

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

ESTUDO DA REAÇÃO DA METILCOBALAMINA COM
O MERCÚRIO (II) E ESPÉCIES COMPLEXADAS.

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

BRUNO SZPOGANICZ

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
NOVEMBRO - 1979

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"
ESPECIALIZAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FI
NAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

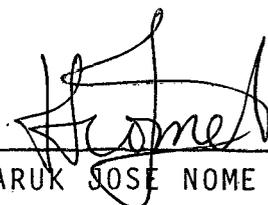


PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.
ORIENTADOR



PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.
COORDENADOR

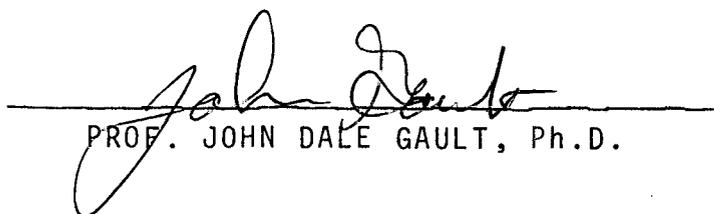
BANCA EXAMINADORA:



PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.



PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.



PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.

À minha esposa Virtés
e à minha filha Rafaela.

O meu especial agradecimento ao Professor Faruk José Nome Aguilera, pela gentileza e dedicação com que orientou este trabalho.

Estendo os meus agradecimentos aos Profesores Lavinel G. Ionescu e John Dale Gault, e aos meus colegas do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, pela colaboração e estímulo que sempre me dispensaram.

Agradeço também à Universidade Federal de Santa Catarina e a CAPES/CNPq, pelo suporte dado neste trabalho.

ÍNDICE GERAL

PÁG.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Ocorrência do mercúrio	1
1.2 - O equilíbrio das formas "coordenada" e "não coordenada" da metilcobalamina	2
1.3 - Reação da metilcobalamina com o paládio(II)	5
1.4 - Complexos do mercúrio(II) com diversos ligandos monovalentes	9
1.5 - Deslocamento bimolecular de grupos metálicos por outros eletrofílicos metálicos	10
1.6 - Carácter iônico das ligações Hg-Cl e Hg-Br.	15
1.7 - Objetivo do trabalho	18

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos	19
2.2 - Materiais	19
2.3 - Métodos	21

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Reação da metilcobalamina com o mercúrio(II) em presença de cloreto	26
3.2 - Esquema de complexação do mercúrio(II)	35
3.3 - Efeito dos ânions na velocidade da reação da metilcobalamina com o mercúrio(II)	43

3.4 - Efeito do pH na velocidade da reação da metilcobalamina com o mercúrio(II)	45
3.5 - Reação da metilcobalamina com o mercúrio(II) em presença de brometo	57
3.6 - Conclusão geral	70
BIBLIOGRAFIA	72
APÊNDICE 1 - Programa de computação para o cálculo da concentração de mercúrio(II) livre e a porcentagem das espécies combinadas.	76

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Mudança espectral típica durante a reação inicial de complexação	7
FIG. 2 - Deslocamento do cátion pentacarbonilmanganes dos íons 3 e 4-piridiniometilpentacarbonilmanganes	11
FIG. 3 - Variação da constante de segunda ordem observada e calculada para o desaparecimento do íon 3-piridiniometilpentacarbonilmanganes	14
FIG. 4 - Gráfico da porcentagem de carácter iônico versus diferenças de eletronegatividades	17
FIG. 5 - Espectros UV-VIS da metilcobalamina e da aquocobalamina	22
FIG. 6 - Gráfico $\log(A_{\infty} - A_t)$ vs. tempo para a reação da metilcobalamina com mercúrio (II) em pH = 1,0	24
FIG. 7 - Gráfico $\log(A_{\infty} - A_t)$ vs. tempo para a reação da metilcobalamina com mercúrio(II) em pH = 4,0	25
FIG. 8 - Gráfico $\log k_2$ vs. $[Cl^-]$	34
FIG. 9 - Fluxograma para o cálculo da concentração de mercúrio(II) livre e a porcentagem das espécies combinadas	39

- FIG. 10 - Gráfico da porcentagem das espécies de mercúrio(II) vs. $\log Cl^-_{livre}$ 44
- FIG. 11 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $10 \times 10^{-3} M$. 51
- FIG. 12 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $5,0 \times 10^{-3} M$ 52
- FIG. 13 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $3,0 \times 10^{-3} M$ 53
- FIG. 14 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $2,2 \times 10^{-3} M$ 54
- FIG. 15 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $2,0 \times 10^{-3} M$ 55
- FIG. 16 - Gráfico $\log k_2$ vs. $[Br^-]$, para valor de pH igual a 3,0 60
- FIG. 17 - Gráfico da porcentagem das espécies de mercúrio(II) vs. $\log Br^-_{livre}$ 65

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>PÁG.</u>
TABELA 1 - Cinética da reação do íon X-piridiniometilpentacarbonilmanganês com espécies de mercúrio(II)	13
TABELA 2 - Cinética da reação do íon X-piridiniometilpentacarbonilmanganês com espécies de tálio(III)	16
TABELA 3 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 1,0	27
TABELA 4 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 2,0	28
TABELA 5 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 2,4	29
TABELA 6 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 3,0	30
TABELA 7 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 4,0	31
TABELA 8 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 5,0	32

TABELA 9	- Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) a pH = 6,3	33
TABELA 10	- Determinação da concentração de cloreto livre e a porcentagem das espécies de mercúrio(II)	40
TABELA 11	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem observada independente da fração molar da metilcobalamina	56
TABELA 12	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem independente da fração molar da metilcobalamina	57
TABELA 13	- Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com mercúrio(II) em função da concentração de brometo a pH = 3,0	59
TABELA 14	- Determinação da concentração de brometo livre e a porcentagem das espécies de mercúrio(II)	62
TABELA 15	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem observada, em função da concentração de brometo	66
TABELA 16	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem, em função da concentração de brometo	68

R E S U M O

As reações da metilcobalamina com espécies de mercúrio(II) foram estudadas, e os produtos da reação são : CH_3Hg^+ e B_{12a} .

A dependência da velocidade da reação para a concentração do ânion a um mesmo valor de pH, mantidas constantes as concentrações de mercúrio e de metilcobalamina, é uma função direta das constantes de equilíbrio para a complexação do mercúrio. A reatividade das espécies de mercúrio (II) está na ordem $\text{Hg}^{+2} > \text{HgX}^+ > \text{HgX}_2$, sendo que as reatividades das espécies HgX_3^- e HgX_4^{2-} são desprezíveis. Os valores das constantes de segunda ordem para as diferentes espécies foram $k_{2\text{Hg}^{+2}} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$; $k_{2\text{HgCl}^+} = 1,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$; $k_{2\text{HgCl}_2} = 2,66 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$; $k_{2\text{HgBr}^+} = 2,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$ e $k_{2\text{HgBr}_2} = 1,1 \text{ M}^{-1} \text{ seg}^{-1}$. Comparando as reações da metilcobalamina com o mercúrio(II) em presença de cloreto e de brometo, as espécies complexadas com cloreto são mais eletrofílicas do que complexadas com brometo.

O estudo da velocidade da reação em função do pH, mantidas constantes as concentrações de cloreto, mercúrio e metilcobalamina, mostra que a metilcobalamina com o benzimidazol coordenado na quinta posição é muito mais reativa que na forma protonada, na qual uma molécula de água está fracamente ligada na quinta posição de coordenação.

A B S T R A C T

The reactions of methylcobalamin with mercury(II) and various mercury(II) complexes of chloride and bromide were studied.

The dependence of the reaction rate on the concentration the anion (at the same concentration of mercury and methylcobalamin) is a direct function of the equilibrium constants for the complexation of mercury (II). The reactivity of the mercury (II) species is in the order $\text{Hg}^{2+} > \text{HgX}^+ > \text{HgX}_2$. For HgX_3^- and HgX_4^{2-} the reactivity is negligible. The experimental values for the second order rate constants for the various species were $k_{2\text{Hg}^{2+}} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $k_{2\text{HgCl}^+} = 1,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $k_{2\text{HgCl}_2} = 2,66 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$; $k_{2\text{HgBr}^+} = 2,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ e $k_{2\text{HgBr}_2} = 1,1 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. By comparison of the reactions of methylcobalamin with mercury(II) in the presence of chloride and bromide ions, one can conclude that the chloride complex is more electrophilic than the bromide complex.

The study of the rate of the reaction, at constant chloride, mercury and methylcobalamin concentrations and at varying pH indicates that the methylcobalamin species with the benzimidazole coordinated in the fifth position is much more reactive than in its protonated form, when a water molecule is weakly bound to the fifth coordination site.

C A P Í T U L O I

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Ocorrência do mercúrio

O consumo anual de mercúrio em todo o mundo é estimado em 9.200 toneladas, dos quais 10% são usados na agricultura. Na terra ocorrem concentrações de mercúrio de aproximadamente 0,05 mg/kg; sendo de 2 mg/kg próximo de depósitos de metais pesados e 1 - 10 mg/kg em áreas com minério de mercúrio. Várias espécies de plantas têm a capacidade de acumular diferentes resíduos de mercúrio em diversas concentrações.¹

Na Escandinávia, investigando o mercúrio na água e em animais, praticamente 100% do mercúrio residual era composto de metilmercúrio, que é um agente letal e teratogênico. Na verdade, certas bactérias anaeróbias assimilam o mercúrio, transformando-o no metilmercúrio que é solúvel na água e assim pode transitar na cadeia alimentar que vai do fitoplâncton ao peixe e deste ao homem. Na água, o mercúrio representa um problema, devido a possível transformação de todos os derivados para o metilmercúrio que se encontra ligado a proteínas. E por causa da longuíssima vida-média biológica dos complexos de metilmercúrio-proteínas de cadeias mais longas, em que alguns peixes podem chegar a ser na or

dem de 500 a 1.000 dias.¹

A tragédia de Minamata, um vilarejo ao Sul do Japão, revelou o perigo do mercúrio. As águas da baía foram contaminadas durante 15 anos por resíduos de mercúrio de 5 - 20 ppm. Uma fábrica de acetaldeído e cloreto de vinila acelerava seus processos com o uso de sulfato de mercúrio e cloreto de mercúrio. Como produto lateral formaram-se 5% de metilmercúrio, que era despejado na baía, cujas águas se renovam muito lentamente. O mercúrio deixara 43 mortos de danos no sistema nervoso central, e 523 doentes (de paralisia, surdez, cegueira, perda do controle da fala e dos movimentos e danos diversos, sobretudo aos rins, fígado, intestino e sistema nervoso).¹

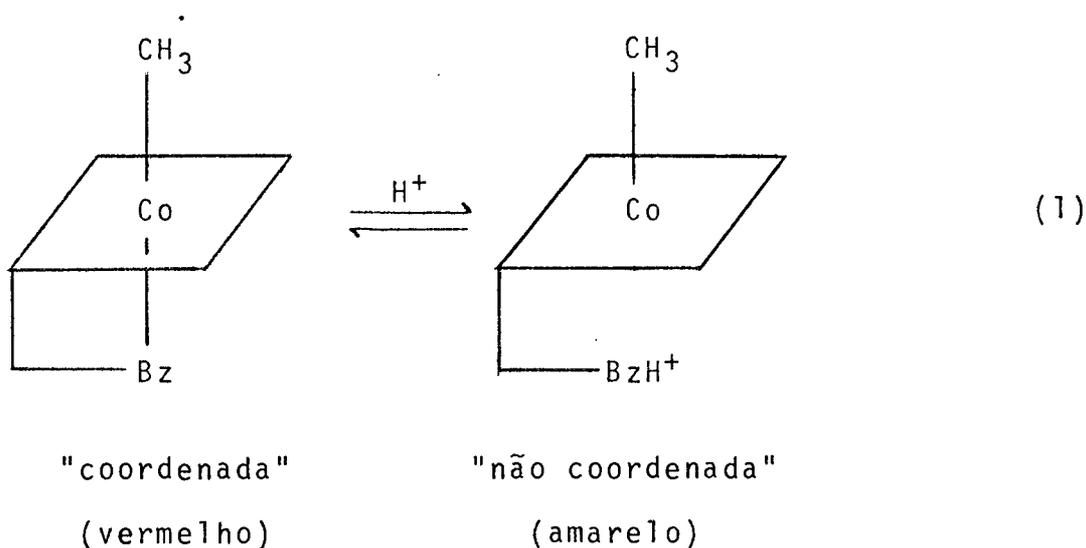
Apesar disso, indústrias espalhadas pelo mundo ainda descarregam notáveis quantidades de mercúrio nos oceanos. A descarga não chega a produzir tragédias como a de Minamata, mas a ameaça persiste, pois o mercúrio é danoso a partir de 0,5 partes por milhão.

1.2 - O equilíbrio das formas "coordenada" e "não coordenada" da metilcobalamina.

A química da transferência de grupos alquilas de aquilcobalaminas para íons de metais pesados, tem sido estudada com detalhes pelo uso da técnica de ultravioleta-visível.

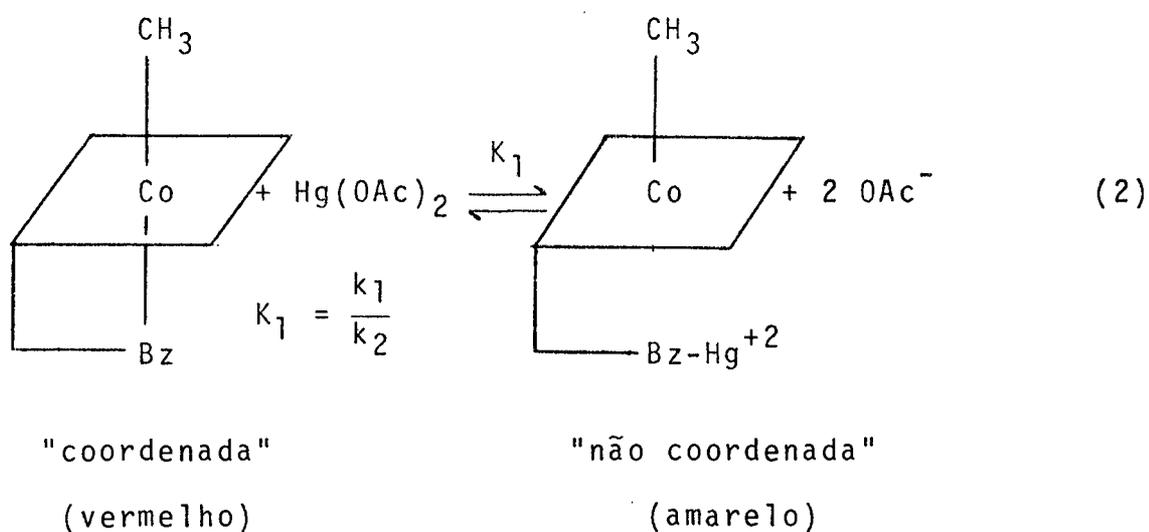
A metilcobalamina ou CH_3B_{12} , apresenta-se em equi

líbrio das formas "coordenada" e "não coordenada". Na primeira, o 5,6-dimetilbenzimidazol apresenta-se ligado ao cobalto e, na segunda forma, o 5,6-dimetilbenzimidazol cede lugar para uma molécula de água que fica fracamente ligada.

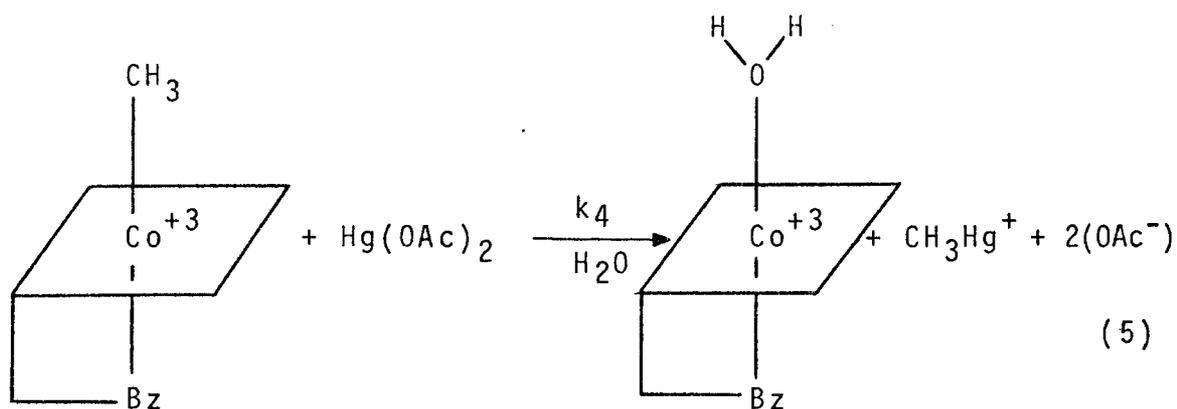
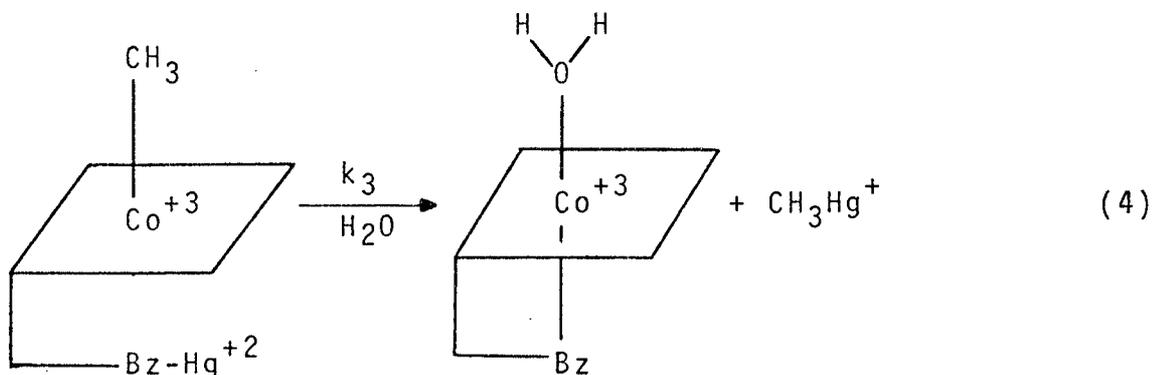
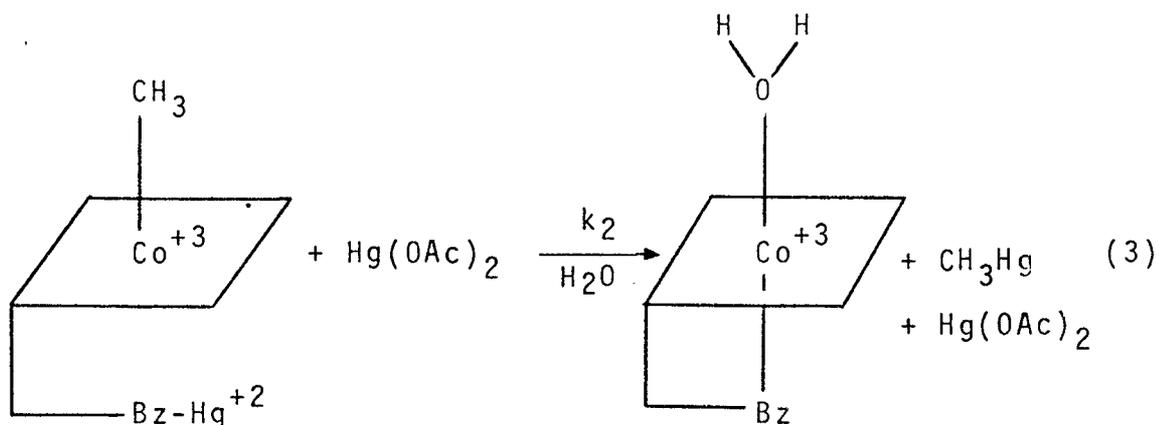


onde: Bz = 5,6-dimetilbenzimidazol.

De Simone e colaboradores,² afirmam que o equilíbrio existente entre as formas "coordenada" e "não coordenada" da metilcobalamina depende da adição de diacetato de mercúrio (2), onde o intermediário formado, sofre um deslo



camento eletrofílico do CH_3^- por mecanismos (3), (4) e (5).



A reação (5) envolve a metilcobalamina não complexada. As reações (4) e (5) não podem ser separadas cineticamente, porque ambas envolvem somente uma espécie de mercúrio.

rio. Na reação (5), k_4 é identificado com k_3k_1 na reação (4).

Schrauzer e colaboradores,³ afirmam que a influência do componente base axial é indicada pelo fato de que a metilcobalamina é dealquilada 10^4 vezes mais rápido do que a metilcobinamida e metilcobaloxima.³ As velocidades de reação para as alquilcobalaminas mais altas não diferem significativamente dos derivados cobinamida e cobaloxima. Entretanto, o efeito trans na metilcobalamina é real e provavelmente devido a forte ligação do 5,6-dimetilbenzimidazol ao cobalto. Isto aumenta a densidade eletrônica do metal e torna o grupo metil mais susceptível ao ataque eletrofílico.

Pelo contrário, Victor C. W. Chu e Dieter W. Gruenwedel,⁴ afirmam que a habilidade do grupo 5,6-dimetilbenzimidazol em labilizar o grupo metil na posição trans não é tão severamente afetada por sua dissociação, sendo que a forma "coordenada" seria só três vezes mais reativa que a forma "não coordenada".

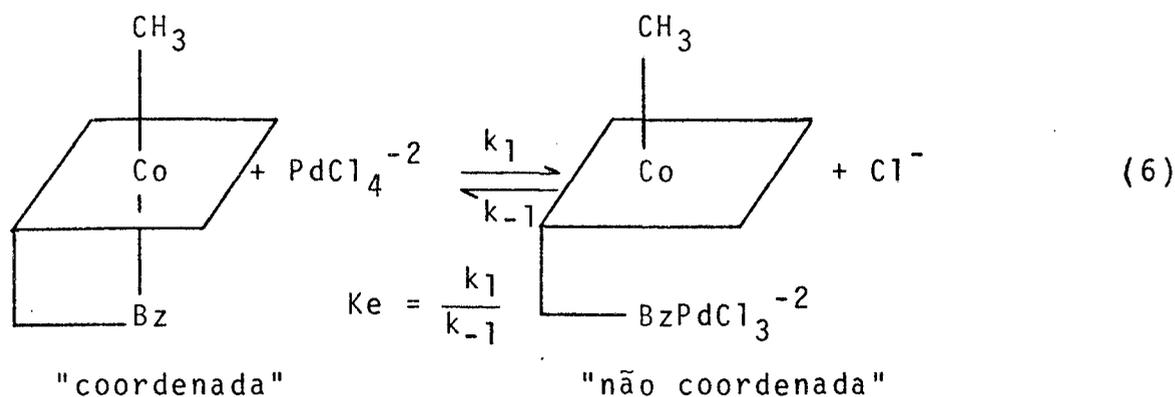
A interação da metilcobalamina com $Hg(OAc)_2$ envolve duas etapas consecutivas:⁵ a inicial, rápida e reversível na forma de "não coordenada" complexo de acetato de mercúrio(II) metilcobalamina, seguida de uma vagarosa formação de aquocobalamina.

1.3 - Reação da metilcobalamina com o paládio(II)

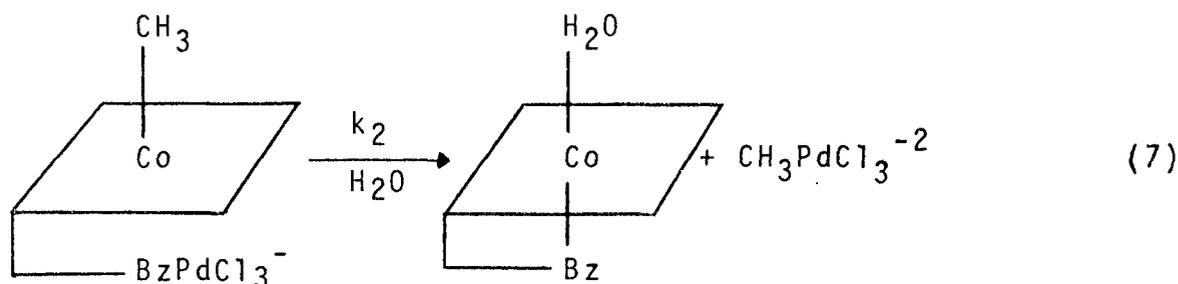
A cinética e mecanismo de transferência do grupo

CH_3 da CH_3B_{12} para o Pd(II) tem sido estudada,⁶ indicando que a reação inicial é de complexação, envolvendo CH_3B_{12} e PdCl_4^{-2} para produzir uma espécie "não coordenada" de CH_3B_{12} . Esta etapa, claramente, não envolve a transferência do grupo metila. É evidente que a transferência está envolvida na segunda etapa pelo espectro final, que é uma superposição dos espectros das concentrações apropriadas de PdCl_4^{-2} e aquocobalamina (Figura 1).

A mudança espectral sugere que o Pd(II) compete com êxito com o Co(III) para o nitrogênio no 5,6-dimetilbenzimidazol para produzir uma espécie "não coordenada" de CH_3B_{12} , como mostra a reação (6).



A segunda etapa da reação que parece ser um deslocamento eletrofílico do CH_3^- do CH_3B_{12} por PdCl_4^{-2} , tem-se dois caminhos possíveis, (7) e (8):



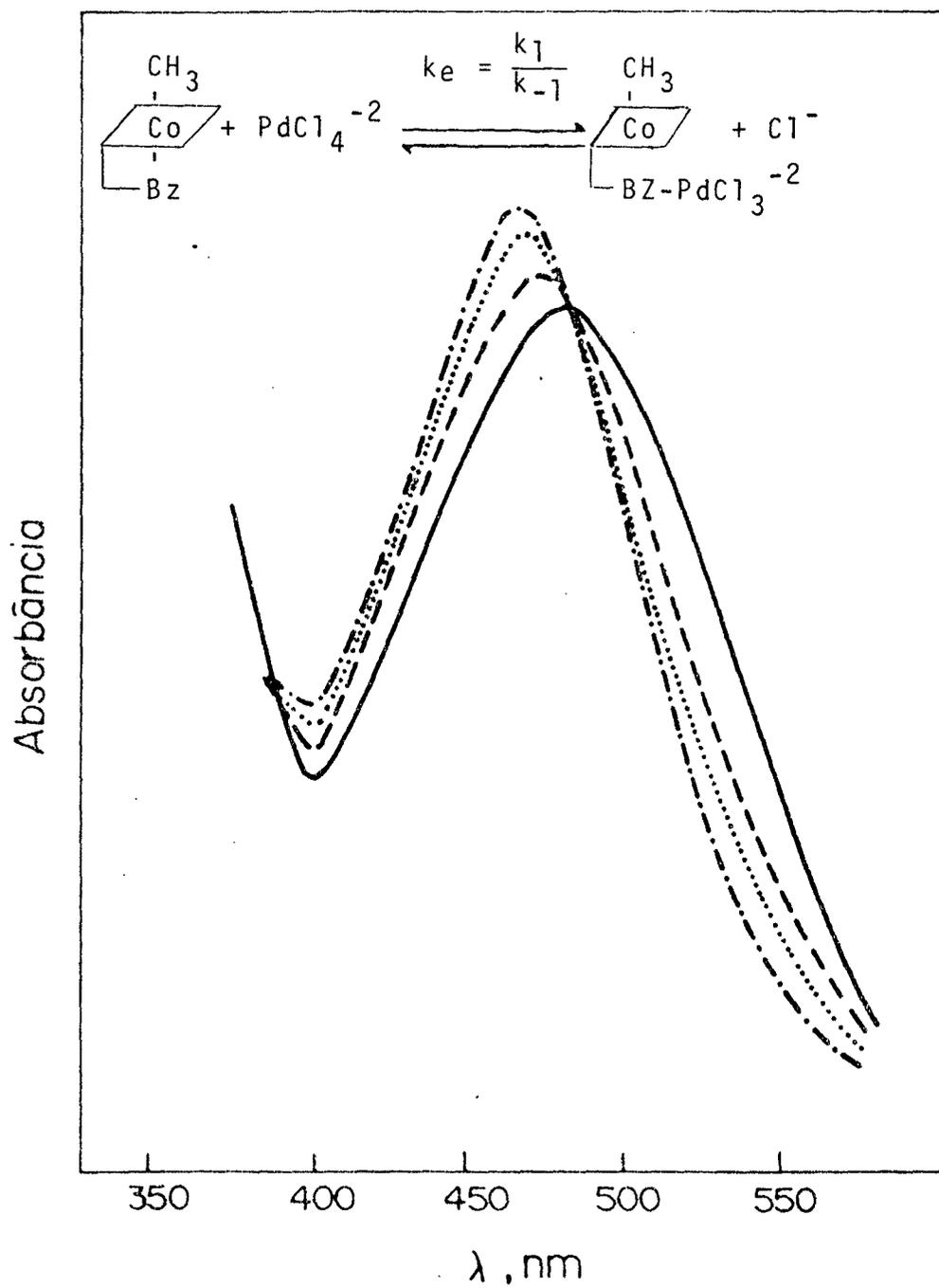
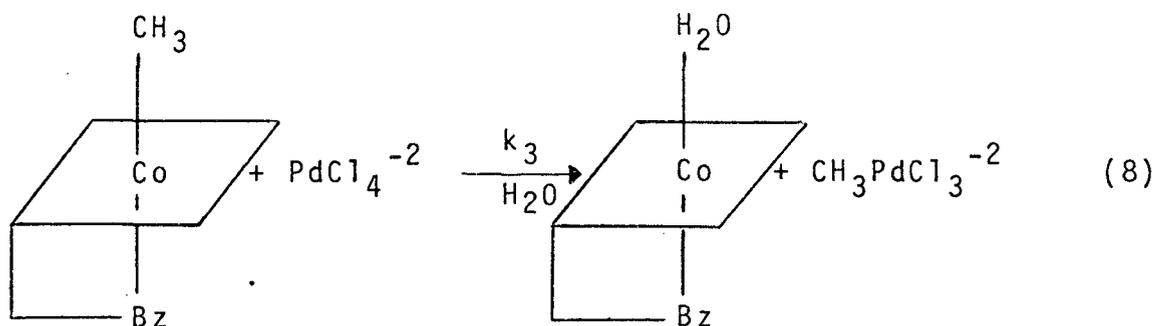


FIG. 1 - Mudança espectral típica, durante a reação inicial de complexação. Os pontos isobésticos estão a 487 e 388 nm.



$$k_2 = 4,2 \times 10^{-5} \text{ seg}^{-1}$$

$$K_e = 90$$

$$k_3 = 7,7 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$$

$$K_e = 91$$

Para distinguir entre os dois caminhos possíveis, (7) e (8), e determinar se há predominância de um deles, foi utilizado o fato de que cada caminho é influenciado diretamente pela concentração de íon cloreto. A reação (7) tem uma dependência com a concentração de cloreto, a qual aparece somente no denominador da expressão da velocidade, enquanto que na equação (8), há uma dependência direta da concentração de cloreto no valor de k_{obs} .

O produto final comum a ambas as reações é aquocobalamina, H_2OB_{12} . Contudo, na reação do PdCl_4^{-2} o metal paládio e CH_3Cl são formados por causa da instabilidade das ligações Pd-C neste meio ambiente. Na reação do $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, o produto final é o $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{OAc})$. As constantes de velocidade para a etapa de transferência do metil difere por 10^4 ($\text{PdCl}_4^{-2} = 7,7 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$; $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 85 e $310 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$). O Hg(II) é mais eletrofílico do que o PdCl_4^{-2} e também produz ligeiramente mais a espécie "não coordenada" de metilcobalamina. Ambos os fatores tornam mais fácil o processo de transferência do metil, no caso do Hg(II).

1.4 - Complexação de mercúrio(II) com diversos ligandos monovalentes

O mercúrio(II) tem a distribuição eletrônica do Xe acrescido de 10 elétrons nos orbitais 5d, e forma diversas espécies de complexos, contendo um, dois, três e quatro ligandos, apresentando as respectivas formas: HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- e HgX_4^{2-} , onde X é um ânion monovalente. A espécie HgX^+ e HgX_2 tem hibridização linear do mercúrio, enquanto que as espécies HgX_3^- e HgX_4^{2-} apresentam hibridização plano quadrada.

A formação dessas espécies depende da concentração do ânion. Uma maior concentração desloca a formação de complexos no sentido da espécie com mais ligando.

As constantes de estabilidade para a formação das espécies de mercúrio são conhecidas para diversos ligandos: para cloreto, $K_{\text{HgCl}^+} = 10^{6,72}$, $K_{\text{HgCl}_2} = 10^{13,23}$, $K_{\text{HgCl}_3^-} = 10^{14,2}$ e $K_{\text{HgCl}_4^{2-}} = 10^{15,3}$; para brometo, $K_{\text{HgBr}^+} = 10^{9,0}$, $K_{\text{HgBr}_2} = 10^{17,1}$, $K_{\text{HgBr}_3^-} = 10^{19,4}$ e $K_{\text{HgBr}_4^{2-}} = 10^{21,0}$; para iodeto, $K_{\text{HgI}^+} = 10^{12,87}$, $K_{\text{HgI}_2} = 10^{23,82}$, $K_{\text{HgI}_3^-} = 10^{27,6}$ e $K_{\text{HgI}_4^{2-}} = 10^{29,8}$; para acetato, $K_{\text{HgAc}^+} = 10^{5,55}$, $K_{\text{HgAc}_2} = 10^{9,30}$, $K_{\text{HgAc}_3^-} = 10^{13,28}$ e $K_{\text{HgAc}_4^{2-}} = 10^{17,06}$.^{5, 8}

Na classificação de ácidos e bases em duras e moles, o cloreto, brometo e iodeto estão na ordem de base dura para base mole, sendo o brometo intermediário.⁹ Isto mostra que as constantes de estabilidade que são maiores para o iodeto, e diminuindo para o cloreto, estão de acordo,

jã que o mercúrio(II) é um ácido mole e, portanto, complexa melhor com uma base mole.

1.5 - Deslocamento bimolecular de grupos metálicos por outros eletrofílicos metálicos.

Vários compostos organometálicos ligados parecem sofrer deslocamento bimolecular do grupo metálico por outros eletrofílicos metálicos. Por exemplo, a cinética do deslocamento do Au(I) ¹⁰, Au(II) ¹⁰, B(III) ¹¹, Co(III) ¹², Cr(III) ¹³, Fe(II) ⁴, Hg(II) ¹⁵ e Sn(IV) ¹⁶ pelo Hg(II) e/ou Tl(III) foram medidas. Embora a estereoquímica desses deslocamentos pareça envolver retenção da configuração no centro da reação em somente dois casos (Hg(II) para Hg(II) e Hg(II) para B(III)) - Equação (9). Geralmente considera-se que a mesma estereoquímica se aplica a todos os outros deslocamentos. Contudo, semelhante estereoquímica apresenta grupos entrando e saindo em estreita proximidade e isto tem levado a um dos mais controversos aspectos do mecanismo: se existe ou não interação entre os dois centros metálicos e/ou entre ligantes naqueles centros metálicos, no estado de transição.

Um exemplo dessas reações é o deslocamento do cátion pentacarbonilmanganês dos íons 3 e 4-piridinometilpentacarbonilmanganês (I e II, respectivamente - Figura 2), pelo Hg(II) ¹⁷ e Tl(III) ¹⁷ na ausência e na presença de íon Cl⁻ em solução aquosa. Para reações mais rápidas, a decomposição

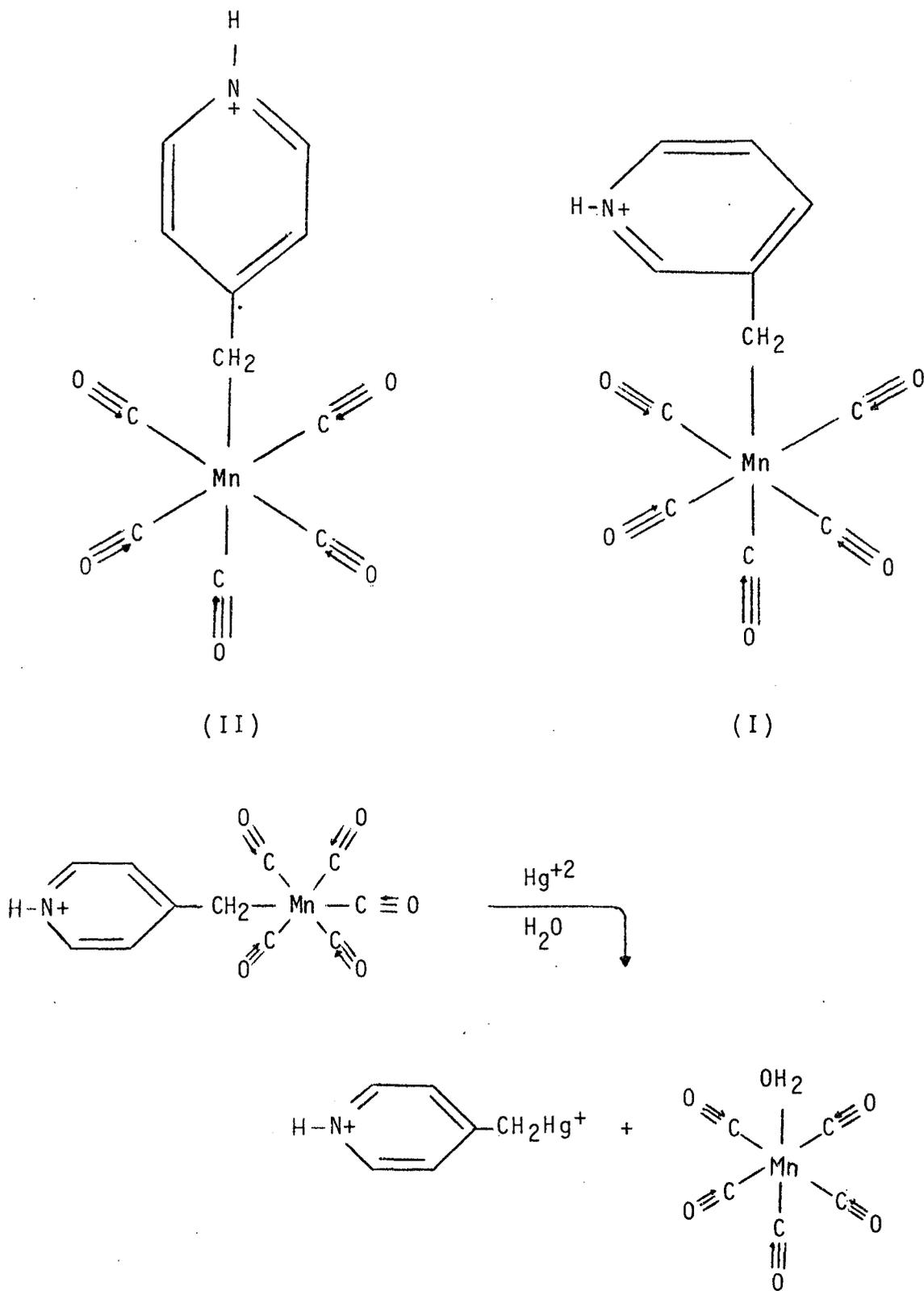
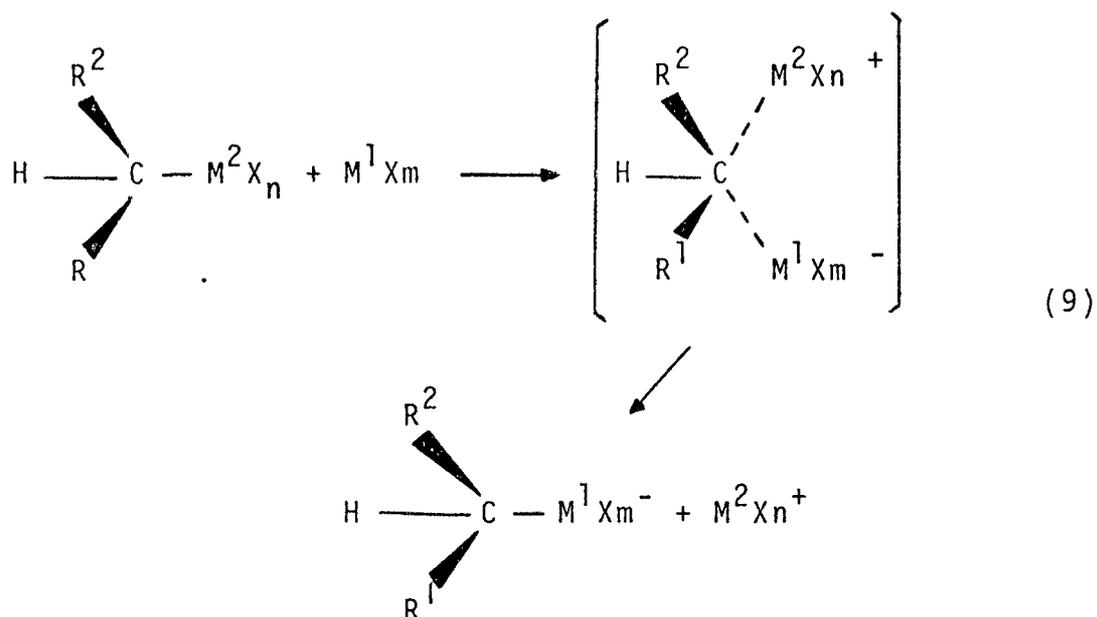


FIG. 2 - Deslocamento do cátion pentacarbonilmanganês dos íons 3 e 4-piridinometilpentacarbonilmanganês (I e II, respectivamente).



ácida concorrente do íon piridiniometilpentacarbonilmanganês é desprezível, mas para corridas mais lentas não é, e deve-se fazer uma pequena correção para as constantes de velocidades observadas. As constantes de segunda ordem, que são obtidas das constantes de primeira ordem divididas pela concentração do Hg(II) total, são mostradas na Tabela 1 e na Figura 3, junto com as proporções das várias espécies de Hg(II), presentes em solução, como uma função da quantidade de Cl⁻ não complexada em solução.

As velocidades de reação das espécies Tl(III) com os íons 3 e 4-piridiniometilpentacarbonilmanganês foram seguidas de maneira similar às acima descritas. Um excesso das espécies Tl(III) foi usado e observou-se boa cinética de primeira ordem em todos os casos. Para as reações mais lentas é necessário uma correção para a decomposição ácida dos íons 3 e 4-piridiniometilpentacarbonilmanganês. As constantes

TABELA I - Cinética da reação do íon X-piridinometilpentacarbonilmanganês
($0,9 - 6,9 \times 10^{-5}M$) com espécies de mercúrio(II) a $25^{\circ}C$ e $\mu = 0,5$ (a)

X	Hg(ClO ₄) ₂ M	HgCl ₂ M	Cl ⁻ adicionado M	Cl ⁻ livre M	Hg ²⁺ (%)	HgCl ⁺ (%)	HgCl ₂ (%)	HgCl ₃ ⁻ (%)	HgCl ₄ ²⁻ (%)	k ₂ (obs) (M ⁻¹ s ⁻¹)
3	$2,5 \times 10^{-4}$				100					40,4
3	5×10^{-4}				100					41,4
3	2×10^{-2}		$2,5 \times 10^{-3}$	$3,78 \times 10^{-7}$	18	38	44			7,68
3	2×10^{-2}		$3,0 \times 10^{-3}$	$6,25 \times 10^{-7}$	9	32	59			4,75
3		5×10^{-2}		$4,00 \times 10^{-6}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-1}$	99,1	0,04		$2,27 \times 10^{-2}$
3		2×10^{-2}		$7,5 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-1}$	99,5	0,07		$1,70 \times 10^{-2}$
3		1×10^{-2}	$4,0 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$		$8,7 \times 10^{-3}$	96,7	3,2	0,1	$1,81 \times 10^{-3}$
3		1×10^{-2}	$1,0 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-3}$		$3,4 \times 10^{-3}$	91,8	7,4	0,8	$1,76 \times 10^{-3}$
3		1×10^{-2}	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$		$1,5 \times 10^{-3}$	83,8	13,5	2,7	$1,60 \times 10^{-3}$
3		1×10^{-2}	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1}$			34,7	30,8	34,5	$7,44 \times 10^{-4}$
3		1×10^{-2}	$2,6 \times 10^{-1}$	$2,45 \times 10^{-1}$			10,9	23,8	65,3	$2,38 \times 10^{-4}$
3		1×10^{-2}	$4,9 \times 10^{-1}$	$4,73 \times 10^{-1}$			3,6	15,3	81,1	$8,13 \times 10^{-5}$
4	$1,5 \times 10^{-4}$				100					45,5
4	$3,0 \times 10^{-4}$				100					48,6

(a) Em 0,5 M de ácido perclórico

(b) Calculado a partir da dissociação e associação de complexos de mercúrio(II)

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e mercúrio(II) total

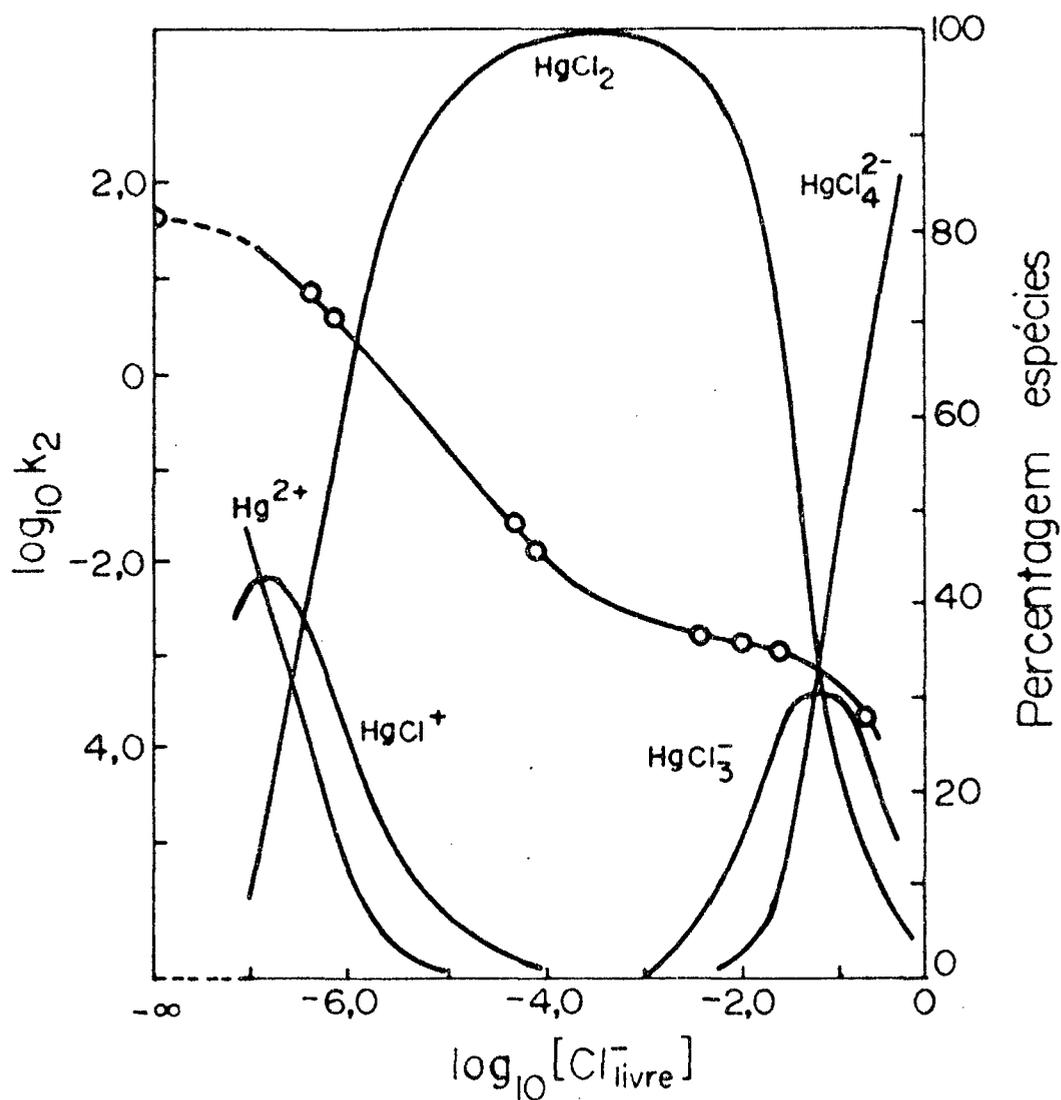


FIG. 3 - Variação da constante de segunda ordem observada (0) e calculada (-) para o desaparecimento do íon 3-piridinometilpentacarbonilmanganês a 25 °C e as proporções das espécies de mercúrio(II) em função da concentração de íon cloreto livre.

de velocidade de segunda ordem que foram obtidas das de primeira ordem divididas pela concentração total de Tl(III) são mostradas na Tabela 2. A variação dessas constantes de velocidade com a concentração dos íons Cl^- foi estudada de maneira similar àquela já descrita, mas se estudou melhor a influência da concentração de ácido na reação do perclorato de Tl(III) devido à conhecida alta acidez da água coordenada presentes nessas espécies. Desta forma, a Tabela 2 inclui as constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de Tl^{+3} e TlOH^{+2} , calculado através da equação (10),

$$k_{2\text{obs}} = k_{2\text{Tl}^{+3}} \chi_{\text{Tl}^{+3}} + k_{2\text{TlOH}^{+2}} K \chi_{\text{Tl}^{+3}} / [\text{H}^+] \quad (10)$$

onde $k_{2\text{Tl}^{+3}}$ e $k_{2\text{TlOH}^{+2}}$ são as constantes de velocidade de segunda ordem para as espécies Tl^{+3} e TlOH^{+2} , respectivamente; $\chi_{\text{Tl}^{+3}}$ é a fração molar de $\text{Tl}^{+3}(\text{aq})$ e K é constante de dissociação do $\text{Tl}^{+3}(\text{aq})$ a qual tem sido estimada¹⁸ para $4,5 \times 10^{-2}$ M a força iônica igual a 0,5.

1.6 - Carácter iônico das ligações Hg-Cl e Hg-Br

As eletronegatividades do mercúrio, cloro e bromo são iguais a 2,00 ; 3,16 e 2,96 , respectivamente, sendo as diferenças para Hg e Cl igual a 1,16 e para Hg e Br igual a 0,96 . A Figura 4 mostra a porcentagem de carácter iônico da ligação entre dois átomos em função das diferenças de eletronegatividades.²¹

TABELA II - Cinética da reação do íon X-piridinometilpentocarbonilmanganês

(1,0 - 1,7 x 10⁻⁵ M) com espécies de tâlio(III) à 25 °C e $\mu = 0,5$.

X	Tl(ClO ₄) ₃ M	HClO ₄ M	NaClO ₄ M	Cl ⁻ _{adicionado} M	Cl ⁻ _{livre} M	Tl ³⁺ (%)	TlOH ²⁺ (%)	TlCl ²⁺ (%)	TlCl ₂ ⁺ (%)	TlCl ₃ (%)	TlCl ₄ ⁻ (%)	k ₂ (obs) (M ⁻¹ s ⁻¹)	(b)
3	5,0 x 10 ⁻⁴	0,500				92	8					2,64 x 10 ⁻²	
3	4,0 x 10 ⁻⁴	0,200	0,300			82	18					4,18 x 10 ⁻²	
3	2,0 x 10 ⁻⁴	0,100	0,400			69	31					5,84 x 10 ⁻²	
3	8,0 x 10 ⁻⁴	0,499		8,0 x 10 ⁻⁴	1,0 x 10 ⁻⁶	8	(d)	85	7			1,66 x 10 ⁻¹	
3	8,0 x 10 ⁻⁴	0,498		1,6 x 10 ⁻³	8,5 x 10 ⁻⁵			11	87	2		4,07 x 10 ⁻²	
3	4,0 x 10 ⁻⁴	0,499		1,2 x 10 ⁻³	3,5 x 10 ⁻⁴			3	88	9		3,18 x 10 ⁻²	
3	1,0 x 10 ⁻³ (c)	0,040	0,450	4,0 x 10 ⁻²	8,77 x 10 ⁻³				18,5	50,6	30,9	2,72 x 10 ⁻²	
3	5,0 x 10 ⁻³ (c)	0,250	0,240	2,5 x 10 ⁻²	9,25 x 10 ⁻³				16,4	50,2	32,4	2,55 x 10 ⁻²	
3	1,0 x 10 ⁻² (c)	0,040	0,380	1,1 x 10 ⁻¹	7,18 x 10 ⁻²				0,7	16,5	82,8	1,26 x 10 ⁻²	
3	1,0 x 10 ⁻² (c)	0,040	0,310	1,8 x 10 ^{-k}	1,41 x 10 ⁻¹				0,2	9,2	99,6	9,31 x 10 ⁻³	
4	5,0 x 10 ⁻⁴	0,500				92	8					2,88 x 10 ⁻²	
4	4,0 x 10 ⁻⁴	0,200	0,300			82	18					2,64 x 10 ⁻²	
4	2,0 x 10 ⁻⁴	0,100	0,400			69	31					2,15 x 10 ⁻²	

(a) Calculado a partir da dissociação e associação de complexos de tâlio(III)

(b) Calculado a partir da constante de primeira ordem e da concentração total de tâlio(III)

(c) Preparado a partir de 5 x 10⁻² M de TlCl₃ em 0,2 M de HClO₄ contendo 0,15 M de NaClO₄

(d) 8% de Tl³⁺ e TlOH²⁺ combinado

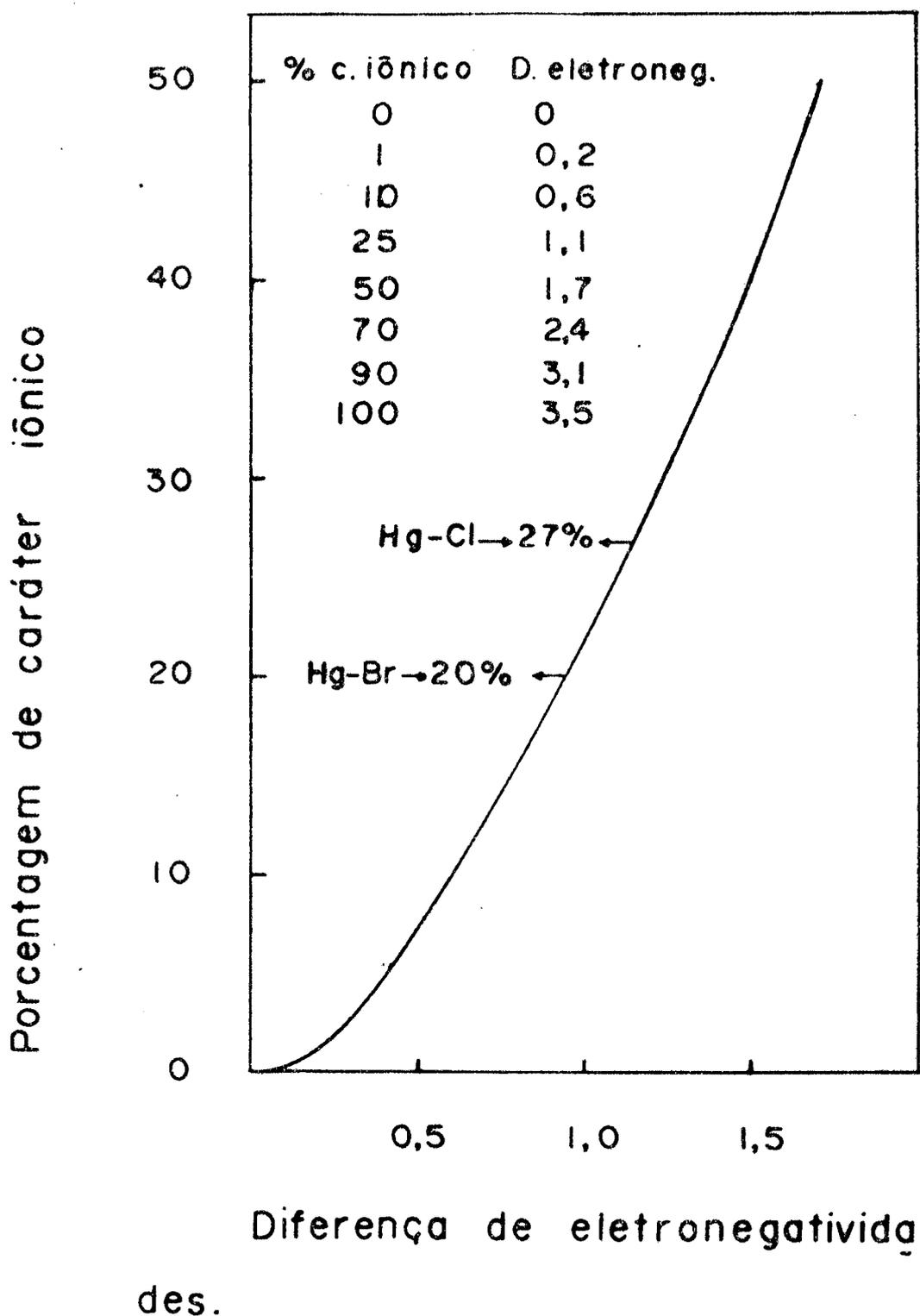


FIG. 4 - Gráfico da porcentagem de caráter iônico vs. diferenças de eletronegatividade.

1.7 - Objetivos do trabalho

Ainda que a reação da metilcobalamina com Hg(II) tenha sido estudada, existem dúvidas com respeito às reatividades relativas das espécies "coordenada" e "não coordenada". Além disso, diferentes sais de mercúrio reagem com constantes de velocidades específicas que podem diferir em ordens de grandeza dependendo da natureza do ânion.

Os objetivos do presente trabalho são:

- a) estudo sistemático do efeito do pH, na velocidade de reação, para esclarecer as aparentes discordâncias existentes na literatura, a respeito das reatividades da metilcobalamina com o 5,6-dimetilbenzimidazol coordenado na quinta posição do cobalto, e a metilcobalamina protonada em que uma molécula de água aparece fracamente ligada naquela posição do cobalto;
- b) medir o efeito de diferentes ânions na velocidade da reação, da metilcobalamina com eletrofilos metálicos. Uma vez determinadas as espécies reativas, poder-se-á montar a equação da velocidade.

C A P Í T U L O I I

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Equipamentos

O espectro UV-VIS da metilcobalamina foi obtido usando um espectrofotômetro Hitachi Perkin Elmer e as corridas cinéticas foram realizadas no espectrofotômetro Varian 634 - UV-VIS, equipado com um registrador potenciométrico ECB (Equipamentos Científicos do Brasil), modelo RB 101 ou um registrador potenciométrico modelo 261 MM - Linear Instrument Corp. Irving, Califórnia - U.S.A.

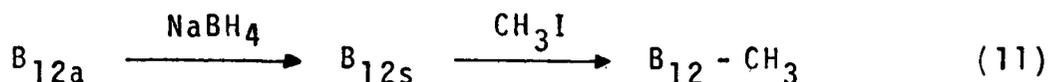
Um peagâmetro Metrohm, modelo E 350-B, foi utilizado para medidas de pH das soluções. Um aquecedor Haake termostatizado da Haake Instruments Co. foi utilizado no controle da temperatura e um computador IBM 360 foi utilizado para os cálculos necessários na verificação do tratamento matemático.

2.2 - Materiais

A vitamina B_{12b}, hidroxocobalamina e o nitrato de sódio foram comprados da Merck Chem. Co.. O óxido de mercúrio foi obtido da Riedel-De Haen Ag Seelza-Hannover. Todos os outros reagentes foram de grau p.a. da melhor pureza disponível. As soluções foram preparadas com água destilada e

deionizada.

A metilcobalamina foi preparada a partir de uma redução da hidroxocobalamina por boridreto de sódio (Merck) seguido de uma adição oxidativa de iodeto de metila ^{5 - 20}, equação (11).



Dissolvendo 300 mg de vitamina B₁₂ em 50 ml de água mais cinco gotas de CuSO₄ (0,10 N) e colocada a solução num balão de três bocas, onde o nitrogênio foi borbuhlado durante 15 minutos para retirar o oxigênio. O sistema de reação e purificação de nitrogênio foi idêntico ao discutido por Zanette ²¹ e Laranjeira ²². Foram adicionadas 0,5 g de boridreto de sódio, a qual resultou numa imediata troca de cor (vermelho para verde) e seguiu-se a reação por 20 minutos. Em seguida foram adicionados 2 ml de iodeto de metila deixando-se reagir por 15 minutos, ocorrendo mudança da cor verde para vermelho, característica da metilcobalamina. Todos os processos anteriormente discutidos foram realizados em ambiente nitrogenado e na ausência de luz. A reação foi encerrada com a adição de 5 ml de acetona e a solução foi transportada para um funil de separação contendo 80 ml de fenol a 90%. O sistema foi agitado e a metilcobalamina particionou-se para a fase fenólica, que foi separada e lavada duas vezes com 30 ml de água. A seguir adicionou-se uma mistura de 60 ml de êter e 40 ml de acetona ã solução fe

nólica, após agitação, a metilcobalamina particionou-se para a fase aquosa. Parte do éter foi removida borbulhando N_2 . A solução foi purificada através de cromatografia, passando a amostra por uma coluna de 15 cm x 22 mm DEAE celulose e de 7,5 cm x 22 mm carboximetilcelulose. A solução foi con centrada no evaporador rotatório à temperatura menor que 40 °C e extraída com 6 ml de água, 2 ml de cada vez, para um copo bequer de 100 ml. Na solução foram adicionados uns 80 ml de acetona e deixada na geladeira por 24 horas para precipitar a metilcobalamina. Todo o procedimento acima foi feito na ausência de luz, devido à decomposição da metilcobalamina por processos fotolíticos.

Um espectro UV-VIS do produto (Figura 5), mostra a diferença entre a metilcobalamina e a aquocobalamina. A ausência do pico a 350 nm reflete a pureza da metilcobalamina.

2.3 - Métodos

As corridas cinéticas foram realizadas a $25,0 \pm 0,1$ °C num espectrofotômetro UV-VIS Varian, modelo 634. A temperatura da célula (parede dupla) foi mantida constante através de um fluxo de água cuja temperatura era controlada pelo banho termostaticado Haake. As soluções foram preparadas com força iônica igual a 1,00; Hg^{++} total igual a $1,00 \times 10^{-3}$ M, variando a concentração do íon cloreto adicionado, de $1,70 \times 10^{-3}$ M a $1,00 \times 10^{-2}$ M para valores

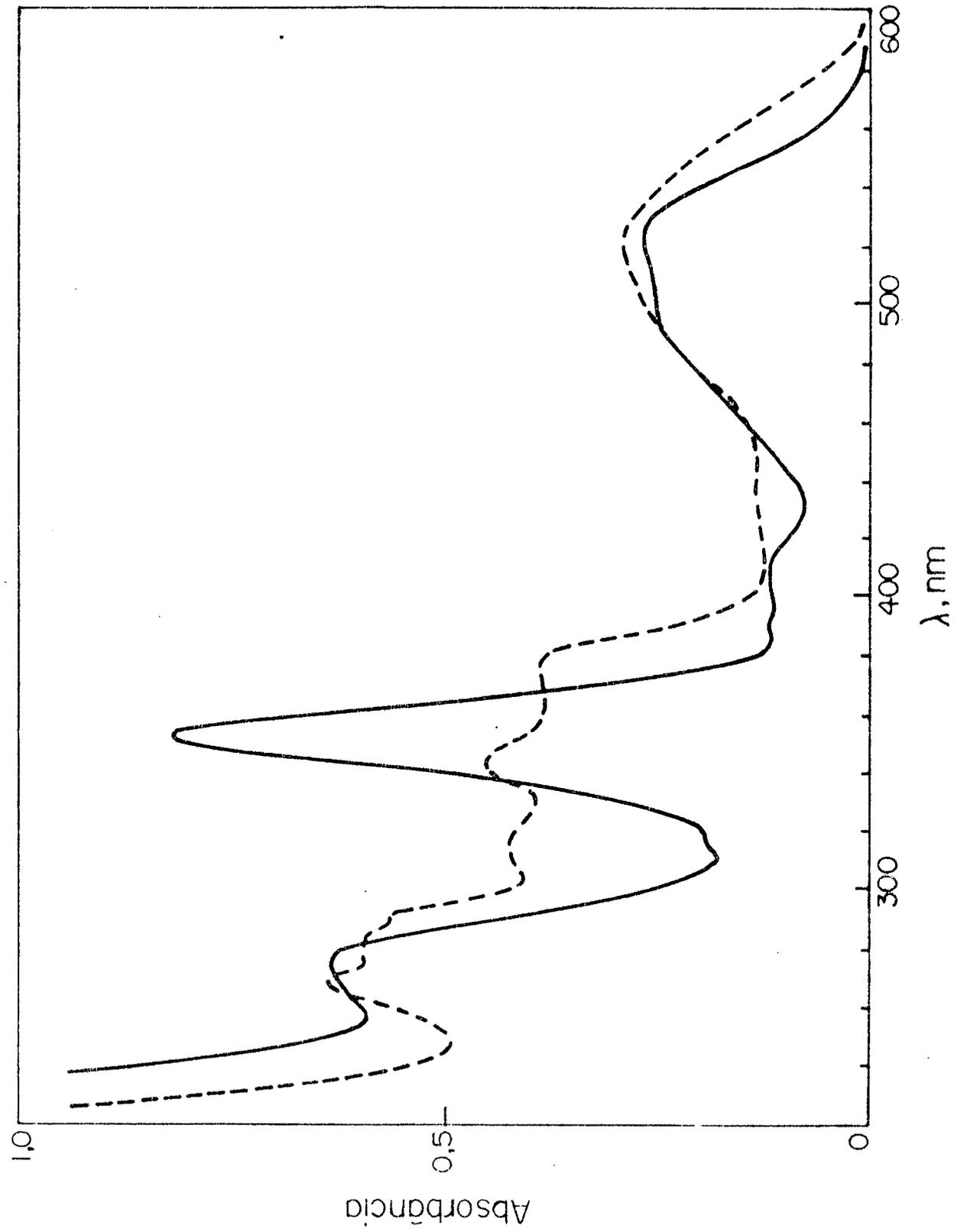


FIG. 5 - Espectros UV-VIS da metilcobalamina (---) $3,73 \times 10^{-5}$ e da aquocobalamina (—) obtida pela fotólise da metilcobalamina.

constantes de pH de 1 a 6,3. Procedimento análogo foi feito com o íon brometo. As condições das reações foram de pseudo-primeira ordem, utilizando um excesso de Hg^{+2} de mais de trinta vezes. A concentração da metilcobalamina foi de $3,0 \times 10^{-5}$ M e a de mercúrio(II) total igual a $1,00 \times 10^{-3}$ M. A concentração da metilcobalamina foi calculada fotolizando uma amostra da solução estoque e utilizando um valor de absorvidade molar de $2,2 \times 10^4$ para a aquocobalamina que é o produto da fotólise da Me-B₁₂.⁵

A constante de velocidade experimental, k_{exp} , foi obtida plotando $\log(A_{\infty} - A)$ vs. tempo. Nas condições descritas anteriormente, o coeficiente de correlação linear foi 0.99 e a relação linear por mais de quatro vidas médias (Figuras 6 e 7).

A $\text{pH} \leq 3$ a concentração de H^+ foi obtida por titulação com NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador.

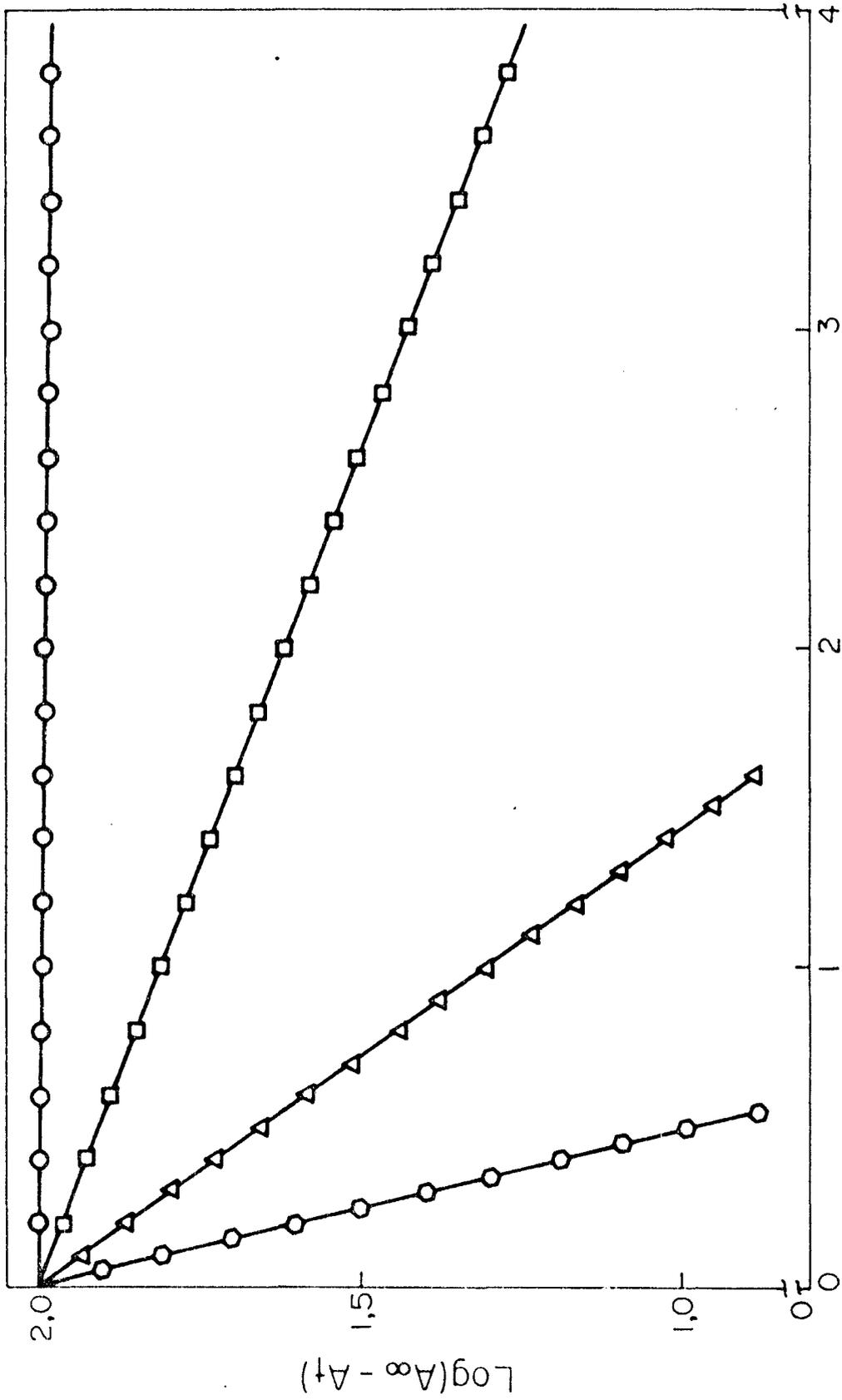


FIG. 6 - Gráfico do $\log(A_\infty - A_t)$ vs. tempo para a reação da metilcobalamina $3,0 \times 10^{-5}M$ com espécies de mercúrio(II) a $\mu = 1,0$ e $pH = 1,0$ na presença de cloreto $1,7 \times 10^{-3}M$ (O); $1,8 \times 10^{-3}M$ (Δ); $2,0 \times 10^{-3}M$ (\square) e $3,0 \times 10^{-3}M$ (O), a $25^\circ C$.

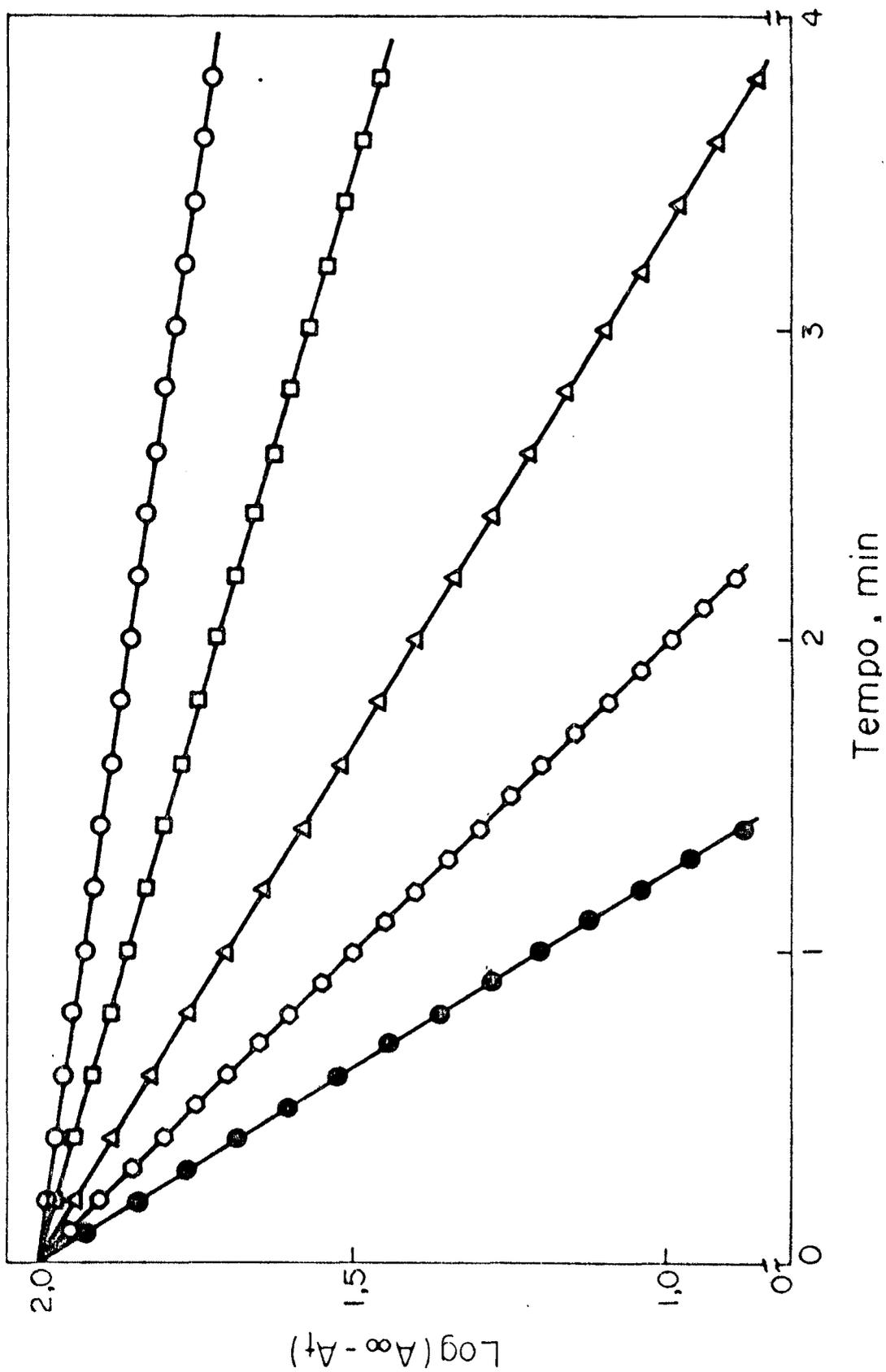


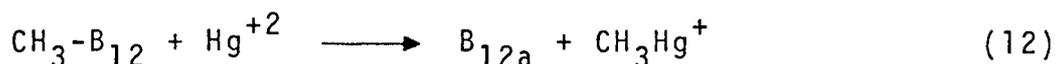
FIG. 7 - Gráfico do $\log(A_{\infty} - A_t)$ vs. tempo para a reação da metilcobalamina $3,0 \times 10^{-5} M$ com mercúrio(II) a $\mu = 1,0$ e $pH = 4,0$ na presença de cloreto $1,8 \times 10^{-3} M$ (\bullet); $2,0 \times 10^{-3} M$ (\circ); $2,2 \times 10^{-3} M$ (Δ); $3,0 \times 10^{-3} M$ (\square) e $10^{-3} M$ (\circ), a $25^{\circ}C$.

C A P Í T U L O I I I

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Reação da metilcobalamina com o mercúrio (II) em presença de cloreto.

A reação da metilcobalamina com o Hg^{+2} resulta na formação de metilmercúrio e aquocobalamina como produtos.⁵ (Equação 12)



Esta reação é reconhecidamente SE_2 .² O propósito deste trabalho é estudar o efeito dos ânions e do pH na constante de velocidade.

Os valores da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto para diferentes valores de pH, na faixa de 1,0 até 6,3 estão ilustrados nas Tabelas 2 - 8.

Utilizando os valores da constante de velocidade, foi montado um gráfico $\log k_2$ vs. $[\text{Cl}^-]$, que está ilustrado na Figura 8. Como pode ver-se, dois efeitos sistemáticos podem ser detectados:

1. A medida que aumenta a concentração de íon cloreto, e xiste um decrêscimo no valor da constante de velocida

TABELA 3 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 1,0. (a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} (b) seg ⁻¹	k_{2obs} (c) M ⁻¹ seg ⁻¹
$1,7 \times 10^{-3}$	$74,2 \times 10^{-3}$	74,2
$1,8 \times 10^{-3}$	$26,7 \times 10^{-3}$	26,7
$2,0 \times 10^{-3}$	$7,37 \times 10^{-3}$	7,37
$3,0 \times 10^{-3}$	$0,425 \times 10^{-3}$	0,425
$5,0 \times 10^{-3}$	$0,116 \times 10^{-3}$	0,116
$10,0 \times 10^{-3}$	$0,136 \times 10^{-3}$	0,136

(a) Força iônica = 1,0 ; mantida com HNO₃/NaNO₃, T = 25,0 °C

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3}$ M ; $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5}$ M .

(c) Calculada a partir da constante de primeira ordem e a concentração de mercúrio(II) adicionado.

TABELA 4 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 2,0. (a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} (b) seg ⁻¹	k_{2obs} (c) M ⁻¹ seg ⁻¹
$1,8 \times 10^{-3}$	101×10^{-3}	101
$2,0 \times 10^{-3}$	$5,55 \times 10^{-3}$	5,55
$2,2 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	2,73
$3,0 \times 10^{-3}$	$1,02 \times 10^{-3}$	1,02
$5,0 \times 10^{-3}$	$0,577 \times 10^{-3}$	0,577
$10,0 \times 10^{-3}$	$0,463 \times 10^{-3}$	0,463

(a) Força iônica = 1,00 ; mantida com NaNO₃/HNO₃, T = 25 °C.

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3}$ M ; $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5}$ M .

(c) Calculada a partir da constante de primeira ordem e a concentração de mercúrio(II) adicionado.

TABELA 5 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 2,4.^(a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} (b) seg^{-1}	k_{2obs} (c) $M^{-1} seg^{-1}$
$1,8 \times 10^{-3}$	$81,8 \times 10^{-3}$	81,8
$2,0 \times 10^{-3}$	$13,7 \times 10^{-3}$	13,7
$2,2 \times 10^{-3}$	$6,62 \times 10^{-3}$	6,62
$3,0 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$	3,10
$5,0 \times 10^{-3}$	$0,963 \times 10^{-3}$	0,963
$10,0 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	1,50

(a) Força iônica = 1,00; mantida com $NaNO_3/HNO_3$, T = 25°C.

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3}$ M, $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5}$ M.

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e a concentração de mercúrio(II) adicionado.

TABELA 6 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 3,0. ^(a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} ^(b) seg ⁻¹	k_{2obs} ^(c) M ⁻¹ seg ⁻¹
$1,8 \times 10^{-3}$	$24,8 \times 10^{-3}$	24,8
$2,0 \times 10^{-3}$	$13,6 \times 10^{-3}$	13,6
$2,2 \times 10^{-3}$	$9,17 \times 10^{-3}$	9,17
$3,0 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-3}$	3,30
$5,0 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	2,32
$10,0 \times 10^{-3}$	$2,27 \times 10^{-3}$	2,27

(a) Força iônica = 1,00; mantida com NaNO₃/HNO₃, a T = 25°C.

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3}$ M; $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5}$ M.

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e a concentração de mercúrio (II) adicionado.

TABELA 7 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 4,0.^(a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} ^(b) seg ⁻¹	k_{2obs} ^(c) M ⁻¹ seg ⁻¹
$1,8 \times 10^{-3}$	$30,2 \times 10^{-3}$	30,2
$2,0 \times 10^{-3}$	$19,0 \times 10^{-3}$	19,0
$2,2 \times 10^{-3}$	$11,5 \times 10^{-3}$	11,5
$3,0 \times 10^{-3}$	$5,57 \times 10^{-3}$	5,57
$5,0 \times 10^{-3}$	$3,27 \times 10^{-3}$	3,27
$10,0 \times 10^{-3}$	$2,73 \times 10^{-3}$	2,73

(a) Força iônica = 1,00 ; mantida com NaNO₃/HNO₃ , a T = 25^oC.

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3}$ M; $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5}$ M.

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e a concentração de mercúrio(II) adicionado.

TABELA 8 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 5,0. (a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} (b) seg^{-1}	k_{2obs} (c) $M^{-1}seg^{-1}$
$1,8 \times 10^{-3}$	$12,4 \times 10^{-3}$	12,4
	$12,2 \times 10^{-3}$	12,2
$2,0 \times 10^{-3}$	$9,90 \times 10^{-3}$	9,90
	$10,7 \times 10^{-3}$	10,7
$2,2 \times 10^{-3}$	$8,45 \times 10^{-3}$	8,45
$3,0 \times 10^{-3}$	$6,30 \times 10^{-3}$	6,30
$5,0 \times 10^{-3}$	$4,13 \times 10^{-3}$	4,13
$10,0 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	3,55
	$2,92 \times 10^{-3}$	2,92

(a) Força iônica = 1,00 ; mantida com $NaNO_3/HNO_3$, a $T = 25^{\circ}C$

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3} M$; $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5} M$

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e a concentração de mercúrio(II) adicionado.

TABELA 9 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de cloreto a pH = 6,3. (a)

$[Cl^-]$ moles/l	k_{obs} (b) seg^{-1}	k_{2obs} (c) $M^{-1}seg^{-1}$
$1,8 \times 10^{-3}$	$4,80 \times 10^{-3}$	4,80
$2,0 \times 10^{-3}$	$4,15 \times 10^{-3}$	4,15
$2,2 \times 10^{-3}$	$4,37 \times 10^{-3}$	4,37
$3,0 \times 10^{-3}$	$4,43 \times 10^{-3}$	4,43
$5,0 \times 10^{-3}$	$3,25 \times 10^{-3}$	3,25
$10,0 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$	2,72

(a) Força iônica = 1,00 ; mantida com $NaNO_3/HNO_3$, a $T = 25^{\circ}C$

(b) $[Hg^{+2}] = 1,00 \times 10^{-3} M$; $[CH_3-B_{12}] = 3,0 \times 10^{-5} M$

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e da concentração de mercúrio(II) adicionado.

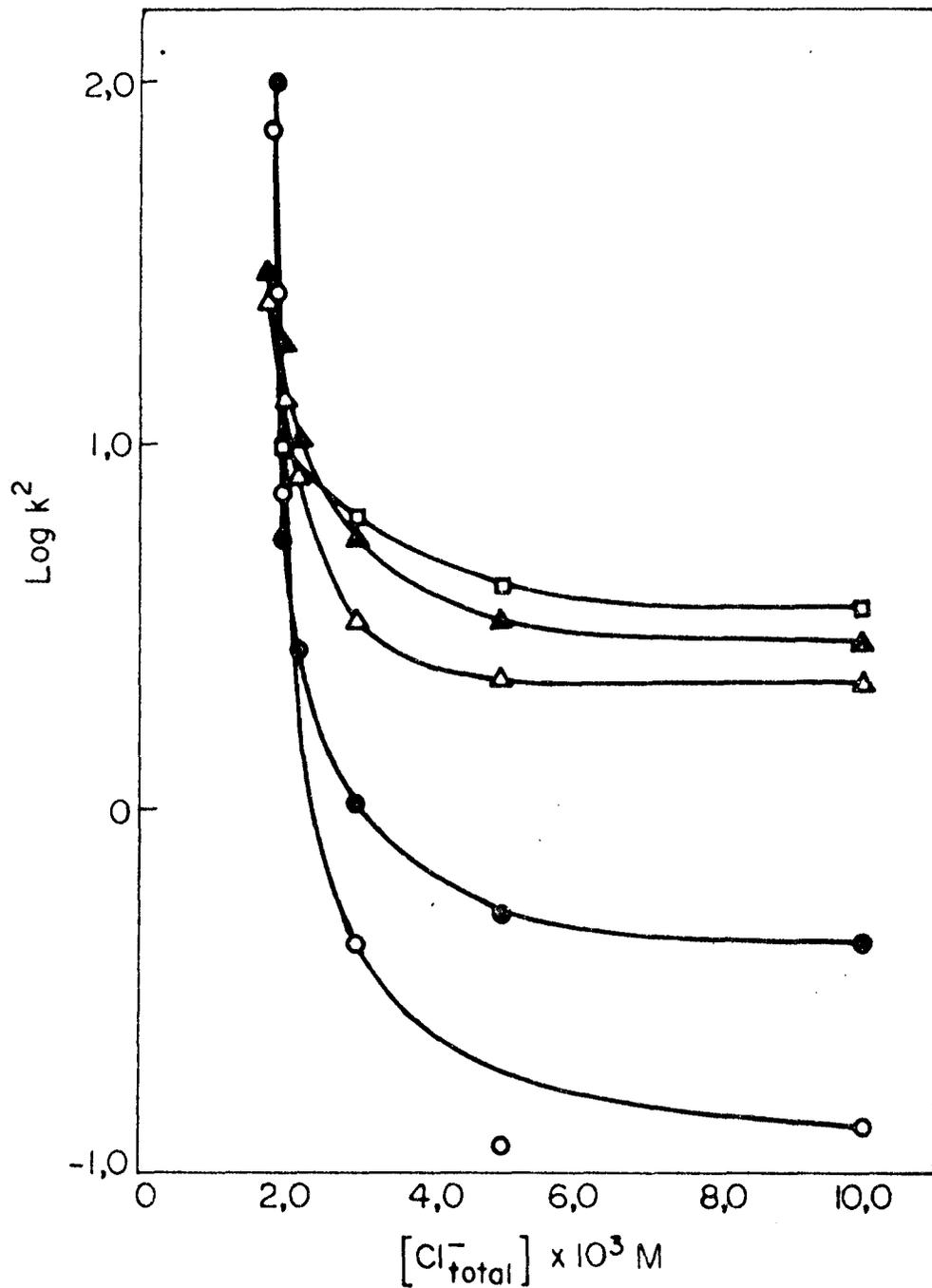


FIG. 8 - Gráfico $\log k_2$ vs. $[\text{Cl}^-]$, para valores de $\text{pH} = 1,0$ (o); $2,0$ (●); $3,0$ (Δ); $4,0$ (▲) e $5,0$ (□) a 25°C .

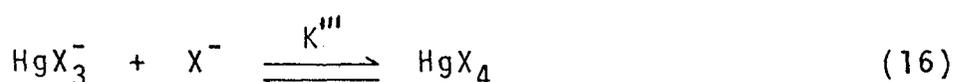
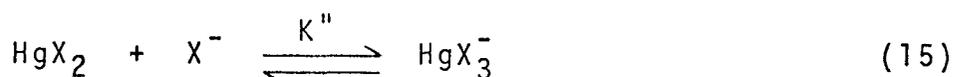
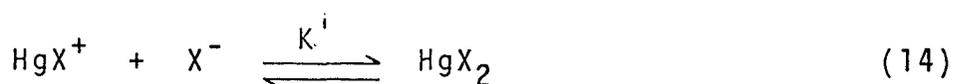
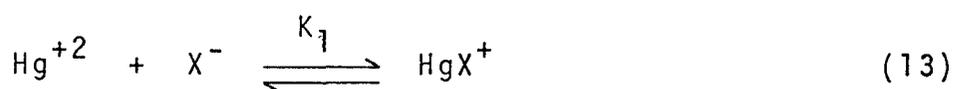
de observada, independente do pH da solução.

2. Para uma concentração constante de Hg^{+2} e de íon cloreto, observa-se que existe um aumento na velocidade da reação a medida que decresce a acidez da solução.

As observações mostram que o efeito do Cl^- provavelmente está ligado à formação de diferentes complexos de Hg^{+2} e que o efeito do pH é um pouco mais complexo e tem relação tanto com a concentração do Hg^{+2} como com o equilíbrio de protonação do benzimidazol ligado na quinta posição do cobalto na metilcobalamina.

3.2 - Esquema de complexação do mercúrio(II)

Inicialmente foi discutido um possível tratamento matemático dos dados, baseado na conhecida formação de complexos de mercúrio em função da concentração de ligando. A medida que aumenta a concentração do ânion, ocorre a formação de diferentes espécies complexadas, ou seja, HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- , HgX_4^{--} . A formação destes complexos estão descritos nos equilíbrios mostrados nas equações (13) - (16).



Onde X^- é o ânion livre. Conforme as equações (13)-(16), o mercúrio total presente na solução é a soma de mercúrio livre e das espécies combinadas (equação 17).

$$[Hg]_{total} = [Hg^{+2}] + [HgX^+] + [HgX_2] + [HgX_3^-] + [HgX_4^{=}] \quad (17)$$

Nesta equação, a concentração total de mercúrio pode ser expressa em função das constantes de estabilidade das espécies complexadas, como mostra as equações (18), (21), (24) e (27). Da equação (13) tem-se:

$$[HgX^+] = K_1 [Hg^{+2}] [X^-] \quad (18)$$

Da equação (14) tem-se:

$$[HgX_2] = K' [HgX^+] [X^-] \quad (19)$$

Combinando as equações (18) e (19),

$$[HgX_2] = K' K_1 [Hg^{+2}] [X^-]^2 \quad (20)$$

Definindo $K' K_1 = K_2$, resulta a equação (21),

$$[HgX_2] = K_2 [Hg^{+2}] [X^-]^2 \quad (21)$$

Da equação (15) tem-se:

$$[HgX_3^-] = K'' [HgX_2] [X^-] \quad (22)$$

Combinando as equações (20) e (21),

$$[HgX_3^-] = K' K'' K_1 [Hg^{+2}] [X^-]^3 \quad (23)$$

Definindo $K'K''K_1 = K_3$, resulta a equação (24),

$$[\text{HgX}_3^-] = K_3 [\text{Hg}^{+2}] [\text{X}^-]^3 \quad (24)$$

Da equação (16) tem-se:

$$[\text{HgX}_4^{=}] = K''' [\text{HgX}_3^-] [\text{X}^-] \quad (25)$$

Combinando as equações (23) e (25),

$$[\text{HgX}_4^{=}] = K'K''K'''K_1 [\text{HgX}_3^-] [\text{X}^-]^4 \quad (26)$$

Definindo $K'K''K'''K_1 = K_4$, resulta a equação (27),

$$[\text{HgX}_4^{=}] = K_4 [\text{Hg}^{+2}] [\text{X}^-]^4 \quad (27)$$

Substituindo as equações (18), (21), (24) e (27) na equação (17), obtêm-se a equação (28), que relaciona mercúrio livre, Hg^{+2} , com a concentração de mercúrio total (mercúrio adicionado) e a concentração de ânion livre, X^- . Os valores das constantes K_1 , K_2 , K_3 e K_4 são encontrados na literatura para diferentes ânions.

$$[\text{Hg}^{+2}] = [\text{Hg}_{\text{total}}] / (1 + K_1 [\text{X}^-] + K_2 [\text{X}^-]^2 + K_3 [\text{X}^-]^3 + K_4 [\text{X}^-]^4) \quad (28)$$

Uma vez determinada a concentração de Hg^{+2} livre em solução, é possível calcular as concentrações das espécies HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- e $\text{HgX}_4^{=}$, utilizando as equações (18), (21), (24) e (27), respectivamente.

Um problema adicional com a equação (28) é o fato

de precisar o valor de ânion livre, X^- , que é desconhecido e obviamente diferente de X_{total} para concentrações baixas de X . Quando $[X_{total}] \gg [Hg_{total}]$, é possível igualar X^- com X_{total} .

A partir dos equilíbrios (13)-(16), foi deduzida uma equação para o cálculo da concentração de ânion livre, onde o ânion total, X_{total} , é colocado em função da concentração de ânion livre, X^- , e das espécies complexadas com mercúrio (equação (29)).

$$[X_{total}] = [X^-] + [HgX^-] + 2[HgX_2] + 3[HgX_3^-] + 4[HgX_4^{=}] \quad (29)$$

A solução das equações (28) e (29) requer um processo iterativo de aproximações sucessivas. O fluxograma (Figura 9) esquematiza a lógica do programa (Apêndice 1). Basicamente consiste em dar um valor inicial de ânion livre X^- , utilizando este valor e a equação (28) calcula-se a concentração de Hg^{+2} . A concentração de Hg^{+2} é utilizada para determinar HgX^+ , HgX_2 , HgX_3^- e $HgX_4^{=}$, que substituídos na equação (29), fornece um valor de X_{calc} (X calculado) o qual é comparado com o valor de X_{total} . A concentração de ânion livre, X^- , é finalmente impressa quando a diferença entre X_{calc} e X_{total} for menor que 0,1%.

Usando o programa de computação descrito no apêndice 1 e as constantes de estabilidade $K_{HgCl^+} = 10^{6,74}$, $K_{HgCl_2} = 10^{13,2}$, $K_{HgCl_3} = 10^{14,1}$ e $K_{HgCl_4} = 10^{15,1}$ permitiram o cálculo do Cl^- livre, da porcentagem de Hg^{+2} e das diferentes espécies complexadas de mercúrio (Tabela 10).

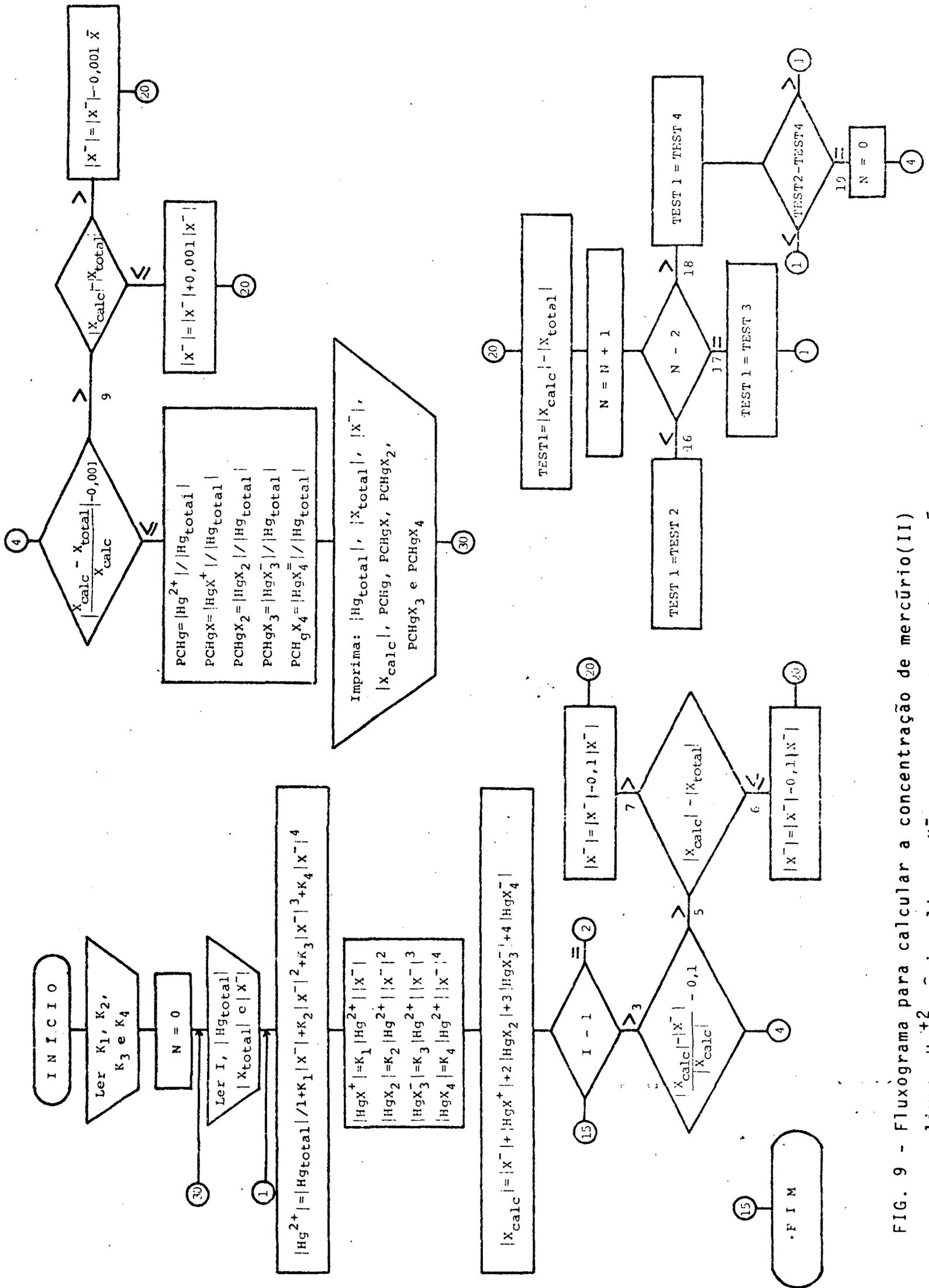


FIG. 9 - Fluxograma para calcular a concentração de mercúrio(II) livre, Hg^{+2} , ânion livre, X^- , e a porcentagem das espécies combinadas, HgX^+ , HgX_2^- , HgX_3^- e HgX_4^- .

TABELA 10 - Determinação da concentração molar de cloreto livre e a porcentagem de mercúrio livres e das espécies complexadas.

Hg _{total} (a)	Cl ⁻ _{total} (b)	Cl ⁻ (c)	Cl ⁻ _{calc} (d)	% Hg ⁺² (e)	% HgCl ⁺ (f)	% HgCl ₂ (g)	% HgCl ₃ ⁻ (h)	% HgCl ₄ ⁼ (i)
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁻³	0,1875 x 10 ⁻⁷	0,9995 x 10 ⁻⁴	0,9055 x 10 ⁻²	0,8911 x 10	0,5407 x 10	0,9465 x 10 ⁻⁷	0,2234 x 10 ⁻¹³
0,1000 x 10 ⁻²	0,3000 x 10 ⁻³	0,5651 x 10 ⁻⁷	0,2999 x 10 ⁻³	0,7403 x 10 ⁻²	0,2195 x 10 ²	0,4014 x 10	0,2117 x 10 ⁻⁵	0,1506 x 10 ⁻¹¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,5000 x 10 ⁻³	0,9768 x 10 ⁻⁷	0,4997 x 10 ⁻³	0,5971 x 10 ⁻²	0,3061 x 10 ²	0,9675 x 10	0,8821 x 10 ⁻⁵	0,1085 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,7000 x 10 ⁻³	0,1460 x 10 ⁻⁶	0,7503 x 10 ⁻³	0,4699 x 10 ⁻²	0,3600 x 10 ²	0,1701 x 10	0,2318 x 10 ⁻⁴	0,4259 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁻²	0,2424 x 10 ⁻⁶	0,9996 x 10 ⁻³	0,3058 x 10 ⁻²	0,3890 x 10 ²	0,3051 x 10 ²	0,6905 x 10 ⁻⁴	0,2107 x 10 ⁻⁹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1100 x 10 ⁻²	0,4024 x 10 ⁻⁶	0,1099 x 10 ⁻²	0,2577 x 10 ⁻²	0,3859 x 10 ²	0,3563 x 10 ²	0,9492 x 10 ⁻⁴	0,3409 x 10 ⁻⁹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1300 x 10 ⁻²	0,6000 x 10 ⁻⁶	0,1399 x 10 ⁻²	0,1705 x 10 ⁻²	0,3503 x 10 ²	0,4691 x 10 ²	0,1762 x 10 ⁻³	0,2925 x 10 ⁻⁹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1500 x 10 ⁻²	0,1574 x 10 ⁻⁵	0,1499 x 10 ⁻²	0,9745 x 10	0,3069 x 10 ²	0,5957 x 10 ²	0,3336 x 10 ⁻³	0,2520 x 10 ⁻⁸
0,1000 x 10 ⁻²	0,1800 x 10 ⁻²	0,3000 x 10 ⁻⁵	0,1802 x 10 ⁻²	0,1948 x 10	0,1609 x 1 ²	0,8196 x 10 ²	0,1204 x 10 ⁻²	0,2386 x 10 ⁻⁷
0,1000 x 10 ⁻²	0,1900 x 10 ⁻²	0,1855 x 10 ⁻⁴	0,1898 x 10 ⁻²	0,5897 x 10	0,9295 x 10	0,9012 x 10 ²	0,2524 x 10 ⁻²	0,9530 x 10 ⁻⁷

(a) Hg_{total} = concentração total de mercúrio; (b) Cl⁻_{total} = concentração total de cloreto; (c) Cl⁻ = concentração de cloreto livre; (d) Cl⁻_{calc} = concentração total de cloreto calculada; (e) % Hg⁺² = porcentagem de mercúrio livre; (f) % HgCl⁺ = porcentagem de HgCl⁺; (g) % HgCl₂ = porcentagem de HgCl₂; (h) % HgCl₃⁻ = porcentagem de HgCl₃⁻; (i) % HgCl₄⁼ = porcentagem de HgCl₄⁼.

TABELA 10 - Continuação

Hg _{total} (a)	Cl ⁻ _{total} (b)	Cl ⁻ (c)	Cl ⁻ _{calc} (d)	% Hg ⁺² (e)	% HgCl ⁺ (f)	% HgCl ₂ (g)	% HgCl ₃ ⁻ (h)	% HgCl ₄ ⁼ (i)
0,1000 x 10 ⁻²	0,2000 x 10 ⁻²	0,5791 x 10 ⁻⁴	0,2002 x 10 ⁻²	0,1684 x 10 ⁻¹	0,1639 x 10 ¹	0,9833 x 10 ²	0,1702 x 10 ⁻¹	0,3574 x 10 ⁻⁵
0,1000 x 10 ⁻²	0,1950 x 10 ⁻²	0,5791 x 10 ⁻⁵	0,1952 x 10 ⁻²	0,1664 x 10	0,5058 x 10	0,9477 x 10 ²	0,5123 x 10 ⁻²	0,3734 x 10 ⁻⁶
0,1000 x 10 ⁻²	0,2000 x 10 ⁻²	0,1855 x 10 ⁻⁴	0,2002 x 10 ⁻²	0,1684 x 10 ⁻¹	0,1639 x 10	0,9833 x 10 ²	0,1702 x 10 ⁻¹	0,3974 x 10 ⁻⁵
0,1000 x 10 ⁻²	0,2050 x 10 ⁻²	0,5327 x 10 ⁻⁴	0,2048 x 10 ⁻²	0,2062 x 10 ⁻²	0,5765 x 10	0,9937 x 10 ²	0,2941 x 10 ⁻¹	0,3313 x 10 ⁻⁴
0,1000 x 10 ⁻²	0,2100 x 10 ⁻²	0,1001 x 10 ⁻³	0,2098 x 10 ⁻²	0,5856 x 10 ⁻³	0,3076 x 10	0,9960 x 10 ²	0,9305 x 10 ⁻¹	0,1172 x 10 ⁻³
0,1000 x 10 ⁻²	0,2299 x 10 ⁻²	0,1977 x 10 ⁻³	0,2198 x 10 ⁻²	0,1502 x 10 ⁻³	0,1558 x 10	0,9966 x 10 ²	0,1839 x 10	0,4576 x 10 ⁻³
0,1000 x 10 ⁻²	0,2250 x 10 ⁻²	0,2467 x 10 ⁻³	0,2248 x 10 ⁻²	0,9640 x 10 ⁻⁴	0,1248 x 10	0,9964 x 10 ²	0,2295 x 10	0,7127 x 10 ⁻³
0,1000 x 10 ⁻²	0,2300 x 10 ⁻²	0,2960 x 10 ⁻³	0,2298 x 10 ⁻²	0,6696 x 10 ⁻⁴	0,1040 x 10	0,9962 x 10 ²	0,2752 x 10	0,1025 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2350 x 10 ⁻²	0,3454 x 10 ⁻³	0,2348 x 10 ⁻²	0,4915 x 10 ⁻⁴	0,8910 x 10 ⁻¹	0,9959 x 10 ²	0,3211 x 10	0,1396 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2400 x 10 ⁻²	0,3940 x 10 ⁻³	0,2398 x 10 ⁻²	0,3758 x 10 ⁻⁴	0,7790 x 10 ⁻¹	0,9955 x 10 ²	0,3670 x 10	0,1825 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2450 x 10 ⁻²	0,4443 x 10 ⁻³	0,2448 x 10 ⁻²	0,2969 x 10 ⁻⁴	0,6923 x 10 ⁻¹	0,9952 x 10 ²	0,4127 x 10	0,2308 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2500 x 10 ⁻²	0,4938 x 10 ⁻³	0,2498 x 10 ⁻²	0,2403 x 10 ⁻⁴	0,6226 x 10 ⁻¹	0,9948 x 10 ²	0,4585 x 10	0,2850 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2600 x 10 ⁻²	0,5924 x 10 ⁻³	0,2597 x 10 ⁻²	0,1668 x 10 ⁻⁴	0,5186 x 10 ⁻¹	0,9939 x 10 ²	0,5496 x 10	0,4098 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2700 x 10 ⁻²	0,6915 x 10 ⁻³	0,2698 x 10 ⁻²	0,1223 x 10 ⁻⁴	0,4439 x 10 ⁻¹	0,9931 x 10 ²	0,6410 x 10	0,5579 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2800 x 10 ⁻²	0,7904 x 10 ⁻³	0,2797 x 10 ⁻²	0,9354 x 10 ⁻⁵	0,3880 x 10 ⁻¹	0,9922 x 10 ²	0,7320 x 10	0,7283 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2900 x 10 ⁻²	0,8891 x 10 ⁻³	0,2897 x 10 ⁻²	0,7386 x 10 ⁻⁵	0,3446 x 10 ⁻¹	0,9913 x 10 ²	0,8227 x 10	0,9207 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2950 x 10 ⁻²	0,9387 x 10 ⁻³	0,2947 x 10 ⁻²	0,6622 x 10 ⁻⁵	0,3262 x 10 ⁻¹	0,9909 x 10 ²	0,8683 x 10	0,1026 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3000 x 10 ⁻²	0,9886 x 10 ⁻³	0,2998 x 10 ⁻²	0,5968 x 10 ⁻⁵	0,3096 x 10 ⁻¹	0,9904 x 10 ²	0,9140 x 10	0,1137 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3050 x 10 ⁻²	0,1038 x 10 ⁻²	0,3047 x 10 ⁻²	0,5415 x 10 ⁻⁵	0,2949 x 10 ⁻¹	0,9900 x 10 ²	0,9589 x 10	0,1252 x 10 ⁻¹

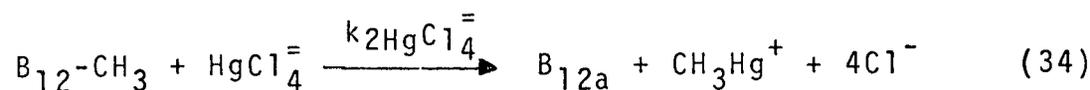
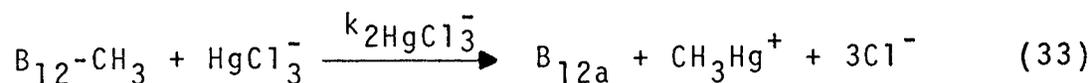
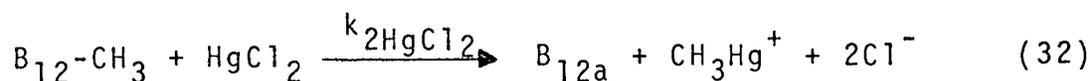
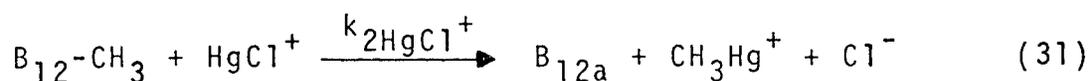
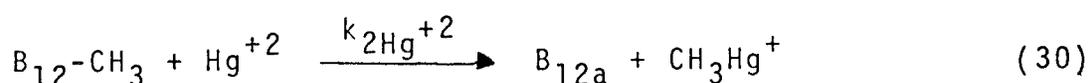
TABELA 10 - Continuação

Hg _{total} (a)	Cl ⁻ _{total} (b)	Cl ⁻ (c)	Cl ⁻ _{calc} (d)	% Hg ⁺² (e)	% HgCl ⁺ (f)	% HgCl ₂ (g)	% HgCl ₃ ⁻ (h)	% HgCl ₄ ⁼ (i)
0,1000 x 10 ⁻²	0,3100 x 10 ⁻²	0,1088 x 10 ⁻²	0,3098 x 10 ⁻²	0,4927 x 10 ⁻⁵	0,2812 x 10 ⁻¹	0,9895 x 10 ²	0,1005 x 10 ¹	0,1375 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3200 x 10 ⁻²	0,1186 x 10 ⁻²	0,3197 x 10 ⁻²	0,4137 x 10 ⁻⁵	0,2576 x 10 ⁻¹	0,9886 x 10 ²	0,1095 x 10 ¹	0,1635 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3300 x 10 ⁻²	0,1285 x 10 ⁻²	0,3297 x 10 ⁻²	0,3522 x 10 ⁻⁵	0,2375 x 10 ⁻¹	0,9877 x 10 ²	0,1185 x 10 ¹	0,1917 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3400 x 10 ⁻²	0,1384 x 10 ⁻²	0,3397 x 10 ⁻²	0,3033 x 10 ⁻⁵	0,2203 x 10 ⁻¹	0,9868 x 10 ²	0,1275 x 10 ¹	0,2222 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3600 x 10 ⁻²	0,1582 x 10 ⁻²	0,3597 x 10 ⁻²	0,2317 x 10 ⁻⁵	0,1924 x 10 ⁻¹	0,9850 x 10 ²	0,1455 x 10 ¹	0,2897 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3700 x 10 ⁻²	0,1681 x 10 ⁻²	0,3697 x 10 ⁻²	0,2052 x 10 ⁻⁵	0,1810 x 10 ⁻¹	0,9841 x 10 ²	0,1544 x 10 ¹	0,3266 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3800 x 10 ⁻²	0,1781 x 10 ⁻²	0,3798 x 10 ⁻²	0,1825 x 10 ⁻⁵	0,1706 x 10 ⁻¹	0,9831 x 10 ²	0,1634 x 10 ¹	0,3664 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3900 x 10 ⁻²	0,1877 x 10 ⁻²	0,3896 x 10 ⁻²	0,1639 x 10 ⁻⁵	0,1616 x 10 ⁻¹	0,9822 x 10 ²	0,1722 x 10 ¹	0,4072 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,4000 x 10 ⁻²	0,1977 x 10 ⁻²	0,3996 x 10 ⁻²	0,1478 x 10 ⁻⁵	0,1534 x 10 ⁻¹	0,9813 x 10 ²	0,1811 x 10 ¹	0,4508 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,4500 x 10 ⁻²	0,2473 x 10 ⁻²	0,4497 x 10 ⁻²	0,9405 x 10 ⁻⁶	0,1221 x 10 ⁻¹	0,9766 x 10 ²	0,2254 x 10 ¹	0,7017 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,5000 x 10 ⁻²	0,2968 x 10 ⁻²	0,4997 x 10 ⁻²	0,6498 x 10 ⁻⁶	0,1012 x 10 ⁻¹	0,9720 x 10 ²	0,2693 x 10 ¹	0,1006 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,5500 x 10 ⁻²	0,3461 x 10 ⁻²	0,5495 x 10 ⁻²	0,4755 x 10 ⁻⁶	0,8637 x 10 ⁻²	0,9673 x 10 ²	0,3125 x 10 ¹	0,1362 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,6000 x 10 ⁻²	0,3959 x 10 ⁻²	0,5998 x 10 ⁻²	0,3617 x 10 ⁻⁶	0,7515 x 10 ⁻²	0,9626 x 10 ²	0,3557 x 10 ¹	0,1772 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,6500 x 10 ⁻²	0,4453 x 10 ⁻²	0,6497 x 10 ⁻²	0,2845 x 10 ⁻⁶	0,6648 x 10 ⁻²	0,9579 x 10 ²	0,3982 x 10 ¹	0,2232 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,7000 x 10 ⁻²	0,4948 x 10 ⁻²	0,6997 x 10 ⁻²	0,2293 x 10 ⁻⁶	0,5954 x 10 ⁻²	0,9532 x 10 ²	0,4402 x 10 ¹	0,2741 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,8000 x 10 ⁻²	0,5933 x 10 ⁻²	0,7993 x 10 ⁻²	0,1579 x 10 ⁻⁶	0,4916 x 10 ⁻²	0,9438 x 10 ²	0,5227 x 10 ¹	0,3903 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,9000 x 10 ⁻²	0,6925 x 10 ⁻²	0,8996 x 10 ⁻²	0,1147 x 10 ⁻⁶	0,4170 x 10 ⁻²	0,9343 x 10 ²	0,6040 x 10 ¹	0,5265 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁻²	0,7914 x 10 ⁻²	0,9996 x 10 ⁻²	0,8697 x 10 ⁻⁷	0,3612 x 10 ⁻²	0,9248 x 10 ²	0,6832 x 10 ¹	0,6805 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁰	0,9704 x 10 ⁻¹	0,1001 x 10 ⁰	0,2076 x 10 ⁻⁹	0,1057 x 10 ⁻³	0,3320 x 10 ²	0,3007 x 10 ²	0,3673 x 10 ²

O gráfico % das espécies de mercúrio vs. $\log Cl_{livre}^-$ está ilustrado na Figura 10. Como se pode observar, à medida que aumenta a concentração de cloreto, existe um decréscimo da concentração de mercúrio (II) livre. Ao mesmo tempo, a concentração da espécie HgX^+ aumenta, passando por um máximo em $\log Cl_{livre}^- = -6,65$ para logo decrescer e dar lugar a formação da espécie HgX_2 .

3.3 - Efeito dos ânions na velocidade da reação da metilcobalamina com o mercúrio(II)

Na mesma faixa de concentração de cloreto, citada no parágrafo anterior, ocorre um decréscimo da constante de velocidade. Parece razoável supor que a eletrofilicidade da espécie Hg^{+2} seja maior que da espécie $HgCl^+$ e esta, por sua vez, seja maior que a de $HgCl_2$. Baseados nesta suposição é possível prever uma série de reações:



Considerando as equações (30)-(34), é possível prever que a constante de velocidade observada é uma função de

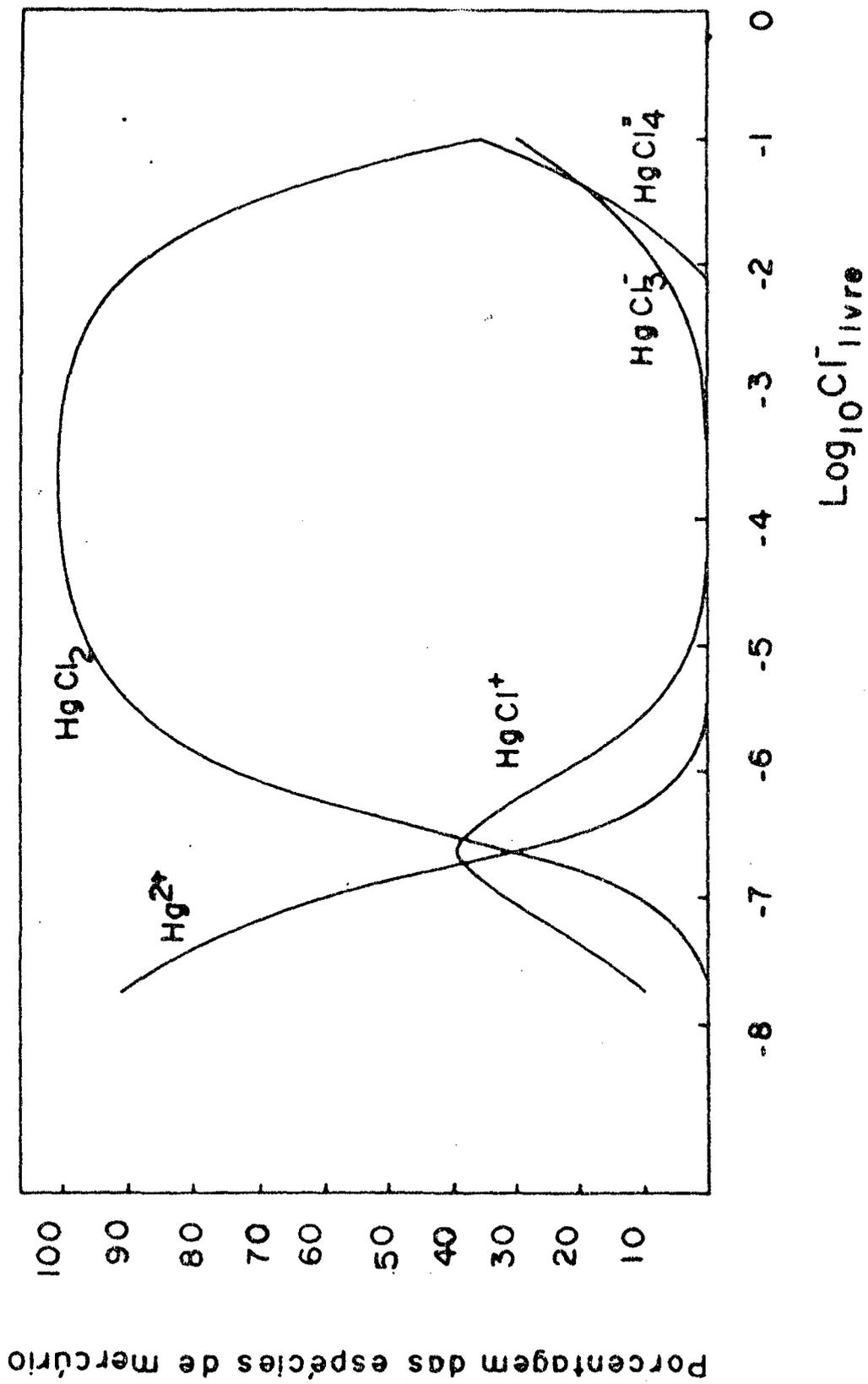


FIG. 10- Gráfico da porcentagem das espécies de mercúrio(II) vs. log Cl⁻ livre.

várias constantes específicas para cada uma das espécies de Hg(II). Assim, a equação (35) descreve a variação de k_{2obs} (constante observada de segunda ordem) em função das constantes $k_{2Hg^{+2}}$, k_{2HgCl_2} , $k_{2HgCl_3^-}$ e $k_{2HgCl_4^{2-}}$ que são as constantes de velocidades das espécies Hg^{+2} , $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ e $HgCl_4^{2-}$.

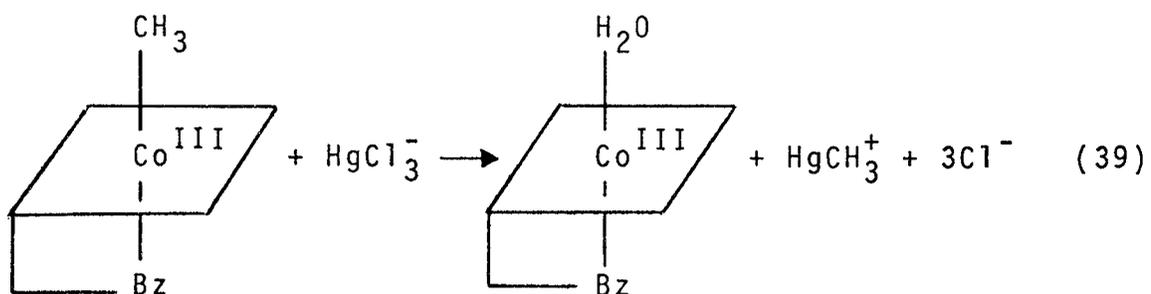
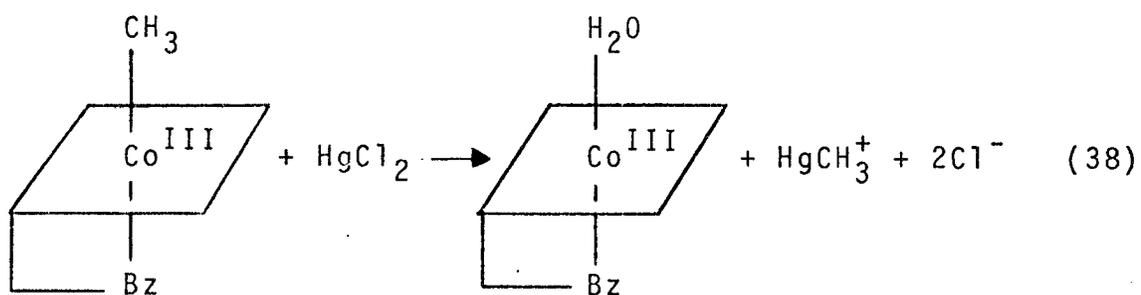
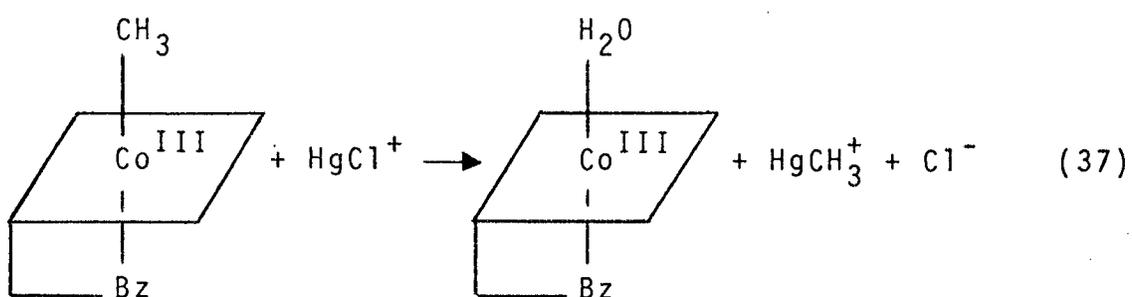
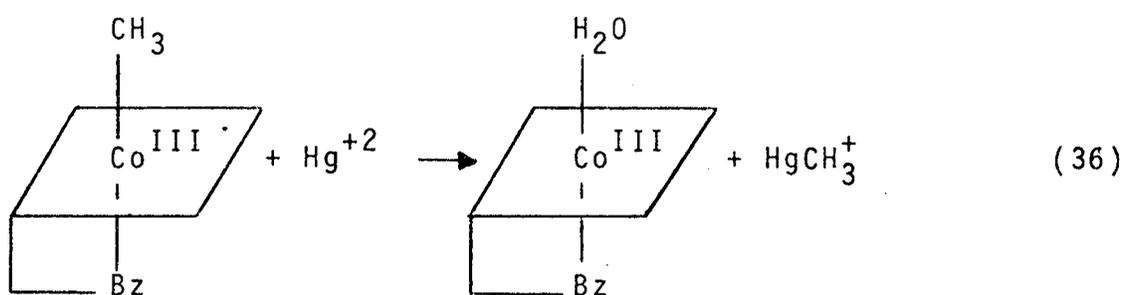
$$k_{2obs} = k_{2Hg^{+2}} X_{Hg^{+2}} + k_{2HgCl^+} X_{HgCl^+} + k_{2HgCl_2} X_{HgCl_2} + k_{2HgCl_3^-} X_{HgCl_3^-} + k_{2HgCl_4^{2-}} X_{HgCl_4^{2-}} \quad (35)$$

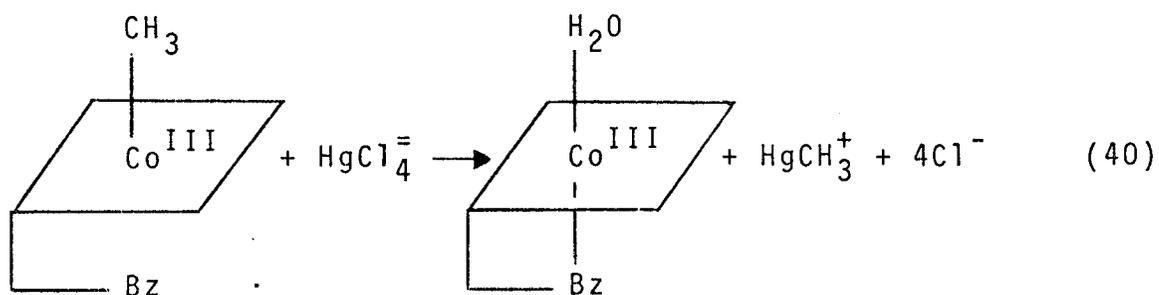
Na equação (35) os termos $X_{Hg^{+2}}$, X_{HgCl^+} , X_{HgCl_2} , $X_{HgCl_3^-}$ e $X_{HgCl_4^{2-}}$, referem-se às frações molares de cada uma das espécies.

3.4 - Efeito do pH na velocidade da reação da metilcobalamina com o mercúrio(II).

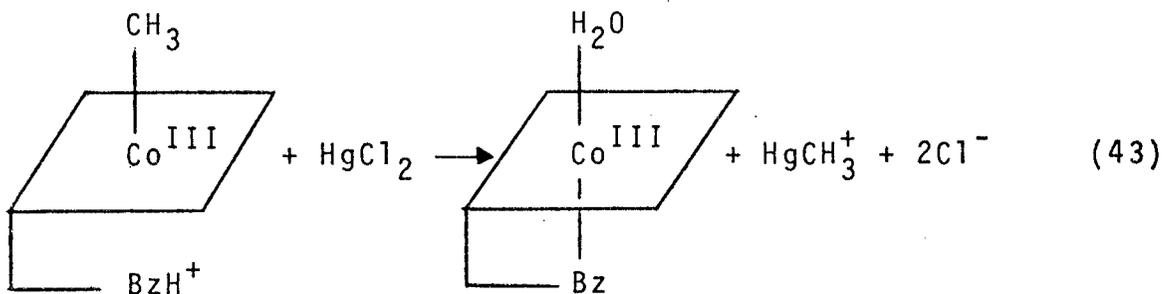
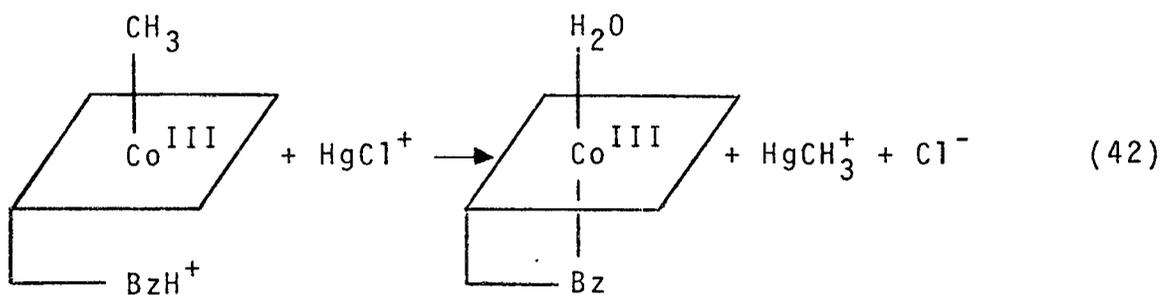
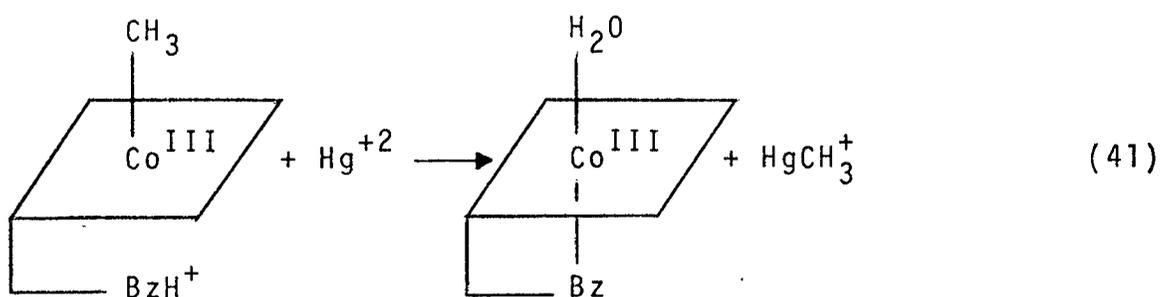
A equação (35) explica o efeito do íon cloreto mas não explica o efeito do pH na velocidade da reação. A constante de velocidade observada aumenta com uma elevação do pH de 1 a 5, conforme foi observado com os dados ilustrados nas Tabelas 2 - 8 já mostradas. Uma explicação para esse efeito está nas estruturas da metilcobalamina em equilíbrio, ou seja, as formas "coordenada" e "não coordenada". Considerando o equilíbrio de protonação da metilcobalamina ($pK_a = 2,63$ a $2,72$)⁵, é possível escrever as equações (36) - (45),

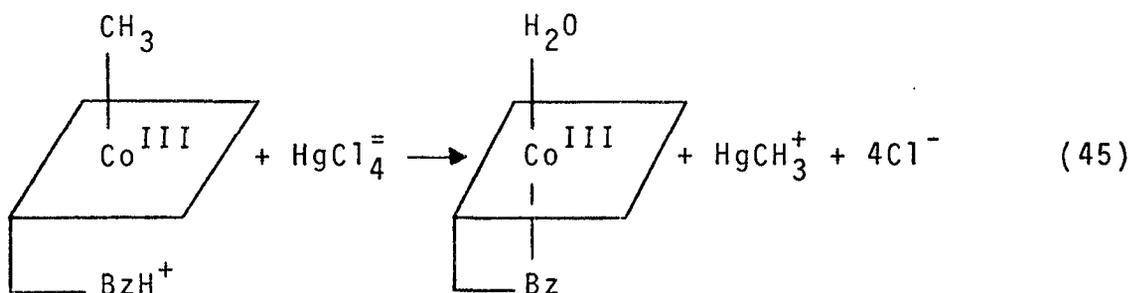
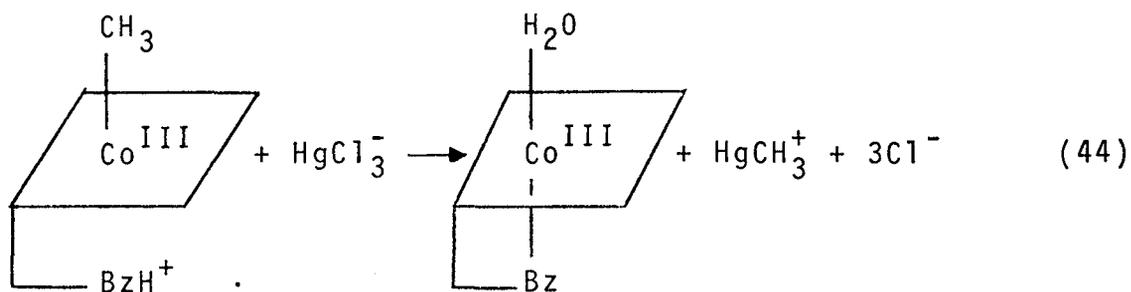
as quais descrevem a reação das diferentes espécies de Hg^{+2} com metilcobalamina "coordenada" (equações (36) a (40)).





e com a metilcobalamina "não coordenada" (equações (41) a (45)),





O fato que a velocidade da reação aumenta com uma elevação de pH de 1 a 5, pode ser devido a ser a reatividade da forma "coordenada" muito maior do que a "não coordenada". As Figuras 10 - 14 mostram a variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH. Esta hipótese parece ser razoável, já que na forma "coordenada" da metilcobalamina, o grupo benzimidazol coordenado com o cobalto na quinta posição atua doando elétrons, aumentando a densidade eletrônica do cobalto, favorecendo a saída do ânion CH_3^- .

Assim os dados deveriam ser discutidos por uma equação que levasse em conta a reatividade das formas protonada e não protonada da metilcobalamina (equação (46)).

$$k_{2\text{obs}} = \frac{k_2}{\left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_a}\right)} \quad (46)$$

Na verdade, é possível, usando a equação (46), estimar um valor cinético do pKa a partir dos dados nas Figuras 11 e 12. O pKa estimado foi de $2,75 \pm 0,45$. Assim, a vitamina B₁₂ na forma "coordenada" seria a espécie reativa em solução.

Baseado na dependência de k_{obs} na concentração de cloreto e na distribuição das diferentes espécies de HgX_n^{2-n} nos parece a primeira vista válido supor que $k_{2HgCl_3^-} = k_{2HgCl_4^{2-}} = 0$. Assim, é possível prever que a constante de velocidade é uma função das espécies de Hg(II) mais ativas (Hg^{+2} , $HgCl^+$ e $HgCl_2$) e também função da forma "coordenada" da metilcobalamina. A equação (47) descreve a variação de k_{2obs} em função das constantes $k_{2Hg^{+2}}$, k_{2HgCl^+} e k_{2HgCl_2} , que são as constantes de velocidade das espécies Hg^{+2} , $HgCl^+$ e $HgCl_2$; e $X_{Hg^{+2}}$, X_{HgCl^+} , X_{HgCl_2} e $X_{\text{"coordenada"}}$ que são as frações molares das espécies Hg^{+2} , $HgCl^+$, $HgCl_2$ e da metilcobalamina na forma "coordenada", respectivamente.

$$k_{2obs} = k_{2Hg^{+2}} X_{Hg^{+2}} X_{\text{"coordenada"}} + k_{2HgCl^+} X_{HgCl^+} X_{\text{"coordenada"}} + k_{2HgCl_2} X_{HgCl_2} X_{\text{"coordenada"}} \quad (47)$$

A fim de testar a validade dos procedimentos feitos na obtenção da equação (47), determinou-se, através dos gráficos mostrados nas Figuras 11 - 15, os valores das constantes de velocidade de segunda ordem independentes da fração molar da metilcobalamina na forma "coordenada", $k_2 /$

X "coordenada", para as concentrações de cloreto iguais a $1,8 \times 10^{-3}$ M; $2,0 \times 10^{-3}$ M; $2,2 \times 10^{-3}$ M; $3,0 \times 10^{-3}$ M ; $5,0 \times 10^{-3}$ M e 10×10^{-3} M. Os valores encontrados estão na Tabela 11.

O gráfico da Figura 7, visto anteriormente, mostra que para $[Cl^-] \leq 3,0 \times 10^{-3}$ M a k_{2obs} aumenta rapidamente numa curva exponencial, enquanto que para $[Cl^-] > 3,0 \times 10^{-3}$ M, a variação é suave, decrescendo com um aumento de cloreto. Neste último intervalo a espécie predominante é $HgCl_2$ como foi visto na Tabela 10. Isto faz supor que a constante de segunda ordem da espécie $HgCl_2$ seja menor do que para as espécies Hg^{+2} e $HgCl^+$. Dividindo a equação (47) pela fração molar da metilcobalamina "coordenada", pode-se escrevê-la numa forma mais conveniente (equação (48)).

$$\frac{k_2}{X \text{ "coordenada"}} = k_{2Hg^{+2}} X_{Hg^{+2}} + k_{2HgCl^+} X_{HgCl^+} + k_{2HgCl_2} X_{HgCl_2} \quad (48)$$

Substituindo os valores conhecidos de k_2 / X "coordenada", Hg^{+2} , $HgCl^+$ e $HgCl_2$ para as respectivas concentrações de cloreto, determinou-se as constantes de segunda ordem das espécies Hg^{+2} , $HgCl^+$ e $HgCl_2$. A Tabela 2 mostra os valores de k_2 / X "coordenada" determinados, utilizando a equação (48). Estes valores, assim como os de $k_{2Hg^{+2}}$, k_{2HgCl^+} e k_{2HgCl_2} foram determinados por ajustamento em um processo iterativo em que os resultados obtidos para k_2 / X "coordenada" foram comparados com os da Tabela 11.

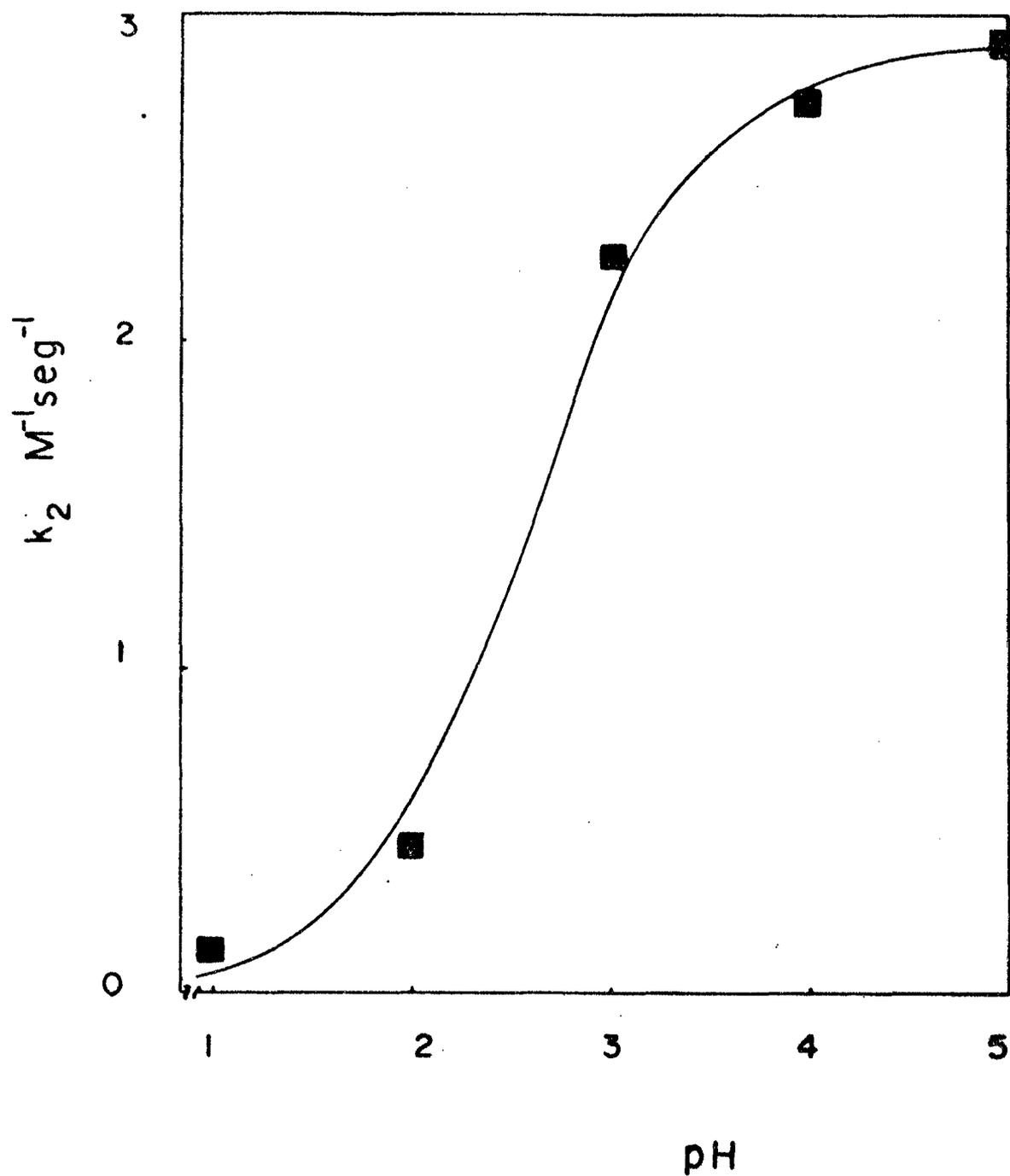


FIG. 11 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ para a reação da metilcobalamina com espécies de mercúrio(II). a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

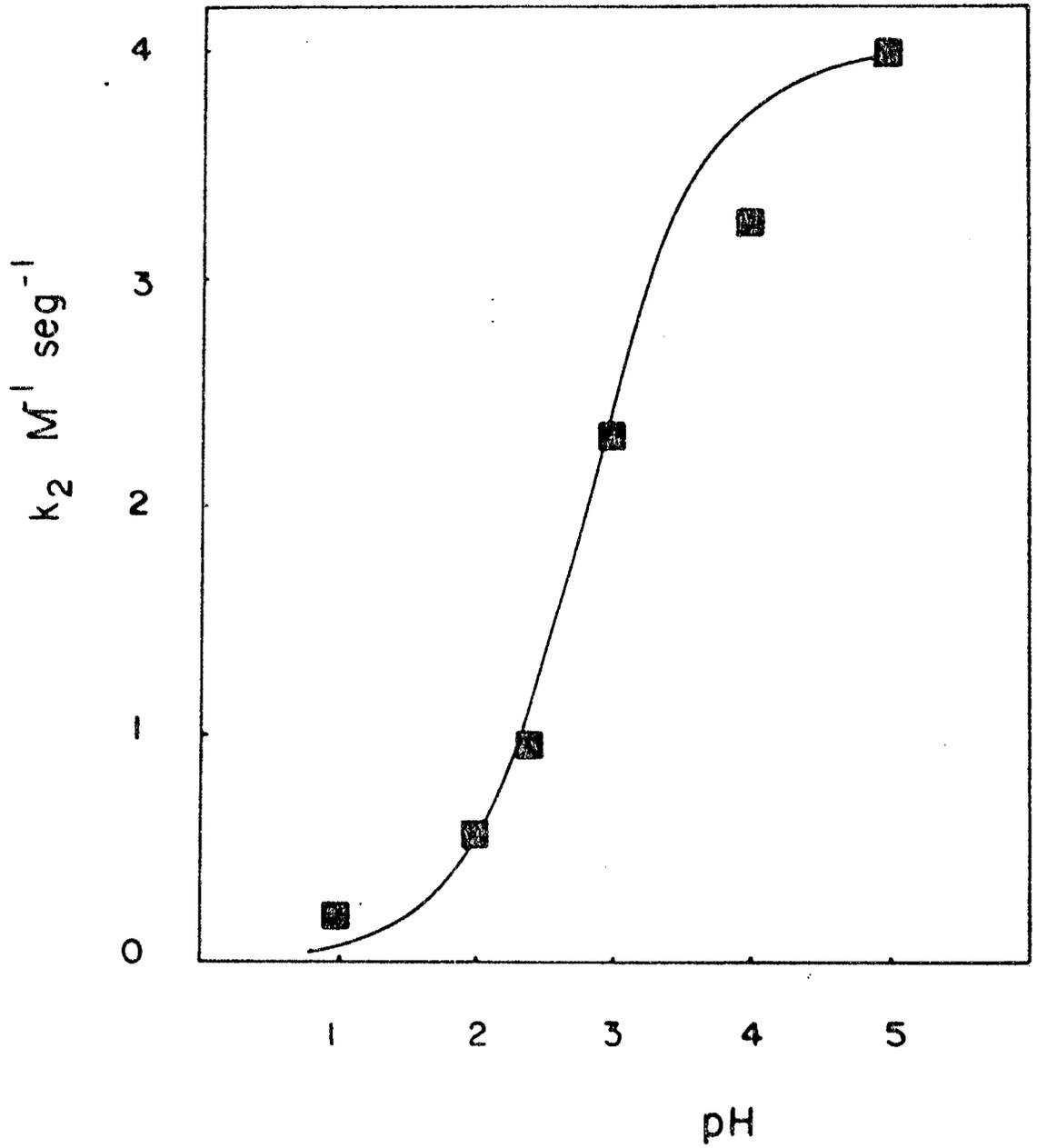


FIG. 12 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $5,0 \times 10^{-3} M$ para a reação da metilcobalamina com espécies de mercúrio(II) a $25,0^\circ C$.

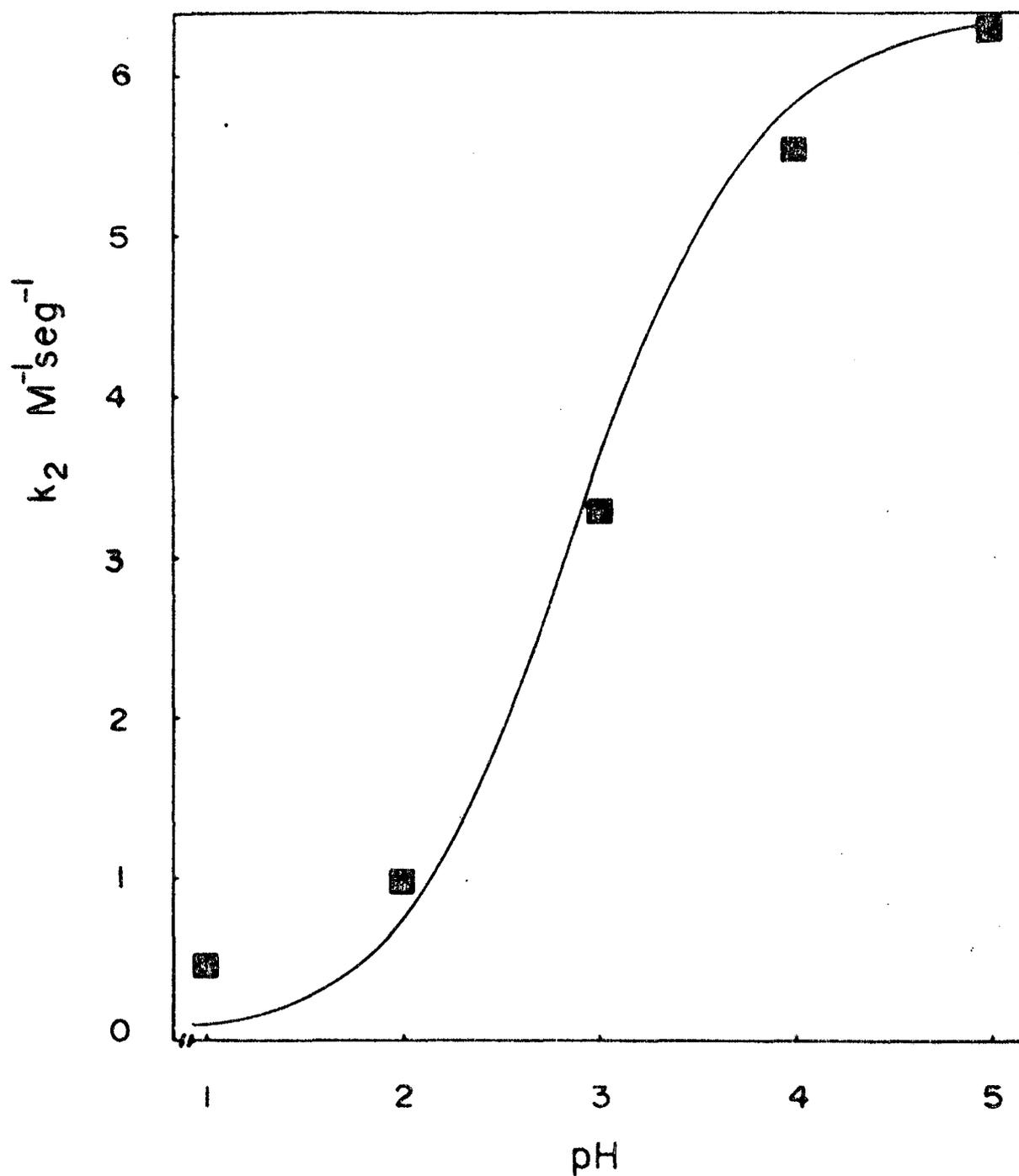


FIG. 13 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $3,0 \times 10^{-3} M$ para a reação da metilcobalamina com espécies de mercúrio(II), a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

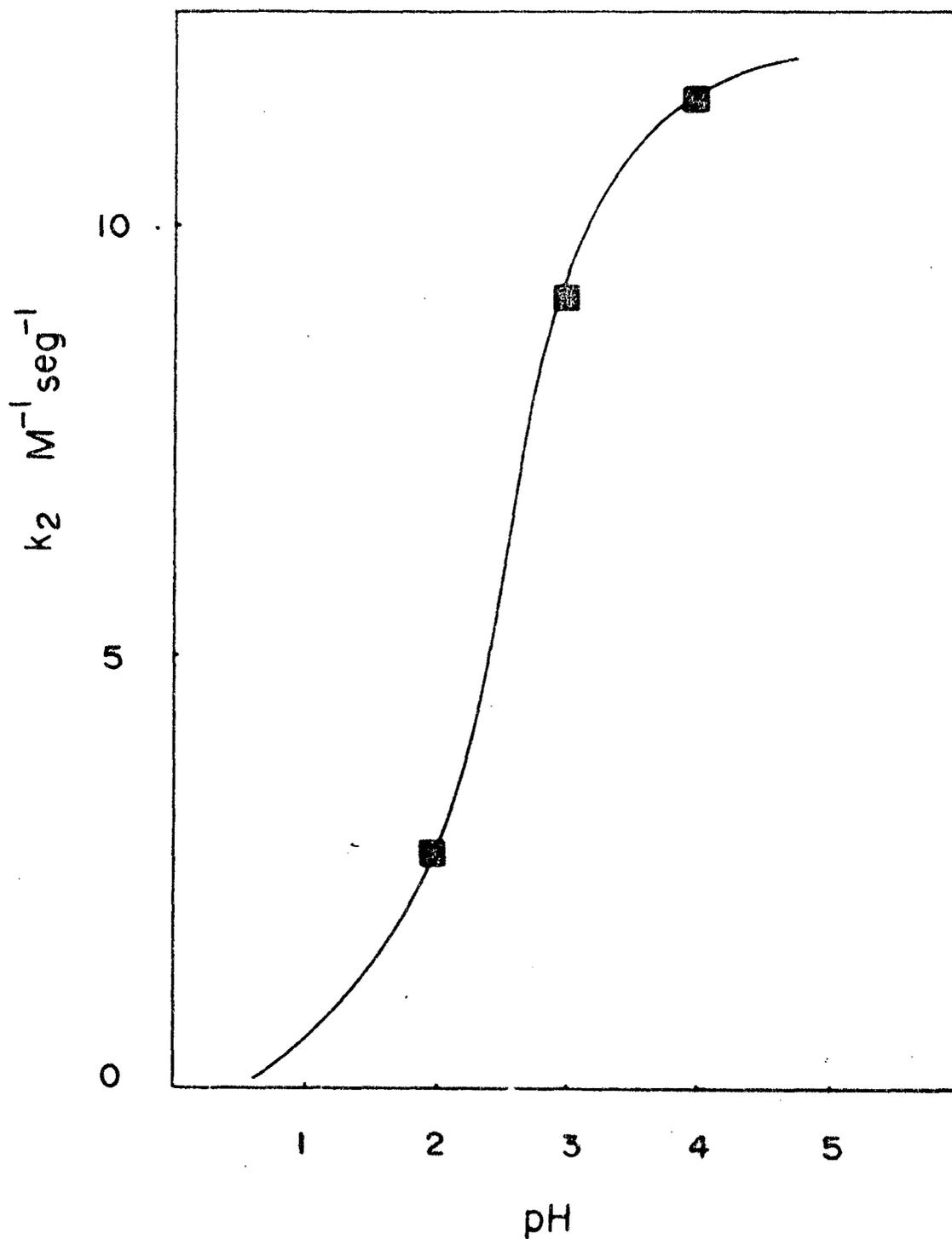


FIG. 14 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $2,2 \times 10^{-3} M$ para a reação da metilcobalamina com espécies de mercúrio(II), a $25,0^\circ C$.

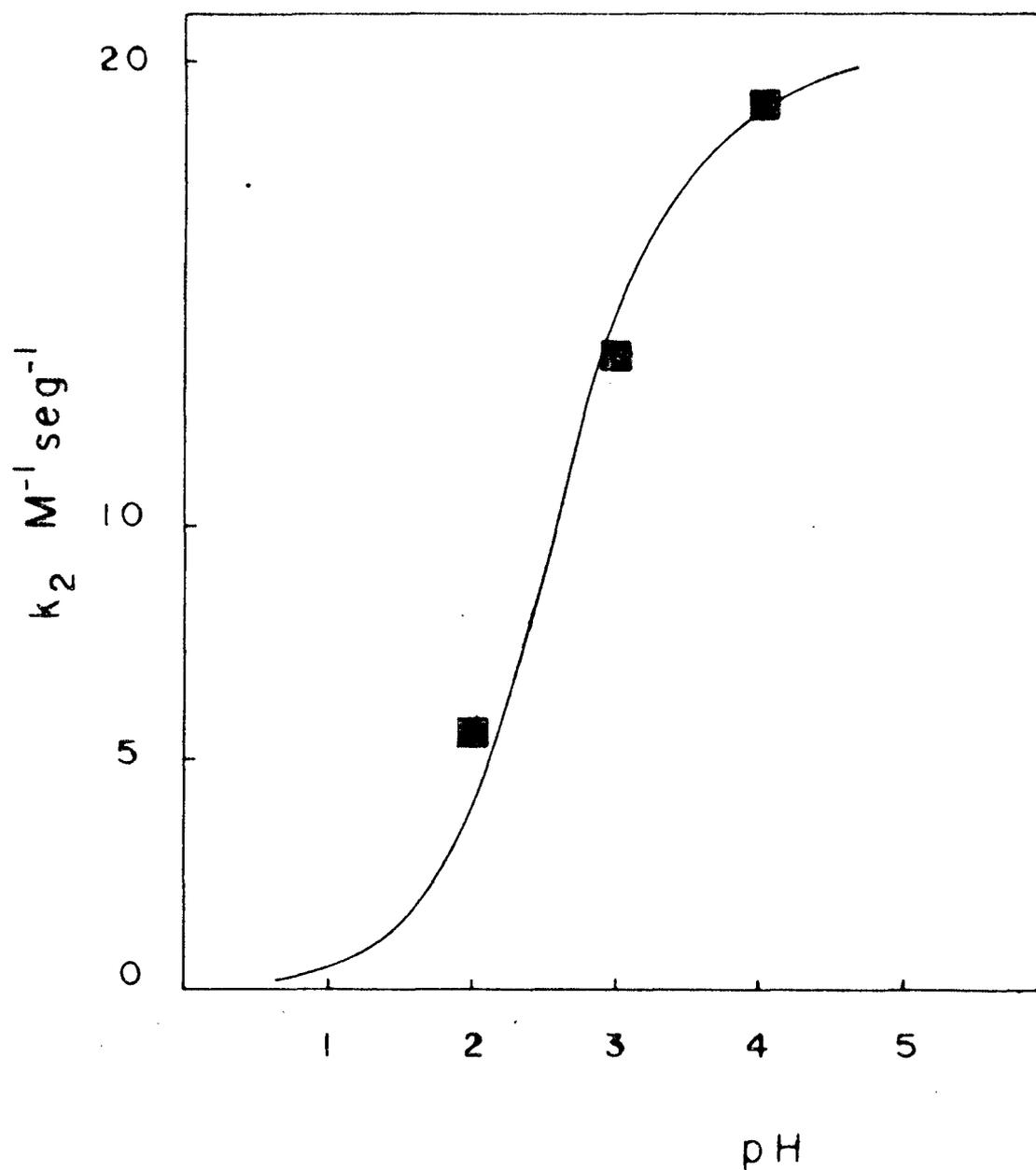


FIG. 15 - Gráfico da variação da constante de velocidade de segunda ordem com o pH, na concentração de cloreto igual a $2,0 \times 10^{-3}$ M para a reação da metilcobalamina com espécies de mercúrio (II) a $25,0$ °C.

TABELA 11 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem observada independente da fração molar da metilcobalamina para a reação desta com o Hg(II) em função da concentração de cloreto.^(a)

$\text{Cl}^- \times 10^3 \text{ M}$	k_2 / "coordenada"
2,0	20
2,2	12
3,0	6,3
5,0	4,0
10	2,9

(a) As constantes de segunda ordem foram determinadas a partir dos gráficos mostrados nas Figuras 10 - 14, a 25 °C.

TABELA 12 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem independente da fração molar da metilcobalamina na forma "coordenada" para a reação desta com o mercúrio(II) em função da concentração de cloreto.^(a), a 25,0°C.

Cl^-_{total}	Hg^{+2}	$HgCl^+$	$HgCl_2$	$k_2/"coordenada"$
1,80	$0,195 \times 10^{-1}$	1,161	0,820	$3,88 \times 10^3$
1,90	$0,590 \times 10^{-2}$	$0,928 \times 10^{-1}$	0,901	$1,71 \times 10^3$
1,95	$0,666 \times 10^{-2}$	$0,506 \times 10^{-1}$	0,948	$1,51 \times 10^3$
2,00	$0,168 \times 10^{-3}$	$0,164 \times 10^{-1}$	0,983	216
2,05	$0,206 \times 10^{-4}$	$0,576 \times 10^{-2}$	0,994	73,9
2,10	$0,586 \times 10^{-5}$	$0,308 \times 10^{-2}$	0,996	40,1
2,20	$0,150 \times 10^{-5}$	$0,156 \times 10^{-2}$	0,997	21,5
2,25	$0,964 \times 10^{-6}$	$0,125 \times 10^{-2}$	0,996	17,7
2,30	$0,670 \times 10^{-6}$	$0,104 \times 10^{-2}$	0,996	15,2
2,50	$0,240 \times 10^{-6}$	$0,623 \times 10^{-3}$	0,995	10,1
2,90	$0,739 \times 10^{-7}$	$0,345 \times 10^{-3}$	0,991	6,78
2,95	$0,662 \times 10^{-7}$	$0,326 \times 10^{-3}$	0,991	6,56
3,00	$0,597 \times 10^{-7}$	$0,310 \times 10^{-3}$	0,990	6,36
3,05	$0,542 \times 10^{-7}$	$0,295 \times 10^{-3}$	0,990	6,18
3,10	$0,493 \times 10^{-7}$	$0,281 \times 10^{-3}$	0,989	6,00
4,50	$0,940 \times 10^{-8}$	$0,122 \times 10^{-3}$	0,977	4,07
5,00	$0,650 \times 10^{-8}$	$0,101 \times 10^{-3}$	0,972	3,80
5,50	$0,476 \times 10^{-8}$	$0,864 \times 10^{-4}$	0,967	3,61
7,00	$0,229 \times 10^{-8}$	$0,595 \times 10^{-4}$	0,953	3,25
9,00	$0,115 \times 10^{-8}$	$0,417 \times 10^{-4}$	0,934	2,99
10,00	$0,870 \times 10^{-9}$	$0,361 \times 10^{-4}$	0,925	2,90
100,00	$0,208 \times 10^{-11}$	$0,106 \times 10^{-5}$	0,332	0,896

(a) Os valores utilizados para as constantes de segunda ordem das espécies de mercúrio(II) são: $k_{2Hg^{+2}} = 1 \times 10^5 M^{-1} seg^{-1}$; $k_{2HgCl^+} = 1,2 \times 10^4 M^{-1} seg^{-1}$ e $k_{2HgCl_2} = 2,66 M^{-1} seg^{-1}$.

Os valores encontrados para as constantes de segunda ordem das espécies de mercúrio(II) são: $k_{2\text{Hg}^{+2}} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$; $k_{2\text{HgCl}^+} = 1,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ e $k_{2\text{HgCl}_2} = 2,66 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$.

Nas concentrações mais altas de cloreto, ou seja, $[\text{Cl}^-] \gg 3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; os resultados obtidos foram bem claros, pois uma variação de $\pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ na concentração de cloreto (o que está dentro do erro experimental) pode apresentar um erro relativo de até 12,6 % na determinação da constante de segunda ordem para a reação da metilcobalamina com o mercúrio(II) em presença de cloreto. Enquanto que para $[\text{Cl}^-] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; uma variação de $\pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ apresenta, na determinação da constante, um erro relativo de até 770 %. Para o cálculo das constantes experimentais consideradas, o erro teórico foi menor que 4 %.

3.5 - Reação da metilcobalamina com o mercúrio(II) em presença de brometo.

Os valores da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com Hg(II) em função da concentração de brometo para $\text{pH} = 3,0$ estão ilustrados na Tabela 11. Utilizando os valores da constante de velocidade, foi montado um gráfico $\log k_2$ vs. $[\text{Br}^-]$, que está ilustrado na Figura 16. Assim como foi visto para cloreto, observa-se também que à medida que aumenta a concentração do íon brometo, existe um decréscimo no valor da constante de velocidade observada. Usando o programa de computação descrito no apên

TABELA 13 - Variação da constante de velocidade para a reação da metilcobalamina com mercúrio(II) em função da concentração de brometo a pH = 3,0. (a)

Br^- moles/l	k_{obs} (b) seg^{-1}	$k_{2\text{obs}}$ (c) $\text{M}^{-1}\text{seg}^{-1}$
$1,80 \times 10^{-3}$	$79,8 \times 10^{-3}$	79,8
$1,90 \times 10^{-3}$	$9,50 \times 10^{-3}$	9,50
$2,00 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	1,68
$3,00 \times 10^{-3}$	$0,659 \times 10^{-3}$	0,659
$10,00 \times 10^{-3}$	$0,291 \times 10^{-3}$	0,291

(a) Força iônica = 1,0 ; mantida com $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$, a $T = 25^\circ\text{C}$

(b) $\text{Hg}^{+2} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{CH}_3\text{-B}_{12} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ M}$.

(c) Calculado a partir da constante de primeira ordem e da concentração de mercúrio adicionado.

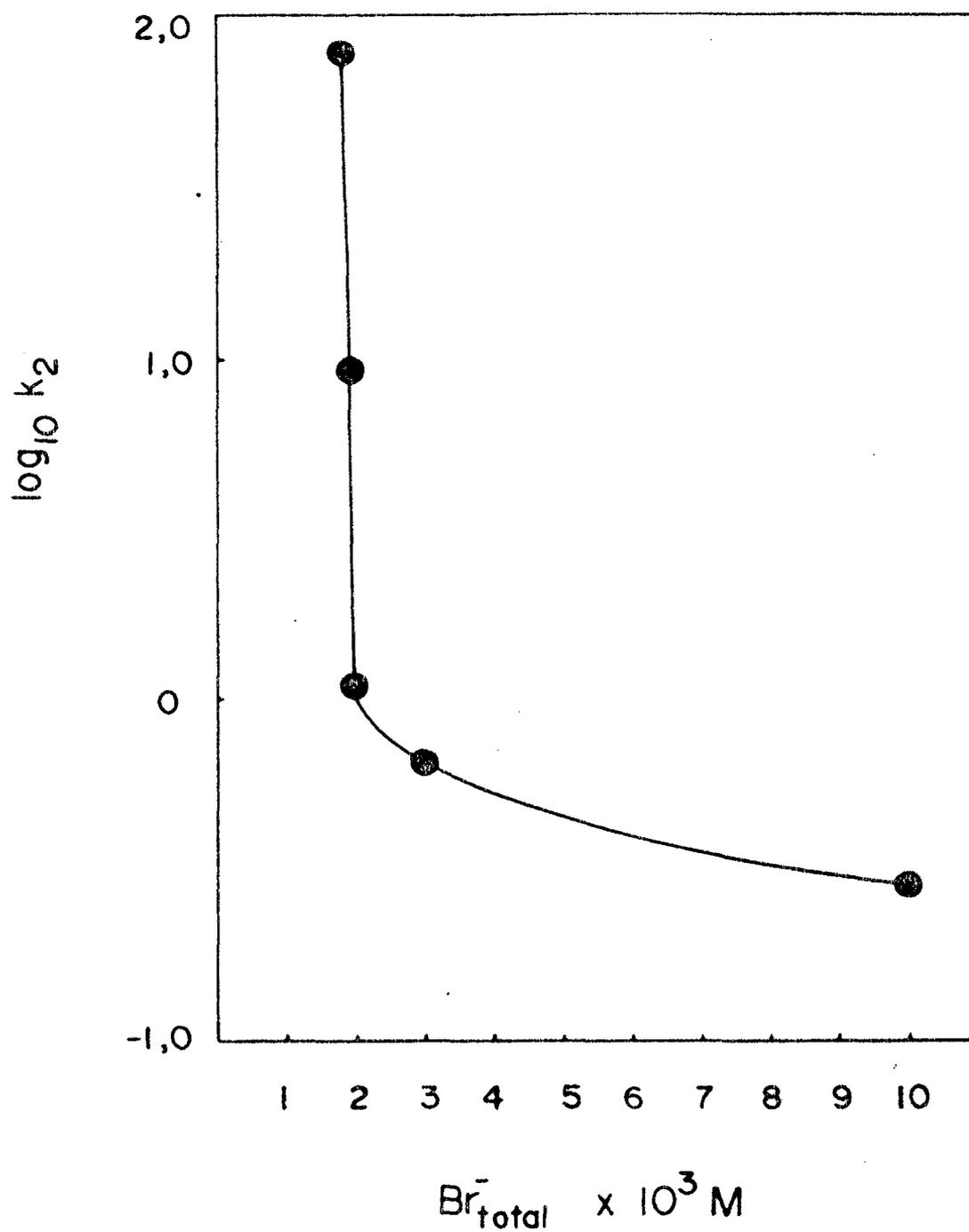


FIG. 16 - Gráfico $\log k_2$ vs. Br^- , para valor de $\text{pH} = 3,0$ para a reação da metilcobalamina com mercúrio(II) em presença de brometo, a $25,0^\circ\text{C}$.

dice 1 e as constantes de estabilidade $K_{\text{HgBr}^+} = 10^{9,0}$, $K_{\text{HgBr}_2} = 10^{17,1}$; $K_{\text{HgBr}_3^-} = 10^{19,4}$ e $K_{\text{HgBr}_4^{2-}} = 10^{21,0}$ permitiram o cálculo de Br^- livre, da porcentagem de Hg^{+2} e das diferentes espécies complexadas de mercúrio (Tabela 14). O gráfico porcentagem das espécies de mercúrio vs. $\log [\text{Br}^-]$ livre está ilustrado na Figura 17. Como se pode observar, à medida que aumenta a concentração de brometo, existe um decréscimo da concentração de mercúrio(II) livre mais acentuado do que no caso do cloreto. Ao mesmo tempo, a concentração da espécie HgBr^+ aumenta, passando por um máximo em $\log [\text{Br}^-]_{\text{livre}} = -8,5$. Na mesma faixa de concentração de ânions Br^- e Cl^- , ocorre um decréscimo da constante de velocidade mais acentuada no caso do brometo do que no do cloreto.

Os resultados obtidos na reação da metilcobalamina com mercúrio(II) em presença de brometo vem confirmar a hipótese de que as espécies ativas na remoção do carbânio CH_3^- da $\text{CH}_3\text{-B}_{12}$ são Hg^{+2} maior do que HgX^+ e HgX_2 , respectivamente na ordem de maior eletrofilicidade para o menor.

Resta agora determinar os valores de $k_{2\text{HgBr}^+}$ e $k_{2\text{HgBr}_2}$. Inicialmente, foram determinados os valores de k_2/X "coordenada", utilizando a equação (46) vista anteriormente; para concentrações de brometo $1,8 \times 10^{-3}$ M; $1,9 \times 10^{-3}$ M; $2,0 \times 10^{-3}$ M; $3,0 \times 10^{-3}$ M e $10,0 \times 10^{-3}$ M; ilustrados na Tabela 14.

Utilizando uma equação semelhante a (48), equação (49), foram substituídos os valores conhecidos de k_2/X "coor

TABELA 14 - Determinação da concentração molar de brometo livre e a porcentagem de mercúrio livre e das espécies complexadas.

Hg _{total} (a)	Br ⁻ _{total} (b)	Br ⁻ (c)	Br ⁻ _{calc} (d)	% Hg ⁺² (e)	% HgBr ⁺ (f)	% HgBr ₂ (g)	% HgBr ₃ ⁻ (h)	% HgBr ₄ ⁼ (i)
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁻³	0,1080 x 10 ⁻⁹	0,9997 x 10 ⁻⁴	0,9014 x 10 ²	0,9732 x 10 ¹	0,1323 x 10 ⁰	0,2850 x 10 ⁻⁸	0,1225 x 10 ⁻¹⁶
0,1000 x 10 ⁻²	0,3000 x 10 ⁻³	0,3833 x 10 ⁻⁹	0,2998 x 10 ⁻³	0,7134 x 10 ²	0,2734 x 10 ²	0,1320 x 10 ¹	0,1009 x 10 ⁻⁶	0,1540 x 10 ⁻¹⁴
0,1000 x 10 ⁻²	0,5000 x 10 ⁻³	0,7729 x 10 ⁻⁹	0,4996 x 10 ⁻³	0,5411 x 10 ²	0,4182 x 10 ²	0,4970 x 10 ¹	0,6276 x 10 ⁻⁶	0,1931 x 10 ⁻¹³
0,1000 x 10 ⁻²	0,7000 x 10 ⁻³	0,1344 x 10 ⁻⁸	0,6997 x 10 ⁻³	0,3888 x 10 ²	0,5227 x 10 ²	0,8847 x 10 ¹	0,2373 x 10 ⁻⁵	0,1270 x 10 ⁻¹²
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁻²	0,2814 x 10 ⁻⁸	0,9993 x 10 ⁻³	0,2079 x 10 ²	0,5849 x 10 ²	0,2072 x 10 ²	0,1163 x 10 ⁻⁴	0,1303 x 10 ⁻¹¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1100 x 10 ⁻²	0,3579 x 10 ⁻⁸	0,1099 x 10 ⁻²	0,1615 x 10 ²	0,5780 x 10 ²	0,2605 x 10 ²	0,1860 x 10 ⁻⁴	0,2651 x 10 ⁻¹¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1300 x 10 ⁻²	0,5884 x 10 ⁻⁸	0,1299 x 10 ⁻²	0,8894 x 10 ¹	0,5233 x 10 ²	0,3877 x 10 ²	0,4552 x 10 ⁻⁴	0,1056 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1400 x 10 ⁻²	0,7677 x 10 ⁻⁸	0,1899 x 10 ⁻²	0,6212 x 10 ¹	0,4769 x 10 ²	0,4610 x 10 ²	0,7061 x 10 ⁻⁴	0,2158 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1450 x 10 ⁻²	0,8826 x 10 ⁻⁸	0,1449 x 10 ⁻²	0,5093 x 10 ¹	0,4495 x 10 ²	0,4995 x 10 ²	0,8796 x 10 ⁻⁴	0,3691 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1500 x 10 ⁻²	0,1023 x 10 ⁻⁷	0,1499 x 10 ⁻²	0,4100 x 10 ¹	0,4192 x 10 ²	0,5398 x 10 ²	0,1101 x 10 ⁻³	0,4484 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1550 x 10 ⁻²	0,1193 x 10 ⁻⁷	0,1549 x 10 ⁻²	0,3241 x 10 ¹	0,3867 x 10 ²	0,5809 x 10 ²	0,1383 x 10 ⁻³	0,6559 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1600 x 10 ⁻²	0,1408 x 10 ⁻⁷	0,1598 x 10 ⁻²	0,2497 x 10 ¹	0,3516 x 10 ²	0,6234 x 10 ²	0,1752 x 10 ⁻³	0,9819 x 10 ⁻¹⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,1650 x 10 ⁻²	0,1686 x 10 ⁻⁷	0,1649 x 10 ⁻²	0,1863 x 10 ¹	0,3142 x 10 ²	0,6671 x 10 ²	0,2245 x 10 ⁻³	0,1507 x 10 ⁻⁹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1700 x 10 ⁻²	0,2057 x 10 ⁻⁷	0,1698 x 10 ⁻²	0,1336 x 10 ¹	0,2749 x 10 ²	0,7118 x 10 ²	0,2921 x 10 ⁻³	0,2392 x 10 ⁻⁹

(a) Hg_{total} = concentração total de mercúrio(II); (b) Br⁻_{total} = concentração total de cloreto; (c) Br⁻ = concentração de brometo livre; (d) Br⁻_{calc} = concentração total de cloreto calculada; (e) % Hg⁺² = porcentagem de mercúrio livre; (f) % HgBr⁺ = porcentagem de HgBr⁺; (g) % HgBr₂ = porcentagem de HgBr₂; (h) % HgBr₃⁻ = porcentagem de HgBr₃⁻; (i) % HgBr₄⁼ = porcentagem de HgBr₄⁼.

TABELA 14 - Continuação

Hg _{total} (a)	Br ⁻ _{total} (b)	Br ⁻ (c)	Br ⁻ _{calc} (d)	% Hg ⁺² (e)	% HgBr ⁺ (f)	% HgBr ₂ (f)	% HgBr ₃ ⁻ (h)	% HgBr ₄ ⁼ (i)
0,1000 x 10 ⁻²	0,1750 x 10 ⁻²	0,2577 x 10 ⁻⁷	0,1748 x 10 ⁻²	0,9068 x 10 ⁰	0,2335 x 10 ²	0,7474 x 10 ²	0,3894 x 10 ⁻³	0,3594 x 10 ⁻⁹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1800 x 10 ⁻²	0,3355 x 10 ⁻⁷	0,1798 x 10 ⁻²	0,5673 x 10 ⁰	0,1903 x 10 ²	0,8040 x 10 ²	0,5382 x 10 ⁻³	0,7159 x 10 ⁻⁹
0,1000 x 10 ⁻²	0,1850 x 10 ⁻²	0,4644 x 10 ⁻⁷	0,1848 x 10 ⁻²	0,3134 x 10 ⁰	0,1456 x 10 ²	0,8513 x 10 ²	0,7869 x 10 ⁻³	0,1459 x 10 ⁻⁸
0,1000 x 10 ⁻²	0,1900 x 10 ⁻²	0,7496 x 10 ⁻⁷	0,1902 x 10 ⁻²	0,1277 x 10 ⁰	0,9559 x 10 ¹	0,9030 x 10 ²	0,1351 x 10 ⁻²	0,4030 x 10 ⁻⁸
0,1000 x 10 ⁻²	0,1950 x 10 ⁻²	0,1587 x 10 ⁻⁶	0,1952 x 10 ⁻²	0,3004 x 10 ⁻¹	0,4766 x 10 ¹	0,9520 x 10 ²	0,3014 x 10 ⁻²	0,1903 x 10 ⁻⁷
0,1000 x 10 ⁻²	0,2000 x 10 ⁻²	0,1869 x 10 ⁻⁵	0,1998 x 10 ⁻²	0,2268 x 10 ⁻³	0,4230 x 10 ⁰	0,9954 x 10 ²	0,3712 x 10 ⁻¹	0,2752 x 10 ⁻⁵
0,1000 x 10 ⁻²	0,2050 x 10 ⁻²	0,4019 x 10 ⁻⁴	0,2048 x 10 ⁻²	0,4878 x 10 ⁻⁶	0,1960 x 10 ⁻¹	0,9918 x 10 ²	0,7953 x 10 ⁰	0,1272 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2100 x 10 ⁻²	0,8187 x 10 ⁻⁴	0,2098 x 10 ⁻²	0,1166 x 10 ⁻⁶	0,9544 x 10 ⁻²	0,9838 x 10 ²	0,1607 x 10 ¹	0,5237 x 10 ⁻²
0,1000 x 10 ⁻²	0,2200 x 10 ⁻²	0,1656 x 10 ⁻³	0,2198 x 10 ⁻²	0,2802 x 10 ⁻⁷	0,4641 x 10 ⁻²	0,9678 x 10 ²	0,3198 x 10 ¹	0,2109 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,2250 x 10 ⁻²	0,2075 x 10 ⁻³	0,2248 x 10 ⁻²	0,1770 x 10 ⁻⁷	0,3674 x 10 ⁻²	0,9599 x 10 ²	0,3975 x 10 ¹	0,3224 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,2300 x 10 ⁻²	0,2496 x 10 ⁻³	0,2298 x 10 ⁻²	0,1214 x 10 ⁻⁷	0,3030 x 10 ⁻²	0,9521 x 10 ²	0,4741 x 10 ¹	0,4710 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,2400 x 10 ⁻²	0,3337 x 10 ⁻³	0,2398 x 10 ⁻²	0,6682 x 10 ⁻⁸	0,2230 x 10 ⁻²	0,9368 x 10 ²	0,6237 x 10 ¹	0,6235 x 10 ⁻¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,2500 x 10 ⁻²	0,4184 x 10 ⁻³	0,2498 x 10 ⁻²	0,4182 x 10 ⁻⁸	0,1750 x 10 ⁻²	0,9217 x 10 ²	0,7695 x 10 ¹	0,1282 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,2600 x 10 ⁻²	0,5030 x 10 ⁻³	0,2598 x 10 ⁻²	0,2848 x 10 ⁻⁸	0,1433 x 10 ⁻²	0,9071 x 10 ²	0,9103 x 10 ¹	0,1823 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,2700 x 10 ⁻²	0,5879 x 10 ⁻³	0,2698 x 10 ⁻²	0,2052 x 10 ⁻⁸	0,1206 x 10 ⁻²	0,8928 x 10 ²	0,1047 x 10 ²	0,2431 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,2800 x 10 ⁻²	0,6731 x 10 ⁻³	0,2797 x 10 ⁻²	0,1541 x 10 ⁻⁸	0,1037 x 10 ⁻²	0,8768 x 10 ²	0,1180 x 10 ²	0,3152 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,2900 x 10 ⁻²	0,7587 x 10 ⁻³	0,2898 x 10 ⁻²	0,1194 x 10 ⁻⁸	0,9057 x 10 ⁻³	0,8651 x 10 ²	0,1309 x 10 ²	0,3955 x 10 ⁰

TABELA 14 - Continuação

Hg _{total} (a)	Br ⁻ _{total} (b)	Br ⁻ (c)	Br ⁻ _{calc} (d)	% Hg ⁺² (e)	% HgBr ⁺ (f)	% HgBr ₂ (g)	% HgBr ₃ ⁻ (h)	% HgBr ₄ ⁼ (i)
0,1000 x 10 ⁻²	0,2950 x 10 ⁻²	0,6018 x 10 ⁻³	0,2948 x 10 ⁻²	0,1060 x 10 ⁻⁸	0,8502 x 10 ⁻³	0,8583 x 10 ²	0,1373 x 10 ²	0,4383 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3000 x 10 ⁻²	0,6444 x 10 ⁻³	0,2998 x 10 ⁻²	0,9487 x 10 ⁻⁹	0,8011 x 10 ⁻³	0,8517 x 10 ²	0,1435 x 10 ²	0,4524 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3050 x 10 ⁻²	0,8913 x 10 ⁻³	0,3052 x 10 ⁻²	0,8443 x 10 ⁻⁹	0,7525 x 10 ⁻³	0,8445 x 10 ²	0,1502 x 10 ²	0,5329 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3100 x 10 ⁻²	0,9342 x 10 ⁻³	0,3102 x 10 ⁻²	0,7626 x 10 ⁻⁹	0,7125 x 10 ⁻³	0,8380 x 10 ²	0,1562 x 10 ²	0,5809 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3200 x 10 ⁻²	0,1018 x 10 ⁻²	0,3197 x 10 ⁻²	0,6358 x 10 ⁻⁹	0,6455 x 10 ⁻³	0,8258 x 10 ²	0,1674 x 10 ²	0,5772 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3300 x 10 ⁻²	0,1103 x 10 ⁻²	0,3298 x 10 ⁻²	0,5310 x 10 ⁻⁹	0,5856 x 10 ⁻³	0,8132 x 10 ²	0,1789 x 10 ²	0,7857 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3400 x 10 ⁻²	0,1189 x 10 ⁻²	0,3397 x 10 ⁻²	0,4502 x 10 ⁻⁹	0,5352 x 10 ⁻³	0,8010 x 10 ²	0,1900 x 10 ²	0,8991 x 10 ⁰
0,1000 x 10 ⁻²	0,3600 x 10 ⁻²	0,1662 x 10 ⁻²	0,3596 x 10 ⁻²	0,3327 x 10 ⁻⁹	0,4532 x 10 ⁻³	0,7773 x 10 ²	0,2113 x 10 ²	0,1145 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3700 x 10 ⁻²	0,1450 x 10 ⁻²	0,3697 x 10 ⁻²	0,2895 x 10 ⁻⁹	0,4195 x 10 ⁻³	0,7675 x 10 ²	0,2215 x 10 ²	0,1279 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3800 x 10 ⁻²	0,1537 x 10 ⁻²	0,3797 x 10 ⁻²	0,2537 x 10 ⁻⁹	0,4532 x 10 ⁻³	0,7545 x 10 ²	0,2314 x 10 ²	0,1416 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,3900 x 10 ⁻²	0,1625 x 10 ⁻²	0,3898 x 10 ⁻²	0,2234 x 10 ⁻⁹	0,3632 x 10 ⁻³	0,7433 x 10 ²	0,2411 x 10 ²	0,1560 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,4000 x 10 ⁻²	0,1713 x 10 ⁻²	0,3997 x 10 ⁻²	0,1988 x 10 ⁻⁹	0,3397 x 10 ⁻³	0,7326 x 10 ²	0,2504 x 10 ²	0,1707 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,5000 x 10 ⁻²	0,2598 x 10 ⁻²	0,4995 x 10 ⁻²	0,7489 x 10 ⁻¹⁰	0,1945 x 10 ⁻³	0,6362 x 10 ²	0,3297 x 10 ²	0,3410 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,6000 x 10 ⁻²	0,8500 x 10 ⁻²	0,5997 x 10 ⁻²	0,3612 x 10 ⁻¹⁰	0,1264 x 10 ⁻³	0,5569 x 10 ²	0,3889 x 10 ²	0,5418 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,7000 x 10 ⁻²	0,4409 x 10 ⁻²	0,6993 x 10 ⁻²	0,2009 x 10 ⁻¹⁰	0,8857 x 10 ⁻⁴	0,4916 x 10 ²	0,4325 x 10 ²	0,7590 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,8000 x 10 ⁻²	0,5335 x 10 ⁻²	0,7997 x 10 ⁻²	0,1219 x 10 ⁻¹⁰	0,6501 x 10 ⁻⁴	0,4366 x 10 ²	0,4647 x 10 ²	0,9869 x 10 ¹
0,1000 x 10 ⁻²	0,9000 x 10 ⁻²	0,6262 x 10 ⁻²	0,8993 x 10 ⁻²	0,7910 x 10 ⁻¹¹	0,4953 x 10 ⁻⁴	0,3905 x 10 ²	0,4879 x 10 ²	0,1216 x 10 ²
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁻¹	0,7202 x 10 ⁻²	0,9995 x 10 ⁻²	0,5376 x 10 ⁻¹¹	0,3871 x 10 ⁻⁴	0,3510 x 10 ²	0,5044 x 10 ²	0,1446 x 10 ²
0,1000 x 10 ⁻²	0,1000 x 10 ⁰	0,9627 x 10 ⁻¹	0,1000 x 10 ⁰	0,9136 x 10 ⁻¹⁵	0,8794 x 10 ⁻⁷	0,1066 x 10 ¹	0,2047 x 10 ²	0,7846 x 10 ²

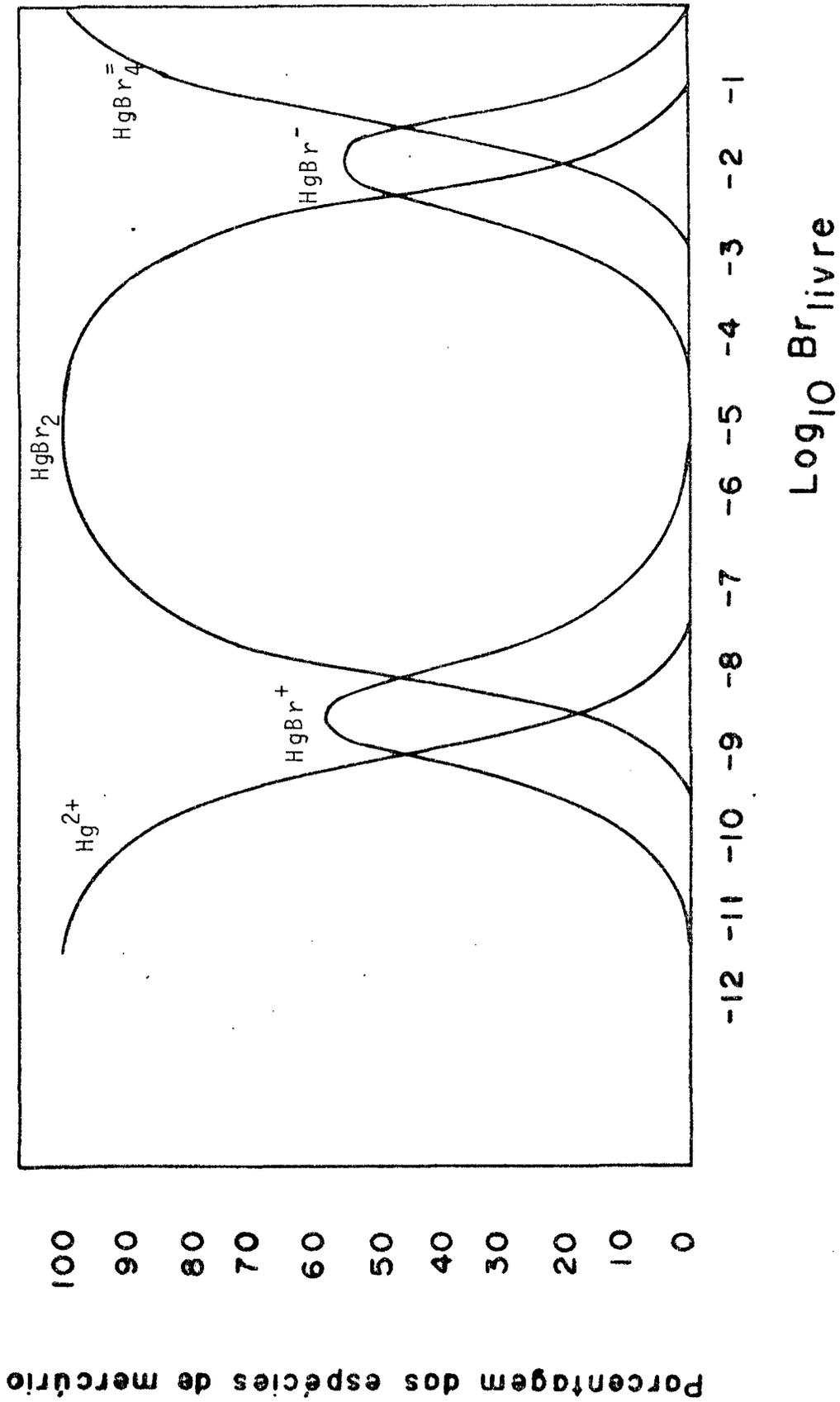


FIG. 17 - Gráfico da percentagem das espécies de mercúrio(II) vs. $\text{Log Br}_{\text{livre}}$.

TABELA 15 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem independente da fração molar da metilcobalamina para a reação desta com o mercúrio(II) em função da concentração de brometo, a 25,0-°C^(a).

$\text{Br}^- \times 10^3 \text{ M}$	$k_2 /$	"coordenada"
1,8		113,8
1,9		13,55
2,0		1,68
3,0		0,659
10,0		0,291

(a) As constantes de segunda ordem foram determinadas a partir da equação (46).

denada", $\sum \text{Hg}^{+2}$, $\sum \text{HgBr}^+$, $\sum \text{HgBr}_2$, para as respectivas concentrações de brometo, determinou-se as constantes de segunda ordem das espécies Hg^{+2} , HgBr^+ e HgBr_2 . A Tabela 16 mostra os valores de k_2 /"coordenada" determinados utilizando a equação (49).

$$\frac{k_2}{\sum \text{"coordenada"}} = k_{2\text{Hg}^{+2}} \sum \text{Hg}^{+2} + k_{2\text{HgBr}^+} \sum \text{HgBr}^+ + k_{2\text{HgBr}_2} \sum \text{HgBr}_2 \quad (49)$$

Estes valores, assim como os de $k_{2\text{Hg}^{+2}}$, $k_{2\text{HgBr}^+}$ e $k_{2\text{HgBr}_2}$ foram determinados por ajustamento em um processo iterativo em que os resultados obtidos para $k_2/\sum \text{"coordenada"}$ foram comparados com os da Tabela 15. Os valores encontrados para as constantes de segunda ordem das espécies de mercúrio(II) são: $k_{2\text{Hg}^{+2}} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$; $k_{2\text{HgBr}^+} = 2,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ e $k_{2\text{HgBr}_2} = 1,1 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$.

Nas concentrações mais altas de brometo, ou seja, $[\text{Br}^-] > 2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, os resultados obtidos foram bem claros, pois uma variação de $\pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ na concentração de brometo (o que está dentro do erro experimental) pode apresentar um erro relativo de até 119%, decrescendo para o máximo 4% para $[\text{Br}^-] \geq 2,9 \times 10^{-3} \text{ M}$; na determinação da constante de segunda ordem para a reação da metilcobalamina com o mercúrio(II) em presença de brometo. Enquanto que para $\text{Br}^- = 1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$; uma variação de $\pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ pode apresentar, na determinação da constante, um erro de até

TABELA 16 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem independente da fração molar da metilcobalamina na forma "coordenada" para a reação desta com o mercúrio(II) em função da concentração de brometo. (a)

$\text{Br}^-_{\text{total}}$	Hg^{+2}	HgBr^+	HgBr_2	$k_2/\text{"coordenada"}$
$1,60 \times 10^{-3}$	$0,249 \times 10^{-1}$	0,351	0,623	2586
$1,65 \times 10^{-3}$	$0,186 \times 10^{-1}$	0,314	0,667	1942
$1,70 \times 10^{-3}$	$0,133 \times 10^{-1}$	0,274	0,711	1406
$1,75 \times 10^{-3}$	$0,906 \times 10^{-2}$	0,233	0,757	965
$1,80 \times 10^{-3}$	$0,567 \times 10^{-2}$	0,190	0,804	615,8
$1,85 \times 10^{-3}$	$0,313 \times 10^{-2}$	0,145	0,851	350,7
$1,90 \times 10^{-3}$	$0,127 \times 10^{-2}$	0,956	0,903	151,9
$1,95 \times 10^{-3}$	$0,300 \times 10^{-3}$	$0,476 \times 10^{-1}$	0,952	43,00
$2,00 \times 10^{-3}$	$0,226 \times 10^{-5}$	$0,423 \times 10^{-2}$	0,995	2,379
$2,05 \times 10^{-3}$	$0,487 \times 10^{-8}$	$0,196 \times 10^{-3}$	0,991	1,110
$2,10 \times 10^{-3}$	$0,116 \times 10^{-8}$	$0,954 \times 10^{-4}$	0,983	1,092
$2,90 \times 10^{-3}$	$0,119 \times 10^{-10}$	$0,905 \times 10^{-5}$	0,865	0,952
$3,00 \times 10^{-3}$	$0,948 \times 10^{-11}$	$0,801 \times 10^{-5}$	0,851	0,956
$3,10 \times 10^{-3}$	$0,762 \times 10^{-11}$	$0,712 \times 10^{-5}$	0,838	0,922
$5,00 \times 10^{-3}$	$0,748 \times 10^{-12}$	$0,194 \times 10^{-5}$	0,636	0,699
$9,00 \times 10^{-3}$	$0,791 \times 10^{-13}$	$0,495 \times 10^{-6}$	0,390	0,429
$10,00 \times 10^{-3}$	$0,537 \times 10^{-13}$	$0,387 \times 10^{-6}$	0,351	0,386

(a) Os valores utilizados para as constantes de segunda ordem das espécies de mercúrio(II) são: $k_2\text{Hg}^{+2} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$; $k_2\text{HgBr}^+ = 2,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ e $k_2\text{HgBr}_2 = 1,1 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$.

204%. Para o cálculo das constantes experimentais consideradas, o erro teórico foi menor que 4%.

A reação da metilcobalamina com Hg^{+2} em presença de iodeto é consideravelmente mais lenta do que em presença de cloreto e brometo. Este é um resultado esperado porque as constantes de equilíbrio para formação de HgI^+ e HgI_2 ($K_{\text{HgI}^+} = 10^{12,9}$ e $K_{\text{HgI}_2} = 10^{23,8}$) são maiores do que para formação de HgCl^+ , HgCl_2 , HgBr^+ e HgBr_2 , respectivamente, assim para uma mesma concentração de ânions. Porém, não foi possível acompanhar a cinética da reação nas mesmas condições porque houve formação de precipitado.

Em presença de acetato, a reação da metilcobalamina é rápida e aparentemente envolve duas etapas, uma primeira de formação de complexo entre benzimidazol e Hg^{+2} seguido da reação de dealquilação. A cinética da reação, também como no caso do iodeto, não foi possível acompanhar para as mesmas concentrações dos reagentes em que foram utilizados para as reações da metilcobalamina com mercúrio(II) em presença de cloreto e brometo.

3.6 - Conclusão final

A ordem de grandeza da constante de segunda ordem para a reação da metilcobalamina com o mercúrio(II) não complexado em presença de cloreto e brometo foi igual. Este resultado é consistente com as aproximações do tratamento teórico dos dados e comprova a validade da equação proposta.

Os valores das constantes de velocidade de segunda ordem com as espécies Hg^{2+} , HgCl^+ , HgCl_2 , HgBr^+ e HgBr_2 são respectivamente: $k_{\text{Hg}^{2+}} = 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$; $k_{\text{HgCl}^+} = 1,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$; $k_{\text{HgCl}_2} = 2,66 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$; $k_{\text{HgBr}^+} = 2,5 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$ e $k_{\text{HgBr}_2} = 1,1 \text{ M}^{-1}\text{seg}^{-1}$. A constante de velocidade de segunda ordem para a espécie HgCl^+ é maior do que para a espécie HgBr^+ , e para a espécie HgCl_2 é maior do que para a espécie HgBr_2 . Isto parece estranho, já que HgCl^+ e HgBr^+ apresentam a mesma carga, e as espécies HgCl_2 e HgBr_2 são eletricamente neutras. Portanto não é somente a carga que influi na reatividade das espécies de mercúrio(II) e algum outro fator também deve afetar a reatividade.

Como a eletrofilicidade depende em grande parte da carga da espécie reativa, é possível que a diferença de eletronegatividade entre o ligando e o centro metálico resulte numa diferença, ao menos parcial, da carga nas espécies do tipo HgX^+ e HgX_2 para diferentes ânions.

Assim, foram investigadas as porcentagens de carácter iônico nas ligações Hg-Cl e Hg-Br. Para a ligação Hg-Cl este carácter é de 27%, enquanto que para a ligação

Hg-Br a porcentagem de carácter iônico é de 20%. O maior carácter covalente da ligação Hg^+-Br , torna o mercúrio menos eletropositivo do que na ligação Hg^+-Cl . O mesmo está acontecendo com o HgBr_2 e HgCl_2 . Portanto, o HgCl^+ é mais eletrofílico do que o HgBr^+ , e o HgCl_2 mais do que o HgBr_2 . Esta ordem de eletrofilicidade está de acordo com os dados cinéticos observados para as reações da metilcobalamina com espécies de mercúrio(II).

Finalmente, as espécies Hg^{2+} , HgCl^+ e HgCl_2 na reação da metilcobalamina com mercúrio(II), em presença de cloreto e as espécies Hg^{2+} , HgBr^+ e HgBr_2 no caso da reação da metilcobalamina com mercúrio(II) em presença de brometo são as únicas formas ativas do ataque eletrofílico na substituição do carbânio CH_3^- da metilcobalamina. Segundo os dados experimentais, as reatividades das espécies HgCl_3^- , HgCl_4^{--} , HgBr_3^- e HgBr_4^{--} são desprezíveis. Este resultado é razoável, pois a eletrofilicidade das espécies com carga negativa de veria ser muito menor do que aquela das espécies com cargas positivas ou neutras. Além disso, as espécies HgCl^+ , HgCl_2 , HgBr^+ e HgBr_2 possuem hibridização linear, enquanto que as espécies HgCl_3^- , HgCl_4^{--} , HgBr_3^- e HgBr_4^{--} apresentam hibridização plano quadrática. A contribuição da hibridização linear é de carácter parcialmente iônico e suficiente para tornar apreciável o ataque eletrofílico na metilcobalamina pelas espécies HgCl_2 e HgBr_2 .

B I B L I O G R A F I A
=====

1 KORTE, F. & KLEIN, W. Some problems of environmental chemistry. São Paulo, 1977 (Apresentado no seminário sobre química ambiental e ecotoxicologia - Instituto Biológico de São Paulo).

2 DE SIMONE, R.E.; PENLEY, M.W.; CHARCONNEAU, L.; SMITH, S.G.; WOOD, J.M.; HILL, H.A.O.; PRATT, J.M.; RIDSDALE, S. & WILLIAMS, R.J.P. The kinetics and mechanism of cobalamin - dependent methyl and ethyl transfer to mercuric ion. Biochimica et Biophysica Acta, 304: 851-62, 1973.

3 SCHRAUZER, G.H.; WEBER, J.H.; BECKHAM, T.M. & HO, K.Y. Alkyl group transfer from cobalt to mercury : The reaction of alkylcobalamins, alkylcobaloximes and of related compounds with mercuric acetate. Tetrahedron Lett., 3: 275-7 ; 1971.

4 CHU, V.C.W. & GRUENWEDEL, D.W. On the Hg(II) - Induced dimethylation of methylcobalamin. Bioinorganic Chemistry, New York, 7: 169-86, 1977.

5 ROBINSON, G.V.; NOME, F. & FENDLER, J.H. Effects of surfactants on cobalamin dependent methyl transfer. Influence of aqueous and reversed micelles on the interaction of mercuric ion with methylcobalamin. J. Amer. Chem. Soc., 99: 4969, 1977.

- 6 SCOVELL, W.M. Kinetics and mechanism of methyl transfer from methylcobalamin to palladium(II). J.Amer. Chem. Soc., 96: 3451-6, 1974.
- 7 DAVIES, J.E.D. ' LONG, D.A. The vibrational spectra of the halides and complex halides of the group II B elements. Part II.¹ A raman spectroscopi study of the systems HgX_2-LiX ($X = Cl, Br$) in aqueous and Tri-n-Butyl phosphate solutions. J. Chem. Soc., (A) : 2564-8, 1968.
- 8 SMITH, R.M. & MARTELL, A.E. Critical stability constants, v. 4, Inorganic complexes, Plenum Press, New York, N.Y., 1976. p. 108, 117, 123.
- 9 HUHEEY, E. James. Inorganic chemistry: Principles of structure and reactivity copyright. Harper & Row , London, p. 226 , 1975.
- 10 GREGORY, B.J. & INGOLD, C.K. Mechanism of electrophilic substitution at a saturated carbon atom. Part XI. Bimolecular and unimolecular substitution of mercury for gold. J. Chem. Soc. (B): 276-89, 1969.
- 11 MATTESON, D.S. Boronic ester neighboring froups. Accounts Chem. Res., Washington, 3: 186-93, 1970.
- 12 BARTLET, H.E. & JOHNSON, M.D. Bonded organotransition metal ions. Part XI. Kinetics and mechanism of the reactions of pyridiomethylpentacuanocobaltate (III)

ions with thallium(II), mercury(II), indium(III) and gallium(III) chloride in aqueous acid. J.Chem.Soc. (A): 517-23 , 1970.

BARTLET, H.E. & JOHNSON, M.D. Bonded organotransition-metal ions. Part XII. Bimolecular displacement of cobalt(III) from organo-pentacyanocobaltate (III) ions by nitrosating species. J. Chem. Soc., (A) : 523 , 1970.

13 COOMBES, R.G. & JOHNSON, M.D. Bonded organotransition-metal ions (II) kinetics and mechanism of pentaquo (Pyridiomethyl) chromium(III) ions. J. Chem. Soc., 2: 177 , 1966.

14 DODD, D. & JOHNSON, M.D. Bimolecular nucleophilic displacement as a mechanism of alkyl transfer from cobalt. J. Chem. Soc., (D): 21: 1371 , 1971.

15 INGOLD, C.K. Structure and mechanism in organic chemistry. 2.ed., Cornell University Press, Ithaca , New York, 1970. p. 563 .

16 ABRAHAM, M.H.; IRVING, R.J. & JOHNSTON, G.F. Substitution at saturated carbon. Part VI. Heats of solutions of tetrathyltin and mercuric chloride in methanol-water mixtures, and ... Journ. Chem. Soc. , Serie A. London: 199-202, 1970.

- 17 DODD, D.; JOHNSON, M.D. & WINTERTON, N. Bonded organo transition metal ions. Part XIII. Kinetics and mechanism of the displacement of a manganese carbonyl group from saturated carbon by mercury(II) and thallium(III) species. J. Chem. Soc.(A): 910, 1971.
- 18 WOODS, M.J.; GALLANGHER, P.K.; HUGUS, Z.Z. & KING, E.L. Thermodynamics of association of thallium(III) ion and chloride ion aqueous solution. Inorg. Chem., 3: 1313, 1964.
- 19 O'CONNOR, Rod. Fundamentals of chemistry. Harper & Row Publishers. New York, London, p. 129, 1974.
- 20 PENLEY, M.W.; BROWN, D.G. & WOOD, J.M. Chemical and biological studies with fluoroalkylcobalamins. Biochemistry. New York, 9 (22): 4302-10, 1970.
- 21 ZANETTE, Dino. Estudo de reações da vitamina B₁₂, com DDD, 106 f., Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1978.
- 22 LARANJEIRA, M.C.M. Estudo das reações das vitaminas B_{12s} e B_{12r} com pesticidas clorados. 79 f., Tese (M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1979.