALITY OF BASE .09880  
 MILLIMOLES ACID .00000  
 NUMBER DATA POINTS 68  
 PH CORR. INCLUDED .000

## COMPONENTS:

1 dpmh	.10280	MILLIMOLES
2 H	.56769	MILLIMOLES

## SPECIES:

LOG BETA			
1	.0000	1 dpmh	0 H
2	9.4248	1 dpmh	1 H
3	18.0508	1 dpmh	2 H
4	19.8234	1 dpmh	3 H
5	.0000	0 dpmh	1 H
6	-13.7800	0 dpmh	-1 H

SIGMA PH FIT= .009645

## DIFFERENCE TABLE: DIFF=LOGBETA(I) - LOGBETA(I-1)

I	DIFF	ERROR
1	.0000	.0000
2	9.4248	.0000
3	8.6260	.0000
4	1.7726	.0000
5	-19.8234	.0000
6	-13.7800	.0000

	VB	A	PH	PHCALC	DIFF
1	.000	.000	2.168	2.177	-.009
2	.100	.096	2.184	2.190	-.006
3	.200	.192	2.196	2.203	-.007
4	.300	.288	2.211	2.217	-.006
5	.400	.384	2.225	2.231	-.006
6	.500	.481	2.240	2.246	-.006
7	.600	.577	2.255	2.261	-.006
8	.700	.673	2.271	2.276	-.005
9	.800	.769	2.289	2.292	-.003
10	.900	.865	2.306	2.309	-.003
11	1.000	.961	2.325	2.326	-.001
12	1.100	1.057	2.344	2.344	.000
13	1.200	1.153	2.363	2.362	.001
14	1.300	1.249	2.382	2.381	.001
15	1.400	1.345	2.404	2.401	.003
16	1.500	1.442	2.424	2.422	.002
17	1.600	1.538	2.448	2.443	.005
18	1.700	1.634	2.472	2.466	.006
19	1.800	1.730	2.496	2.490	.006
20	1.900	1.826	2.522	2.515	.007
21	2.000	1.922	2.551	2.541	.010
22	2.100	2.018	2.581	2.569	.012
23	2.200	2.114	2.611	2.599	.012
24	2.300	2.210	2.646	2.631	.015
25	2.400	2.307	2.682	2.665	.017
26	2.500	2.403	2.722	2.702	.020
27	2.600	2.499	2.762	2.742	.020
28	2.700	2.595	2.811	2.786	.025
29	2.800	2.691	2.865	2.835	.030
30	2.900	2.787	2.931	2.889	.042
31	3.000	2.883	2.996	2.951	.045
32	3.100	2.979	3.077	3.023	.054
33	3.200	3.075	3.176	3.109	.067
34	3.300	3.171	3.309	3.215	.094
35	3.400	3.268	3.491	3.356	.135
36	3.500	3.364	3.791	3.563	.228
37	3.600	3.460	5.715	3.969	1.746
38	3.700	3.556	7.464	7.164	.300
39	3.800	3.652	7.838	7.778	.060
40	3.900	3.748	8.068	8.049	.019
41	4.000	3.844	8.238	8.236	.002
42	4.100	3.940	8.379	8.383	-.004
43	4.200	4.036	8.497	8.509	-.012
44	4.300	4.133	8.610	8.622	-.012
45	4.400	4.229	8.716	8.726	-.010
46	4.500	4.325	8.821	8.824	-.003
47	4.600	4.421	8.915	8.919	-.004
48	4.700	4.517	9.010	9.012	-.002
49	4.800	4.613	9.108	9.104	.004
50	4.900	4.709	9.202	9.196	.006
51	5.000	4.805	9.300	9.291	.009
52	5.100	4.901	9.397	9.389	.008
53	5.200	4.997	9.501	9.492	.009
54	5.300	5.094	9.613	9.602	.011
55	5.400	5.190	9.732	9.721	.011
56	5.500	5.286	9.852	9.852	.000
57	5.600	5.382	9.993	9.994	-.001
58	5.700	5.478	10.133	10.144	-.011
59	5.800	5.574	10.270	10.292	-.022
60	5.900	5.670	10.404	10.427	-.023
61	6.000	5.766	10.525	10.544	-.019
62	6.100	5.862	10.633	10.643	-.010
63	6.200	5.959	10.717	10.728	-.011
64	6.300	6.055	10.791	10.800	-.009
65	6.400	6.151	10.855	10.863	-.008
66	6.500	6.247	10.914	10.919	-.005
67	6.600	6.343	10.964	10.968	-.004
68	6.700	6.439	11.012	11.013	-.001

SIGMA PH FIT= .009645

## Anexo 6

Program BEST vers.10/10/91

Titulacao potenciométrica FeDPMH(1:1) 7/1/94

DATE AND TIME	05-22-1994	22:27
INITIAL VOLUME		54.00000
NORMALITY OF BASE		.09880
MILLIMOLAS ACID		.00000
NUMBER DATA POINTS		67
PH CORR. INCLUDED		.000

## COMPONENTS:

1 dpmh	.10780	MILLIMOLAS
2 Fe	.10200	MILLIMOLAS
3 H	.57703	MILLIMOLAS

## SPECIES:

## LOG BETA

I	LOG BETA	1 dpmh	0 Fe	0 H
1	-.1068	1 dpmh	0 Fe	0 H
2	9.4540	1 dpmh	0 Fe	1 H
3	17.9770	1 dpmh	0 Fe	2 H
4	19.4500	1 dpmh	0 Fe	3 H
5	.0000	0 dpmh	1 Fe	0 H
6	4.1192	1 dpmh	1 Fe	0 H
7	10.9321	1 dpmh	1 Fe	1 H
8	23.1082	2 dpmh	1 Fe	0 H
9	30.6480	2 dpmh	1 Fe	1 H
10	37.3256	2 dpmh	1 Fe	2 H
11	11.4943	2 dpmh	1 Fe	-1 H
12	6.4607	2 dpmh	1 Fe	-2 H
13	-9.7000	0 dpmh	1 Fe	-1 H
14	-20.8000	0 dpmh	1 Fe	-2 H
15	-31.0000	0 dpmh	1 Fe	-3 H
16	-45.5000	0 dpmh	1 Fe	-4 H
17	.0000	0 dpmh	0 Fe	1 H
18	-13.7800	0 dpmh	0 Fe	-1 H

SIGMA PH FIT= .009358

## DIFFERENCE TABLE: DIFF=LOGBETA(I)-LOGBETA(I-1)

I	DIFF	ERROR
1	-.1068	.0000
2	9.5608	.0000
3	8.5230	.0000
4	1.4730	.0000
5	-19.4500	.0000
6	4.1192	.0000
7	6.8129	.0000
8	12.1760	.0000
9	7.5398	.0000
10	6.6776	.0000
11	-25.8313	.0000
12	-5.0335	.0000
13	-16.1607	.0000
14	-11.1000	.0000
15	-10.2000	.0000
16	-14.5000	.0000
17	45.5000	.0000
18	-13.7800	.0000

	VR	A	PH	PHCALC	DIFF
1	.000	.000	2.147	2.129	.018
2	.100	.092	2.151	2.139	.012
3	.200	.183	2.152	2.150	.002
4	.300	.275	2.153	2.161	-.008
5	.400	.367	2.160	2.172	-.012
6	.500	.458	2.161	2.183	-.022
7	.600	.550	2.172	2.194	-.022
8	.700	.642	2.183	2.206	-.023
9	.800	.733	2.195	2.218	-.023
10	.900	.825	2.206	2.230	-.024
11	1.000	.917	2.220	2.242	-.022
12	1.100	1.008	2.232	2.255	-.023
13	1.200	1.100	2.245	2.268	-.023
14	1.300	1.191	2.258	2.282	-.024
15	1.400	1.283	2.272	2.296	-.024
16	1.500	1.375	2.288	2.310	-.022
17	1.600	1.466	2.302	2.324	-.022
18	1.700	1.558	2.316	2.340	-.024
19	1.800	1.650	2.336	2.355	-.019
20	1.900	1.741	2.348	2.371	-.023
21	2.000	1.833	2.364	2.388	-.024
22	2.100	1.925	2.381	2.405	-.024
23	2.200	2.016	2.398	2.423	-.025
24	2.300	2.108	2.420	2.441	-.021
25	2.400	2.200	2.439	2.460	-.021
26	2.500	2.291	2.459	2.480	-.021
27	2.600	2.383	2.480	2.501	-.021
28	2.700	2.475	2.503	2.523	-.020
29	2.800	2.566	2.526	2.546	-.020
30	2.900	2.658	2.550	2.570	-.020
31	3.000	2.750	2.575	2.595	-.020
32	3.100	2.841	2.602	2.622	-.020
33	3.200	2.933	2.630	2.650	-.020
34	3.300	3.024	2.661	2.680	-.019
35	3.400	3.116	2.693	2.713	-.020
36	3.500	3.208	2.728	2.747	-.019
37	3.600	3.299	2.767	2.785	-.018
38	3.700	3.391	2.805	2.825	-.020
39	3.800	3.483	2.850	2.870	-.020
40	3.900	3.574	2.900	2.920	-.020
41	4.000	3.666	2.959	2.975	-.016
42	4.100	3.758	3.023	3.039	-.016
43	4.200	3.849	3.093	3.113	-.020
44	4.300	3.941	3.176	3.201	-.025
45	4.400	4.033	3.288	3.312	-.024
46	4.500	4.124	3.422	3.450	-.037
47	4.600	4.216	3.623	3.682	-.059
48	4.700	4.308	3.934	4.153	-.219
49	4.800	4.399	4.932	5.689	-.757
50	4.900	4.491	5.960	6.214	-.254
51	5.000	4.583	6.454	6.505	-.051
52	5.100	4.674	6.761	6.730	.031
53	5.200	4.766	7.009	6.928	.081
54	5.300	4.858	7.204	7.113	.091
55	5.400	4.949	7.371	7.295	.076
56	5.500	5.041	7.531	7.475	.056
57	5.600	5.132	7.662	7.648	.014
58	5.700	5.224	7.783	7.800	-.017
59	5.800	5.316	7.887	7.923	-.036
60	5.900	5.407	7.985	8.023	-.038
61	6.000	5.499	8.074	8.106	-.032
62	6.100	5.591	8.160	8.179	-.019
63	6.200	5.682	8.241	8.246	-.005
64	6.300	5.774	8.317	8.310	.007
65	6.400	5.866	8.392	8.373	.019
66	6.500	5.957	8.463	8.440	.023
67	6.600	6.049	8.516	8.511	.005

SIGMA PH FIT= 009358

## Anexo 7

Program BEST vers.10/10/91

Titulac~ao potenciometrica RuEDTA 1/12/93.  
 DATE AND TIME 06-21-1995 15:10  
 INITIAL VOLUME 50.00000  
 NORMALITY OF BASE .09880  
 MILLIMOLES ACID .00000  
 NUMBER DATA POINTS 81  
 PH CORR. INCLUDED .000

## COMPONENTS:

1 dpmh	.19565	MILLIMOLES
2 edta	.10224	MILLIMOLES
3 Ru	.10218	MILLIMOLES
4 H	.89315	MILLIMOLES

## SPECIES:

LOG BETA					
1	.0000	1 dpmh	0 edta	0 Ru	0 H
2	9.4540	1 dpmh	0 edta	0 Ru	1 H
3	17.9770	1 dpmh	0 edta	0 Ru	2 H
4	19.4500	1 dpmh	0 edta	0 Ru	3 H
5	.0000	0 dpmh	1 edta	0 Ru	0 H
6	10.1700	0 dpmh	1 edta	0 Ru	1 H
7	16.2800	0 dpmh	1 edta	0 Ru	2 H
8	18.9600	0 dpmh	1 edta	0 Ru	3 H
9	20.9100	0 dpmh	1 edta	0 Ru	4 H
10	22.4000	0 dpmh	1 edta	0 Ru	5 H
11	.0000	0 dpmh	0 edta	1 Ru	0 H
12	13.8000	0 dpmh	1 edta	1 Ru	0 H
13	15.8367	0 dpmh	1 edta	1 Ru	1 H
14	12.7704	0 dpmh	1 edta	1 Ru	-1 H
15	32.5102	1 dpmh	1 edta	1 Ru	0 H
16	7.5306	1 dpmh	1 edta	1 Ru	-1 H
17	22.6273	2 dpmh	0 edta	1 Ru	0 H
18	37.4413	2 dpmh	0 edta	1 Ru	1 H
19	41.6708	2 dpmh	0 edta	1 Ru	2 H
20	22.3231	2 dpmh	0 edta	1 Ru	-1 H
21	-8.6422	0 dpmh	0 edta	1 Ru	-1 H
22	-10.7465	0 dpmh	0 edta	1 Ru	-2 H
23	.0000	0 dpmh	0 edta	0 Ru	1 H
24	-13.7800	0 dpmh	0 edta	0 Ru	-1 H

SIGMA PH FIT= .017082

## DIFFERENCE TABLE: DIFF=LOGBETA(I) - LOGBETA(I-1)

I	DIFF	ERROR			
1	.0000	.0000			
2	9.4540	.0000			
3	8.5230	.0000	14	-3.0663	.0000
4	1.4730	.0000	15	19.7398	.0000
5	-19.4500	.0000	16	-24.9795	.0000
6	10.1700	.0000	17	15.0967	.0000
7	6.1100	.0000	18	14.8140	.0000
8	2.6800	.0000	19	4.2295	.0000
9	1.9500	.0000	20	-19.3477	.0000
10	1.4900	.0000	21	-30.9654	.0000
11	-22.4000	.0000	22	-2.1042	.0000
12	13.8000	.0000	23	10.7465	.0000
13	2.0367	.0000	24	-13.7800	.0000

	VB	A	PH	PHCALC	DIFF
1	.000	.000	2.146	2.139	.007
2	.100	.050	2.160	2.150	.010
3	.200	.101	2.162	2.160	.002
4	.300	.151	2.172	2.171	.001
5	.400	.202	2.180	2.182	-.002
6	.500	.252	2.190	2.193	-.003
7	.600	.303	2.201	2.204	-.003
8	.700	.353	2.212	2.215	-.003
9	.800	.404	2.223	2.227	-.004
10	.900	.454	2.235	2.238	-.003
11	1.000	.505	2.247	2.250	-.003
12	1.100	.555	2.260	2.262	-.002
13	1.200	.606	2.272	2.275	-.003
14	1.300	.656	2.285	2.288	-.003
15	1.400	.707	2.298	2.300	-.002
16	1.500	.757	2.312	2.314	-.002
17	1.600	.808	2.325	2.327	-.002
18	1.700	.858	2.339	2.341	-.002
19	1.800	.909	2.352	2.355	-.003
20	1.900	.959	2.368	2.369	-.001
21	2.000	1.010	2.382	2.384	-.002
22	2.100	1.060	2.398	2.400	-.002
23	2.200	1.111	2.413	2.415	-.002
24	2.300	1.161	2.428	2.431	-.003
25	2.400	1.212	2.444	2.448	-.004
26	2.500	1.262	2.460	2.465	-.005
27	2.600	1.313	2.479	2.483	-.004
28	2.700	1.363	2.497	2.501	-.004
29	2.800	1.414	2.516	2.520	-.004
30	2.900	1.464	2.536	2.539	-.003
31	3.000	1.515	2.556	2.559	-.003
32	3.100	1.565	2.576	2.580	-.004
33	3.200	1.616	2.599	2.601	-.002
34	3.300	1.666	2.621	2.624	-.003
35	3.400	1.717	2.644	2.647	-.003
36	3.500	1.767	2.668	2.671	-.003
37	3.600	1.818	2.692	2.696	-.004
38	3.700	1.868	2.717	2.721	-.004
39	3.800	1.919	2.744	2.748	-.004
40	3.900	1.969	2.770	2.776	-.006
41	4.000	2.020	2.797	2.805	-.008
42	4.100	2.070	2.824	2.835	-.011
43	4.200	2.121	2.855	2.867	-.012
44	4.300	2.171	2.887	2.899	-.012
45	4.400	2.222	2.921	2.933	-.012
46	4.500	2.272	2.958	2.969	-.011
47	4.700	2.373	3.034	3.045	-.011
48	4.900	2.474	3.166	3.127	.039
49	5.000	2.525	3.159	3.170	-.011
50	5.100	2.575	3.207	3.215	-.008
51	5.200	2.626	3.258	3.262	-.004
52	5.300	2.676	3.309	3.311	-.002
53	5.400	2.727	3.358	3.361	-.003
54	5.500	2.777	3.412	3.413	-.001
55	5.600	2.828	3.468	3.466	.002
56	5.700	2.878	3.525	3.522	.003
57	5.800	2.929	3.591	3.579	.012
58	5.900	2.979	3.656	3.639	.017



59	6.000	3.030	3.711	3.701	.010
60	6.100	3.080	3.790	3.767	.023
61	6.200	3.131	3.778	3.837	-.059
62	6.300	3.181	3.957	3.911	.046
63	6.400	3.232	4.060	3.992	.068
64	6.500	3.282	4.177	4.081	.096
65	6.600	3.333	4.304	4.183	.121
66	6.700	3.383	4.430	4.303	.127
67	7.000	3.535	6.548	4.981	1.567
68	7.100	3.585	7.338	5.720	1.618
69	7.200	3.636	7.622	7.211	.411
70	7.300	3.686	7.836	7.606	.230
71	7.400	3.737	7.996	7.824	.172
72	7.500	3.787	8.124	7.987	.137
73	7.600	3.838	8.227	8.123	.104
74	7.700	3.888	8.319	8.242	.077
75	7.800	3.939	8.804	8.352	.452
76	7.900	3.989	8.480	8.455	.025
77	8.000	4.040	8.545	8.555	-.010
78	8.100	4.090	8.608	8.654	-.046
79	8.200	4.141	8.674	8.752	-.078
80	8.300	4.191	8.741	8.853	-.112
81	8.400	4.242	8.802	8.956	-.154

SIGMA PH FIT= .017083