

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

REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS: ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO
DA CISTEÍNA ATRAVÉS DE COMPLEXOS DE Fe(III)- α -DIIMINOS.

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA OBTEN
ÇÃO DE GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".

NORMA SUELY WANDERLEY DE OLIVEIRA

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
JULHO - 1985

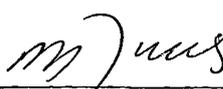
REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS. ESTUDO CINÉTICO DA OXIDAÇÃO
DA CISTEÍNA ATRAVÉS DE COMPLEXOS DE Fe(III)- α -DIIMINOS.

NORMA SUELY WANDERLEY DE OLIVEIRA

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



Prof. Mauro C. M. Laranjeira, Dr.
ORIENTADOR

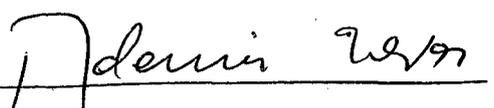


Prof. Rosendo Augusto Yunes, Dr.
COORDENADOR

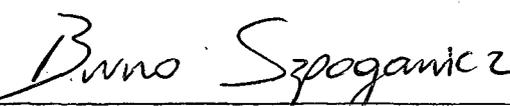
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Mauro C. M. Laranjeira, Dr.



Prof. Ademir Neves, Dr.



Prof. Bruno Szpoganicz, Dr.

" A vida nasce do amor, e o
amor nunca morre."

(à minha mãe, in memoriam)

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Mauro Laranjeira por sua orientação constante durante a realização deste trabalho e principalmente pela sua dedicação e incentivo.
- Ao professor Ademir Neves, por todo apoio e colaboração durante a realização e discussão deste trabalho.
- Ao professor Bruno Szpoganicz por todo apoio prestado.
- A todos amigos e colegas da Pós-Graduação e em especial ao grupo de inorgânica pelo clima de amizade e cooperação proporcionado no dia a dia dos trabalhos experimentais.
- Aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação e às bibliotecárias por toda colaboração.
- A CAPES e UFSC pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.
- À minha família pelo carinho e incentivo no decorrer dos anos.

R E S U M O

O estudo cinético da oxidação da L-cisteína pelos íons complexos tris(1,10-fenantrolina)ferro(III) e tris(2,2'-bipiridina)ferro(III), foram feitos em solução de ácido sulfúrico diluída (0,25 M) com força iônica de 0,75 M à temperatura de 10 a 30 °C. As reações foram de primeira ordem em relação a cada reagente. A estequiometria foi 1:1. A transferência do elétron com a formação de um radical (RSH^\cdot) foi sugerida como a etapa determinante da velocidade. Os resultados obtidos indicam um mecanismo de transferência de elétrons de esfera externa. A razão entre as constantes de velocidade das reações cruzadas, calculadas através da equação de Marcus, $(k_{12}/k_{32}) = 2,14$, está de acordo com a razão entre as velocidades observadas experimentalmente $(k_{12\text{obs}}/k_{32\text{obs}}) = 2,01$. A velocidade da reação é altamente dependente do pH e os produtos finais foram identificados como cistina e os correspondentes complexos de Fe(II)L_3^{2+} .

A B S T R A C T

The kinetic study of oxidation of L-cysteine by tris(1,10-phenanthroline)iron(III) and tris(2,2'-bipyridene)iron(III) ion complexes, were made in sulfuric acid diluted solution (0,25 M) with 0,75 M ionic strength over the temperature range 10-30 °C. The reactions were first-order in both reagents. The stoichiometry was 1:1. The electron transfer with the formation of a radical ($\text{RSH}^{\cdot+}$) was suggested as the rate-determining step. The obtained results indicate an outer-sphere electron-transfer mechanism. The ratio between the rate constant for cross reactions, calculated by the Marcus equation, $(k_{12}/k_{32}) = 2,14$, is in agreement with the ratio between the rates experimentally observed in this work, $(k_{12}^{\text{obs}}/k_{32}^{\text{obs}}) = 2,01$. The reaction rate is very dependent on Ph and final products were identified as cysteine and the corresponding Fe(II)L_3^{2+} complexes.

Í N D I C E G E R A L

PAG.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo	1
1.2 - Reações de Transferência de Elétrons	1
1.2.1 - Desenvolvimento da Teoria de Transferência de Elétrons.	2
1.2.2 - Processos Adiabáticos e não Adiabáticos	3
1.2.3 - Elétron Túnel	5
1.2.4 - Tratamento de Marcus e Hush para as reações de Transferência de Elétrons	5
1.2.4.1 - Energia Livre de Ativação	6
1.2.4.2 - Entalpia e Entropia de Ativação	9
1.2.5 - Reações de Oxidação-Redução de Esfera Externa e Interna.	10
1.2.5.1 - Reações de Esfera Externa	13
1.2.5.2 - Reações de Esfera Interna	15
1.3 - Química dos Complexos de Ferro	16
1.3.1 - Cinética de Transferência de Elétrons em Complexos de Ferro.....	17
1.3.2 - Bioinorgânica do Ferro	17
1.4 - Aminoácidos	19
1.4.1 - Cisteína	19

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Instrumentação	23
2.2 - Materiais	23
2.3 - Síntese	23
2.4 - Medidas Espectrofotométricas	24
2.5 - Estequiometria	26
2.6 - Obtenção e Tratamento dos Dados Cinéticos	26
2.7 - Identificação dos Produtos	31

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Estequiometria	35
3.2 - Cinética da Reação	38
3.3 - Dependência de Temperatura	49
3.4 - Dependência da Concentração de Ácido	54
3.5 - Produtos da Reação	56
3.6 - Reação Redox	56

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	63
--------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
----------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

PÁG.

FIGURA 1	- Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes e produtos de uma reação de auto-troca de elétrons.....	4
FIGURA 2	- Transferência do elétron pelo escoamento através da barreira de energia potencial	7
FIGURA 3	- Estrutura dos complexos de FeL_3^{n+}	25
FIGURA 4	- Diagrama dos níveis de energia para uma configuração d^6	27
FIGURA 5	- Diagrama dos níveis de energia para uma configuração d^5	28
FIGURA 6	- Espectros de absorção dos complexos de $Fe(III)phen_3^{3+}$ e $Fe(II)phen_3^{2+}$	29
FIGURA 7	- Espectros de absorção dos complexos de $Fe(III)bpy_3^{3+}$ e $Fe(II)bpy_3^{2+}$	30
FIGURA 8	- Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína com o complexo $Fe(III)phen_3^{3+}$ a 25 °C, em H_2SO_4 0,25 M..	32
FIGURA 9	- Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína com o complexo $Fe(III)bpy_3^{3+}$ a 25 °C, em H_2SO_4 0,25 M...	33
FIGURA 10	- Estequiometria para a reação com $Fe(III)phen_3^{3+}$, pelo método das variações contínuas	36
FIGURA 11	- Estequiometria para a reação com $Fe(III)bpy_3^{3+}$, pelo método das variações contínuas	37
FIGURA 12	- Constantes de velocidade observada de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína a 25 °C, para a reação com o complexo. $Fe(III)phen_3^{3+}$.	40

FIGURA 13 - Constantes de velocidade observada de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína a 15 °C, para a reação com o complexo $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$..	41
FIGURA 14 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína a 25 °C, para a reação com o complexo Fe(III)bpy_3^{3+} ..	43
FIGURA 15 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de cisteína a 15 °C, para a reação com o complexo Fe(III)bpy_3^{3+} ..	44
FIGURA 16 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$ a 25 °C.....	46
FIGURA 17 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de Fe(III)bpy_3^{3+} a 25 °C	48
FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação de cisteína com $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$	51
FIGURA 19 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da cisteína com Fe(III)bpy_3^{3+}	53
FIGURA 20 - Espectro do produto final da reação com o $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$	57
FIGURA 21 - Espectro do produto final da reação com o Fe(III)bpy_3^{3+}	58
FIGURA 22 - Espectro da L-cistina e do produto final da reação.....	59

ÍNDICE DE TABELAS

	PÁG.
TABELA I - Critérios indiretos para identificação de mecanismo de esfera externa e interna	12
TABELA II - Constantes de ionização da cisteína	22
TABELA III - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína com complexo $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$ em H_2SO_4 0,25 M a 25 °C e 15 °C, a diferentes concentrações de cisteína.....	39
TABELA IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína com o complexo Fe(III)bpy_3^{3+} em H_2SO_4 0,35 M a 25 °C e 15 °C, a diferentes concentrações de de cisteína.	42
TABELA V - Constantes de velocidades observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína em H_2SO_4 0,25 M a 25 °C, a diferentes concentrações de $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$	45
TABELA VI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína em H_2SO_4 0,25 M a 25 °C, a diferentes concentrações de Fe(III)bpy_3^{3+}	47
TABELA VII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da cisteína com $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$, em H_2SO_4 0,25 M e $\text{RSH} = 2 \times 10^{-3}$ M.....	50
TABELA VIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da cisteína com Fe(III)bpy_3^{3+} , em H_2SO_4 0,25 M e $\text{RSH} = 2 \times 10^{-3}$ M.....	52
TABELA IX - Dependência da concentração de ácido na velocidade de segunda ordem para a oxidação da cisteína a 25 °C.....	55

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

Nos últimos anos têm sido notável o desenvolvimento da química inorgânica, principalmente nas áreas de bioinorgânica, reatividade e catálise. Todos esses estudos são devido a grande importância dos compostos inorgânicos nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de gases atmosféricos, no armazenamento de energia e no transporte de elétrons.

No universo que constitui a química bioinorgânica, se faz necessário o conhecimento da estrutura dos elementos inorgânicos em biomoléculas, e também os fatores termodinâmicos e cinéticos relacionados com o processo de coordenação e os mecanismos que regem a transferência de elétrons.

Neste trabalho, o objetivo principal é o estudo de transferência de elétrons e a determinação do mecanismo da reação de oxidação da cisteína com complexos de Ferro(III) diiminos, tais como o Ferro(III)-1,10-fenantrolina e Ferro(III)-2,2'-bipiridina.

Para melhor compreensão deste trabalho, segue um breve estudo sobre as reações de transferência de elétrons e os possíveis mecanismos.

1.2 Reações de Transferência de Elétrons

As reações de transferência de elétrons constituem um tipo de processo de oxidação-redução que inclui sistemas químicos

e eletroquímicos. O estudo do mecanismo de reação a partir da química orgânica para a química inorgânica teve grande importância no estudo de transferências de elétrons e nos problemas relacionados à estabilidade dos complexos inorgânicos¹. A velocidade da reação de transferência de elétrons entre complexos de metais de transição em solução está relacionada com a possibilidade de acesso e com a existência de uma barreira devido a uma elevada energia de ativação. A transferência de elétrons só ocorre quando os reagentes estão em contato, Neste caso o orbital doador do redutor interage com o orbital receptor do agente oxidante.

1.2.1 Desenvolvimento da Teoria de Transferência de Elétrons

1952 Libby¹, verificou que a velocidade de reação de auto-troca de elétrons era fortemente influenciada pelo princípio de Franck-Condon. Quanto mais simples forem as camadas de coordenação interna do átomo doador e do aceptor, menos difícil será a transferência do elétron. Neste mesmo ano, Randles¹ estudou o mecanismo de transferência de elétrons em eletrodo.

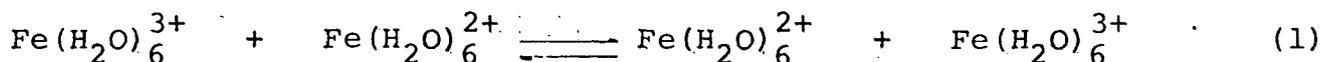
1954 Marcus e Eyring², calcularam a velocidade do elétron túnel a partir de um reagente para outro, fazendo uso de barreiras. Nesta mesma época, Weiss¹, investigou o efeito do elétron túnel, e outros aspectos referentes a transferência de elétrons. Outros trabalhos foram feitos avaliando o princípio de Franck-Condon em termos de mecanismo adiabático e não adiabático projetando novos métodos quantitativos para o cálculo da velocidade da reação³.

As diferenças nos comprimentos de ligação na camada de coordenação interna de uma molécula tanto do reagente como do produto foram estudadas através da Teoria do Campo Ligante (TCL), que explica como ocorre o número e distribuição de elétrons d nos

complexos de metais de transição e a magnitude dessas diferenças no comprimento de ligação.

1.2.2 Processos Adiabáticos e não Adiabáticos

Na Figura 1 é dado o perfil de energia potencial de superfície dos reagentes (curva R) e dos produtos (curva P) para uma reação de auto-troca de elétrons, como por exemplo a auto-troca do $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+/2+}$.



De acordo com a mecânica quântica, o tratamento clássico do movimento do núcleo na vizinhança da interseção na Figura 1, conduz para um processo de transferência de elétrons com propriedades adiabáticas e não adiabáticas⁴. Quando o sistema passa a interseção com alta velocidade, o tempo para que ocorra a transferência do elétron é pequeno. Quando a velocidade é pequena esse tempo é maior. No primeiro caso, o sistema salta a partir da superfície mais baixa de R para a superfície mais alta de R. No segundo, o sistema permanece sobre a menor superfície sólida adiabática durante a passagem do elétron⁵.

A partir desses princípios foram postuladas duas definições de processos não adiabáticos. A primeira é usada principalmente pelos físicos: 'Quando um sistema salta a partir de uma superfície sólida adiabática para outra, passando através da região de interseção (Fig.1), o processo do salto é chamado de procedimento não adiabático'; A segunda definição é muito comum na literatura química: 'Quando a probabilidade de ocorrer uma reação química pela passagem do elétron é pequena, em virtude dos saltos não adiabá-

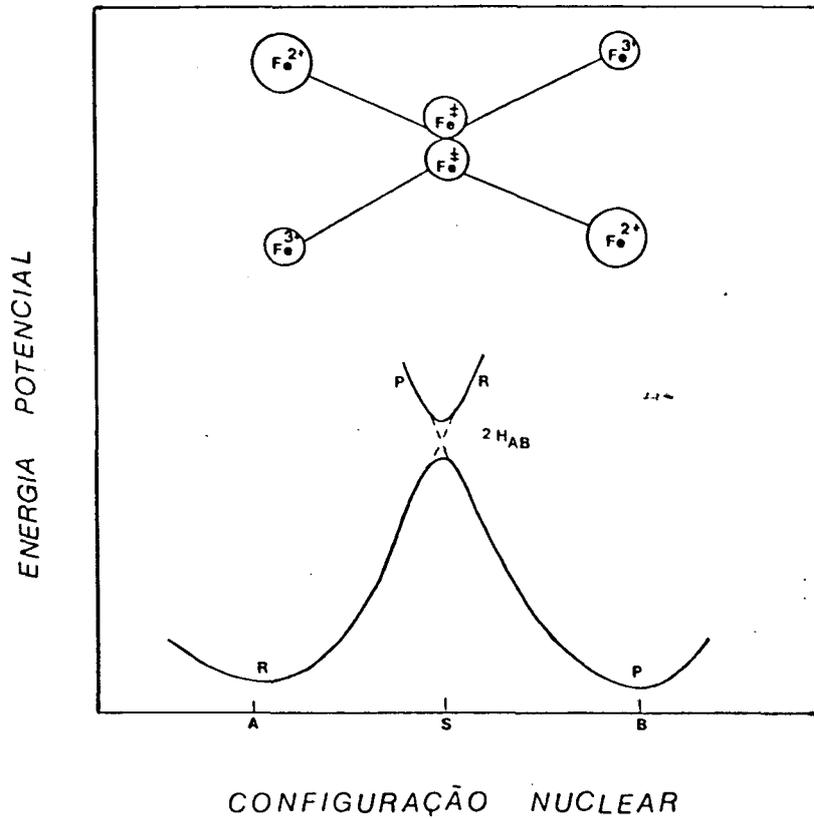


FIGURA 1 - Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes, R ($OX_1 + Red_2$) e dos produtos, P ($Red_1 + OX_2$) de uma reação de auto-troca de elétrons ($\Delta G^0 = 0$) como uma função da configuração nuclear de todos átomos do sistema. A curva pontilhada é a superfície para a interação eletrônica zero das espécies reagentes; A curva sólida é a superfície adiabática. (As curvas são válidas para uma reação feita com o aumento da energia potencial)⁶.

ticos na região de interseção, para uma determinada velocidade, a reação é chamada de reação química não adiabática'. Quando a probabilidade de ocorrer a reação química é grande, praticamente igual a um ($\kappa = 1$) a reação é chamada de reação adiabática.

1.2.3 Elétrons Túnel

A hipótese do elétron túnel foi desenvolvida por Weiss, Marcus e Eyring, estudando a passagem do elétron através de uma barreira de energia potencial. O efeito do elétron túnel está relacionado com a extensão dos orbitais eletrônicos, ou seja, o íon está envolvido por ligantes não condutores, volumosos, e a interação entre os orbitais doadores e receptores pode não ser suficiente para atingir uma situação de adiabaticidade⁷. Neste caso o elétron passará por um mecanismo de tunelamento eletrônico.

O diagrama mostrado na Figura 2, mostra a barreira de escoamento do elétron⁴. A energia é dada como uma função da distância do elétron a partir de dois centros dos íons envolvidos na passagem do elétron.

1.2.4 Tratamento de Marcus e Hush para as Reações de Transferência de Elétrons

Marcus e Hush desenvolveram teorias adiabáticas de reações de transferência de elétrons, baseados na idéia da energia potencial de superfície. Marcus usou em seus estudos a teoria de polarização dielétrica para calcular a energia livre de ativação, em sistemas com camadas de coordenação interna rígida⁸.

1.2.4.1 Energia Livre de Ativação

Muitas teorias de reações de transferência de elétrons foram estudadas usando o princípio de Franck-Condon. De acordo com este princípio o tempo necessário para transferir o elétron (10^{-15} s) é muito menor do que o tempo necessário para o núcleo trocar sua posição (10^{-13} s)⁹, ou seja, não há troca da distância internuclear e da velocidade nuclear durante uma transição eletrônica. A configuração de equilíbrio dos reagentes e produtos de uma reação de auto-troca de elétrons são geralmente diferentes, devido a configuração de equilíbrio da camada de coordenação interna de um íon e a polarização do solvente dependerem da carga do complexo. Para uma reação de auto-troca de elétrons, a configuração do intermediário (complexo ativado) é aquela na qual as camadas de coordenação dos dois reagentes têm geometria idênticas. A Figura 1 ilustra este fato. Se há interação entre os reagentes, a degeneração da interação poderá ser removida e duas novas superfícies serão formadas. A separação entre essas duas superfícies é igual a $2H_{AB}$, onde H_{AB} é a interação de energia.

Se E_a for a energia necessária para que ocorra a troca da coordenada nuclear dos reagentes, partindo de seus valores de equilíbrio, para coordenadas apropriadas da região de interseção, a constante de velocidade para a auto-troca de elétrons é dada pela equação 1, onde κ é o fator de transmissão que permite a possibilidade da ocorrência do núcleo túnel e da reação ser não adiabática.

$$k = \kappa \frac{KT}{h} \frac{Q^\ddagger}{iQ_i} \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

$$\kappa = \int_{-E_a}^{\infty} K(E) \exp(-E_a/RT) dE/RT \quad (3)$$

Na equação 1, Q é a função de partição e E é a energia relativa à

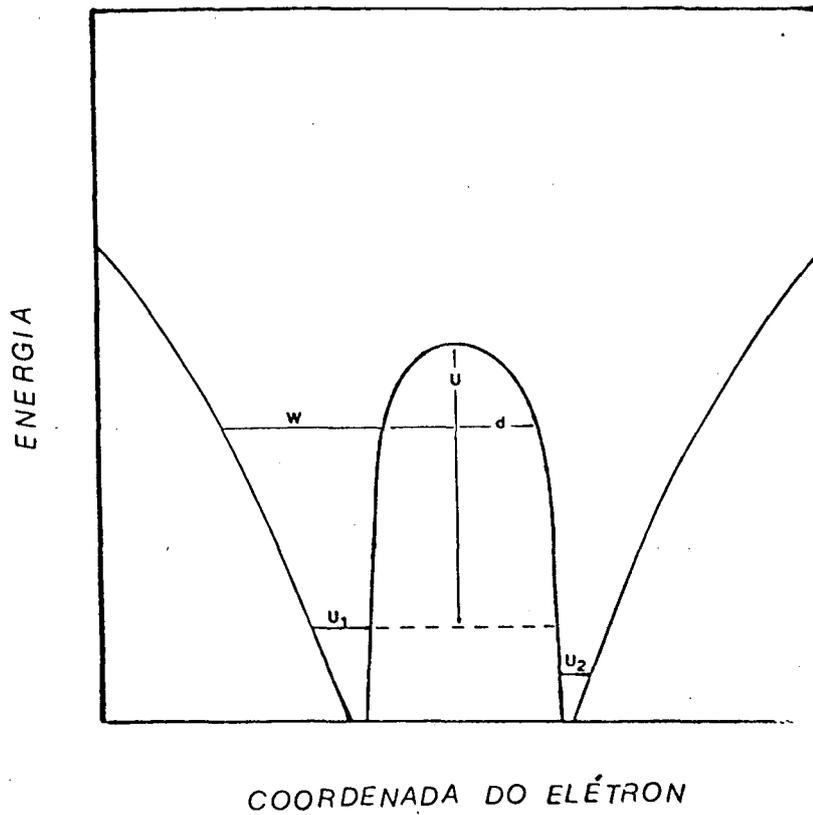


FIGURA 2 - Transferência do elétron pelo escoamento através da barreira de energia potencial. U_1 e U_2 referem-se aos estados fundamentais dos elétrons nos cátions 1 e 2. w representa a energia cinética do elétron, e d a largura da barreira e U a altura.

energia potencial do complexo ativado, K é a constante de Boltzmann, h a constante de Planck, T a temperatura e R é a constante dos gases.

Assumindo $\kappa = 1$ (para todas as temperaturas) a constante de velocidade de auto-troca pode ser escrita como,

$$K = \frac{KT}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \omega r + \Delta G_{\text{trans}}^\ddagger + \Delta G_{\text{out}}^\ddagger + \Delta G_{\text{in}}^\ddagger \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{trans}}^\ddagger = -RT \ln(hZ/KT) \quad (6)$$

$$\Delta G_{\text{out}}^\ddagger = \frac{(q)^2}{4} \frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{a_{12}} \frac{1}{n^2} - \frac{1}{Ds} \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{in}}^\ddagger = \frac{3f_1 f_2 (a_1 - a_2)^2}{(f_1 + f_2)} \quad (8)$$

O termo ωr na eq.4, é o trabalho necessário para aproximar os dois reagentes e para ajustar suas cargas ao valor crítico ; O termo $\Delta G_{\text{trans}}^\ddagger$ é a energia livre de formação do estado de transição dos dois reagentes, este termo depende da diferença de energia livre do elétron nos produtos e reagentes na temperatura e meios envolvidos. É simplesmente a diferença entre a altura das energias potenciais mostradas na Fig.1; $\Delta G_{\text{out}}^\ddagger$ e $\Delta G_{\text{in}}^\ddagger$ são as energias requeridas para a reorganização das camadas de coordenação externa e interna dos reagentes; Z é a frequência de colisão de duas partículas não carregadas, ($10^{11} \text{M}^{-1} \text{seg}^{-1}$); q_1 , q_2 e a_1 e a_2 são as cargas e raios dos dois reagentes; a_{12} é a distância entre os centros dos reagentes no complexo ativado (usualmente é $a_1 + a_2$); f_1 e f_2 são as constantes

de força dos dois reagentes; n é o índice de refração e D_s a constante dielétrica estática do meio.

A expressão $\Delta G_{\text{trans}}^\ddagger$ pode ser interpretada em relação aos graus de liberdade translacional dos dois reagentes com suas funções de partição devidamente calculadas⁸. Esses seis graus de liberdade dividem-se em (a) três graus de liberdade translacionais do estado de transição, (b) em dois graus de liberdade rotacionais, (c) e em um grau de liberdade vibracional associado ao movimento dos dois reagentes. A função de partição vibracional assume o valor unitário. A constante de equilíbrio para a formação do estado de transição é dada por

$$K_{\text{trans}} = (hZ/KT) \quad (9)$$

Uma combinação das equações 4,5 e 9 resulta

$$k = \kappa K_{\text{O}} k_{\text{et}} = \kappa \frac{KT}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (10)$$

$$K_{\text{O}} = K_{\text{trans}} \exp(-\omega r/RT) \quad (11)$$

$$k_{\text{et}} = \frac{KT}{h} \exp(-\Delta G_{\text{out}}^\ddagger + \Delta G_{\text{in}}^\ddagger) / RT \quad (12)$$

$$\Delta G^\ddagger = \omega r + \Delta G_{\text{trans}}^{\text{O}} + \Delta G_{\text{out}}^\ddagger + \Delta G_{\text{in}}^\ddagger \quad (13)$$

A eq.10, expressa a constante de velocidade de transferência do elétron como um produto da constante de equilíbrio K_{O} e da constante de velocidade do elétron dentro do complexo de transição, k_{et} .

1.2.4.2 Entalpia e Entropia de Ativação

Os valores ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger podem sugerir um mecanismo de

transferência de elétrons. As variações nos valores teóricos de ΔH^\ddagger para reações de auto-troca, de íons divalentes-trivalentes da 1ª série de metais de transição surgem a partir do efeito do campo cristalino. A energia necessária para igualar as distâncias metal-ligante para os dois íons depende da quantidade de Energia de Estabilização do Campo Cristalino (EECC) nos dois estados de valência. Para íons d^3 e d^2 , as distâncias metal-ligantes são aproximadamente as mesmas devido a forte estabilização do estado divalente. Para íons d^4 e d^3 , a diferença na distância de ligação entre eles é maior. Isto é devido ao efeito Jahn-Teller no íon d^4 (spin alto)¹⁰. A transferência de um elétron, de um orbital t_{2g} estável é mais fácil do que a transferência de um elétron de um orbital e_g instável. O elétron t_{2g} tende a reduzir a quantidade de energia de reorganização da camada interna, Os cálculos de ΔH^\ddagger devem ser corrigidos usando a Energia de Ativação do Campo Cristalino (EACC) estimada por Hush a partir dos valores da EECC⁴.

Diferenciando as equações 5-8 em função da temperatura, obtêm-se os valores de ΔS^\ddagger ($\Delta S = - \partial (\Delta G) / \partial T$).

$$\Delta S^\ddagger = - \frac{\omega r}{T} + \Delta S_{\text{trans}}^\ddagger + \Delta S_{\text{out}}^\ddagger + \Delta S_{\text{in}}^\ddagger \quad (14)$$

Os valores de H^\ddagger são calculados de maneira similar onde ($\Delta H = \partial (\Delta G/T) / \partial (1/T)$).

$$\Delta H_{\text{trans}}^\ddagger = (\omega r - T \frac{\partial \omega r}{\partial T}) + \Delta H_{\text{trans}}^\ddagger + \Delta H_{\text{out}}^\ddagger + \Delta H_{\text{in}}^\ddagger \quad (15)$$

1.2.5 Reações de Oxidação-Redução de Esfera Externa e Interna

As reações redox são estudadas para determinação do mecanismo da reação. O mecanismo de uma reação redox é provavelmente

te de esfera externa se a velocidade da reação for mais rápida do que a velocidade de substituição do ligante. Por outro lado, a reação redox pode ser de esfera externa ou interna se a reação se processa mais lentamente do que a velocidade com que o agente oxidante ou redutor normalmente sofre a substituição do ligante. Outras informações são também observadas em reações onde, a velocidade de deslocamento do ligante nos reagentes e produtos são comparáveis à velocidade da reação redox.

Muitas vezes a determinação do mecanismo da reação é feita de forma indireta (Tabela I). A perda de uma molécula de água (ou outro ligante) na formação de um complexo ativado que possui um ligante ponte, implica no aumento da entropia e do volume de ativação para as reações de esfera interna¹¹. Os critérios de identificação indireta devem ser usados com cuidado, pois tanto a entropia como o volume de ativação são influenciados por fatores eletrostáticos e pela reorganização dos reagentes. As velocidades das reações de esfera interna dependem da natureza do ligante. E muitos são os fatores que estão envolvidos no efeito do ligante sobre a velocidade da reação. Um desses efeitos é a troca de energia livre padrão sobre as velocidades de reação. A velocidade de reação de esfera externa aumenta quando a troca de energia livre padrão torna-se mais negativa. Esta relação de energia livre foi feita por Marcus¹² para reações de esfera externa. Entretanto existe a possibilidade de se obter uma relação de energia livre para reações de esfera interna.

Todo complexo aquoso ou hidroxido, oferece a possibilidade de formar ponte. Isto também ocorre para complexos de halogênios de sistemas inertes ou lábeis. Para reações de auto-troca a velocidade é relativamente maior para dois íons que possuem geometria similares, como no caso do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ - $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$. Isto ocorre em complexos diferenciados por apenas um elétron nos orbitais t_{2g} de baixa energia, que não são usados na formação da ligação com o li

TABELA I - Critérios Indiretos Para Identificação de Mecanismos de Esfera Interna e Externa.

CRITÉRIOS	REAÇÃO DE ESFERA EXTERNA	REAÇÃO DE ESFERA INTERNA
Entropia de Ativação	Negativa	Menos Negativa ^{a,b}
Volume de a Ativação	Positivo	Mais Positivo ^b
Troca de Ligantes não ponte	O efeito sobre a velocidade é relativamente pequeno	O efeito sobre a velocidade é grande ^b

(a) O ligante é um bom condutor de elétrons, isto é, a reação é adiabática.

(b) Comparações feitas com os resultados de reações de esfera externa correspondente.

gante. Se os ligantes forem insaturados e ocorrer ligações do metal para o ligante, estabilizando o estado de mais baixa energia, mais do que o de alta energia, implica que a geometria dos íons são aproximadamente iguais e suas velocidades podem ser maiores.

A reação será lenta quando os íons possuírem geometrias diferentes. Neste caso, o elétron a ser transferido ocupa o orbital e_g , usado na formação da ligação com o ligante.

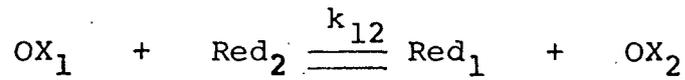
1.2.5.1 Reações de Esfera Externa

Nas reações de esfera externa não há formação nem quebra de nenhuma ligação durante o processo de reação de transferência de elétrons. Os cálculos das velocidades de reações de esfera externa são a princípio fáceis. Os vários tratamentos teóricos para reações de esfera externa foram feitos por Marcus^{1,2,12}.

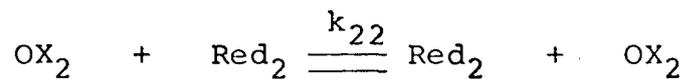
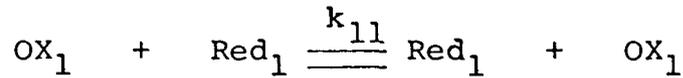
As camadas de coordenação dos reagentes (Fig.1) nas reações de auto-troca, sofrem uma maior reorganização quando a energia livre padrão for igual a zero ($\Delta G^0 = 0$), do que quando ela for menor do que zero ($\Delta G^0 < 0$)⁵. Isto ocorre porque a energia de excitação vibracional dos produtos é liberada como parte da troca de energia livre padrão da reação. Portanto, quando uma reação de transferência de elétron torna-se mais exotérmica, a energia livre de ativação decresce e a estrutura do estado de transição tende-se a se igualar aos dos reagentes.

A interação entre os orbitais redox dos reagentes é pequena sendo negligenciada nos cálculos de energia livre de ativação. Entretanto ela é suficientemente grande para que ocorra a transferência do elétron no complexo ativado. Marcus derivou uma relação relativamente simples entre as velocidades de reações de transferência de elétrons de esfera externa. Esta relação foi feita entre dois

sistemas redox de reações cruzadas sem considerar os efeitos eletrostáticos.



E a partir de suas constantes de velocidade de auto-troca



onde OX_1 e OX_2 são os oxidantes 1 e 2 e Red_1 e Red_2 são os redutores 1 e 2 respectivamente. A constante de velocidade da reação cruzada pode ser calculada pela equação 16,

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}k_{12}f)^{1/2} \quad (16)$$

onde f é dado pela equação abaixo

$$\log f = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log(k_{11}k_{22}/Z^2)} \quad (17)$$

k_{12} e K_{12} são as constantes de velocidade e equilíbrio da reação de transferência de elétrons e k_{11} e k_{22} são as constantes de velocidade de auto-troca.

Se $(\log K_{12})^2$ e $\log k_{11}k_{22}$ na eq.17 forem suficientemente pequenos, o valor de f será aproximadamente igual a um¹³. A eq.16 pode ser simplificada para dar a equação abaixo,

$$k_{12} = (k_{11}k_{22}K_{12})^{1/2} \quad (18)$$

Para uma série de reações, o gráfico de $\log k_{12}$ versus o $\log K_{12}$, será linear com inclinação igual a 0,5 e o intercepto igual a $0,5 \log k_{11} k_{22}$. Esta relação é esperada pela teoria de Marcus, onde também observa-se uma relação linear de energia entre a energia livre de ativação e a energia livre padrão, para uma série de reações de transferência de elétrons, sendo a inclinação do gráfico de ΔG^\ddagger versus ΔG° igual a 0,5.

1.2.5.2 Reações de Esfera Interna

Essas reações envolvem um estado de transição binuclear, com um ligante servindo como ponte condutora de elétrons entre os íons metálicos. Essas reações foram primeiramente estudadas por Taube¹⁴. Para que ocorra esse tipo de reação, pelo menos uma das espécies deve ser suficientemente lábil para formar um intermediário binuclear que precede a transferência de elétrons. Por outro lado, se um dos produtos for lábil, o ligante ponte poderá permanecer ligado ao mais inerte. Isso facilita a identificação do mecanismo da reação. O tratamento teórico de reações de esfera interna é mais difícil pois envolve etapas de substituições e é afetado pela estabilidade do intermediário binuclear, cuja química pode ser muito diferente da dos reagentes¹⁵. A condutividade do ligante ponte, a simetria dos orbitais envolvidos e a distância que separa os íons doadores e receptores exemplificam outros fatores que também influem na velocidade da reação.

1.3 Química Dos Complexos de Ferro

O desenvolvimento da química de coordenação, separou os compostos clássicos dos compostos organometálicos. Os compostos clássicos apresentam o metal com características de um ácido de Lewis e interagem preferencialmente com ligantes doadores de pares eletrônicos. Nos compostos organometálicos, o íon metálico apresenta um caráter de base de Lewis bastante acentuado em função do abaixamento do estado de oxidação, aumentando a afinidade por ligantes insaturados.

Na química do ferro um dos pontos de maior interesse é a mudança do comportamento cinético que acompanha a inversão do spin, tanto no estado de oxidação II como no estado de oxidação III.¹⁶

Os complexos de ferro e todos os sistemas d^5 e d^6 , admitem duas possibilidades de configuração de spin: a configuração de spin baixo e a configuração de spin alto. Na forma de spin baixo a estabilização pelo campo ligante é muito grande e os complexos apresentam-se como sendo os mais inertes dentre todas as configurações. Esse comportamento pode ser explicado pela perda da estabilização do campo cristalino no processo de substituição¹⁷. A configuração de spin baixo é determinado pelos valores de $10Dq$ e P (energia de emparelhamento eletrônico). Quando $10Dq$ é maior que P , a estabilização determinada pelo campo será de spin baixo. Isso se verifica com ligantes que interagem fortemente com o metal, apresentando características mais covalente. Os complexos na forma de spin alto são bastante lábeis em solução, devido a estabilização de campo ligante ser pequena. Neste caso o valor $10Dq$ é menor do que o valor da energia de emparelhamento eletrônico.

A existência de complexos estáveis de baixo spin do Ferro(II) com ligantes com a 2,2'-bipiridina ($Fe(bpy)_3^{2+}$), e 1,10-ferrofantrolina ($Fe(phen)_3^{2+}$), é conhecida aproximadamente a um século.

Esses complexos têm sido amplamente investigados, como reagentes redox de esfera externa¹⁸. São conhecidos como oxidantes de um elétron. Estudos sob os fatores que afetam a estabilidade desses íons complexos foram feitos tanto qualitativamente como semi-quantitativamente¹⁹.

1.3.1 Cinética de Transferência de Elétrons em Complexos de Ferro

A evolução dos estudos de cinética rápida possibilitou o estudo de mecanismo de reações em sistemas lábeis, dando novo significado ao problema da formação de complexos.

As cinéticas de reações envolvendo substratos orgânicos e inorgânicos têm sido estudadas para explicar a correlação entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos para a oxidação de sistemas orgânicos redox reversíveis, tais como, catecois, quinois, cetonas²⁰⁻²³ e outros sistemas, com complexos de Fe(III)L_3 . Essas reações são mais rápidas do que a velocidade de substituição dos ligantes no complexos oxidante, sendo observado um mecanismo de esfera externa através de um complexos ativado.

1.3.2 Bioinorgânica de Ferro

A química dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos é um campo aberto a investigações científicas. Os estudos nessa área tem contribuído para melhor compreensão da natureza e dos processos bioquímicos em geral.

O ferro é o elemento de transição de maior importância biológica. Sua absorção ocorre principalmente no estômago e no

diodeno. Nos alimentos ele encontra-se na forma oxidada. A deficiência de ferro no organismo manifesta-se sob a forma de anemia. A absorção excessiva leva ao acúmulo de ferro nos tecidos, ocasionando distúrbios hepáticos. O papel do ferro no transporte de oxigênio, na transferência de elétrons e em catálise enzimática e redox, está diretamente relacionado com as características do sítio de coordenação em que se encontra. Deste modo, o conhecimento das interações do ferro com biomoléculas, principalmente em sistemas porfirínicos, como o grupo Heme, da hemoglobina e mioglobina e dos citocromos, tornou-se muito importante¹⁷. As interações do grupo Heme com os ligantes axiais determina o estado de spin do íon metálico.

O transporte de elétrons nos sistemas biológicos, é outra função importante do ferro. As reações de transferência de elétrons é uma forma de caracterizar os sítios de atividade redox de biomoléculas. As proteínas de ferro-enxofre são importantes transportadoras de elétrons. Apresentam o grupo $\text{Fe}(\text{cys})_4$ onde o ferro está ligado a íons sulfetos isolados e a resíduos RS^- de cisteína.

Algumas dessas proteínas de Fe-S são a rubredoxina, a ferredoxina de plantas e a HIPI (high potencial iron-sulfur protein) que apresentam grupos $\text{Fe}(\text{cys})_4$ ou $\text{Fe}_n\text{S}_n(\text{cys})_p$ e participam de processos redox em quase todas as formas de vida. Estão presentes na transferência de elétrons durante a fotossíntese, na fixação de nitrogênio e na cadeia respiratória.

Na fotossíntese, a proteína de Fe-S presente é a ferredoxina que atua como o primeiro aceptor de elétrons no fotossistema 1.

A nitrogenase é a enzima responsável pela fixação biológica do nitrogênio molecular. Essa enzima é um complexo de duas proteínas, uma que contém o molibdênio e ferro e outra que contém o ferro. A proteína que contém o ferro representa a parte menor da nitrogenase, apresentando o grupo $\text{Fe}_n\text{S}_n(\text{cys})_p$ da ferredoxina. A colo

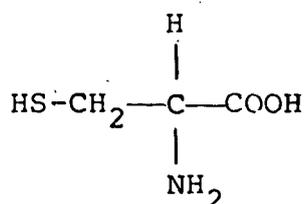
ração marron e as propriedades espectrais estão relacionadas principalmente com a presença de grupos de ferro-enxofre.

1.4 Aminoácidos

Quimicamente os aminoácidos são substâncias que contêm em suas moléculas um grupo amino básico e um grupo ácido carboxílico. Os aminoácidos naturais apresentam a fórmula $R-CH(NH_2)COOH$, onde R representa resíduos de diversos grupos funcionais. Os grupos coordenantes dos aminoácidos têm afinidade por prótons e os valores de pK_a são relativamente altos²⁴. Em meio neutro, os aminoácidos estão sob a forma de Zwitteriônica. A coordenação dos aminoácidos com íons metálicos envolve a formação de quelatos. E o modo de coordenação varia com a natureza do aminoácido, do íon metálico e com o pH. A maior parte dos íons de metais de transição formam complexos com número de coordenação seis e configuração octaédrica. A formação de complexos com aminoácidos atuando como ligantes bidentados, apresenta parâmetros termodinâmicos ΔS e ΔH próximos. A coordenação tridentada só é possível se o aminoácido apresentar resíduos coordenantes como no caso da cisteína e histidina. A constante de estabilidade desses complexos diminui com o aumento do anel quelato. Ao mesmo tempo ela cresce com o número de anéis. Portanto, os complexos tridentados são normalmente mais estáveis que os bidentados^{7,24}.

1.4.1 Cisteína

A cisteína é um aminoácido trifuncional contendo três grupos ionizáveis: carboxil, amino e tiol²⁵.



A cisteína é um dos aminoácidos naturais de maior importância biológica. Sua função nas proteínas é a produção de grupos HS livres e também o dissulfeto. Nas proteínas os grupos funcionais amino e carboxil estão envolvidos na formação de ligação peptídica.

Por ser a cisteína um dos mais importantes aminoácidos é que o estudo de suas propriedades químicas se fez necessário, para explicar a sua participação nos processos bioquímicos²⁶. A propriedade fundamental da cisteína é a acidez de seus grupos funcionais e está relacionada com a sua reatividade química.

O grupo carboxil possui um pKa baixo e de fácil determinação e identificação^{25,26}. Entretanto os grupos tiol e amino se ionizam na mesma faixa de pH, sendo difícil afirmar qual grupo que se ioniza primeiro. O esquema 1, mostra a ionização total da cisteína, onde K_1 , K_2 e K_3 representam as constantes de ionização macroscópicas e podem ser determinadas a partir de eq. 19, onde n assume os valores de 1, 2 e 3, e H_3RS , H_2RS e HRS são as espécies protonadas da cisteína e RS a espécie completamente deprotonada da cisteína. As constantes k_s , k_n , k_{sn} e k_{ns} representam as constantes de ionização microscópicas da cisteína. Essas constantes são decorrentes da força ácida dos grupos tiol e amino serem similares.

$$K_n = \frac{|H_{n-1}RS| |H^+|}{|H_nRS|} \quad (19)$$

ESQUEMA I - Esquema de ionização da cisteína.

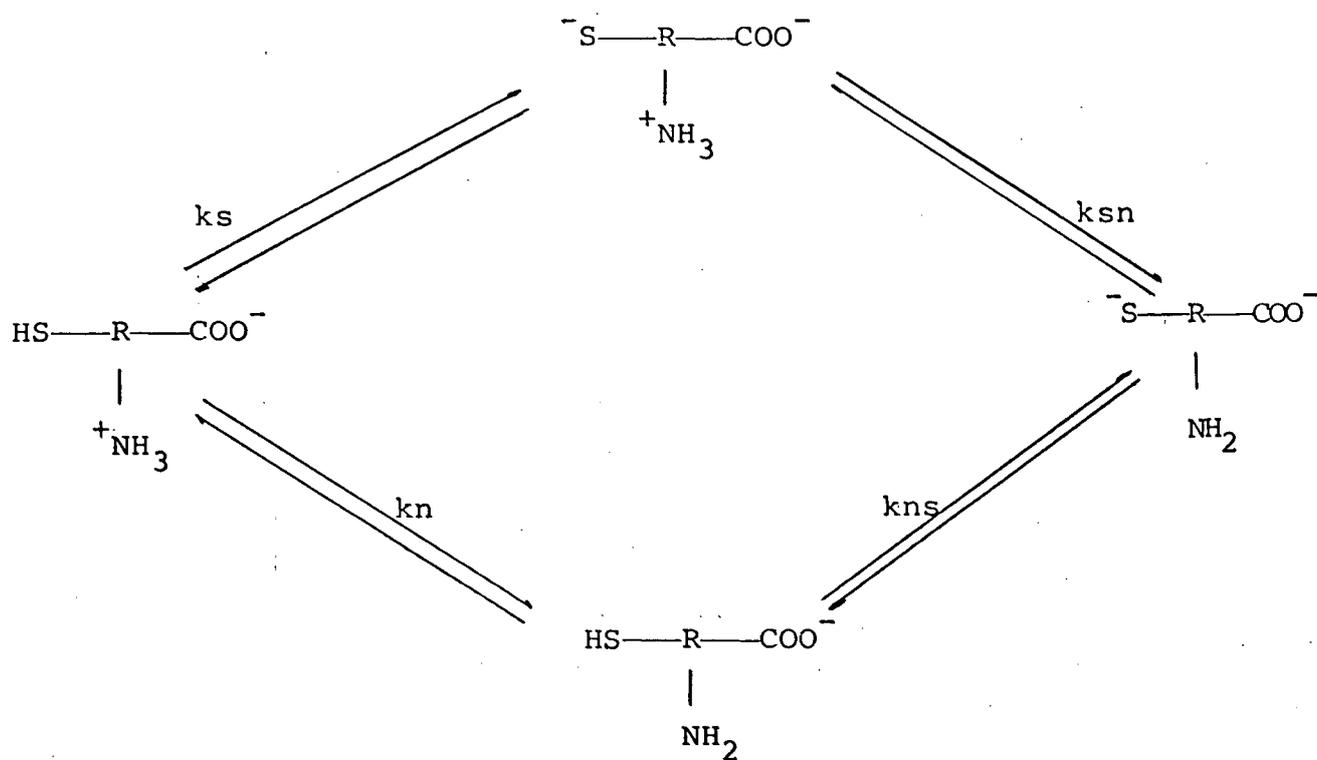
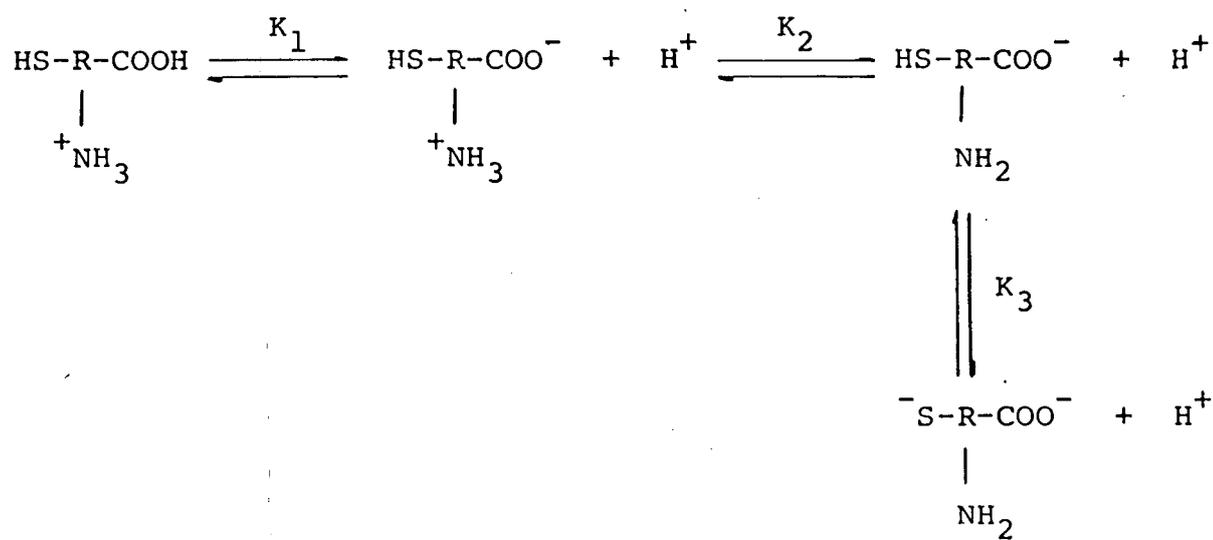


TABELA II - Constantes de Ionização da Cisteína

	a	b
pK_1	1,71	2,12
pK_2	8,33	8,21
pK_3	10,78	10,38
pk_s	8,53	8,45
pk_n	8,86	8,58
pk_{ns}	10,03	10,00
pk_{sn}	10,36	10,15

(a) Edsall, J. T., and Wyman J., "Biophysical Chemistry", Academic Press, New York, 1958. Vol. 1 , pp. 496-504.

(b) Ref. 26

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentação

Os espectros Uv-visível e as medidas cinéticas foram obtidos usando um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-190, equipado com registrador RB.101 da E.C.B. (Equipamentos Científicos do Brasil). As medidas de absorvância foram feitas em células de quartzo com caminho ótico de 1 cm. A temperatura foi mantida constante numa faixa de 10 a 25 °C usando um termostato Haake F.J.

2.2 Materiais

Os reagentes 1,10-fenantrolina monohidratada, 2,2'-bipiridina, L-cisteína, dióxido de chumbo, perclorato de sódio, ácidos perclórico e sulfúrico foram de procedência da MERCK.

O sulfato de ferro heptahidratado foi obtido da Carlo Erba e o nitrogênio foi adquirido na White Martins.

2.3 Síntese

Os complexos de Fe(III)L_3^{3+} , onde L representa os ligantes 1,10-fenantrolina (phen) e 2,2'-bipiridina (bpy), foram preparados de acordo com os trabalhos de Sutin^{27,28}.

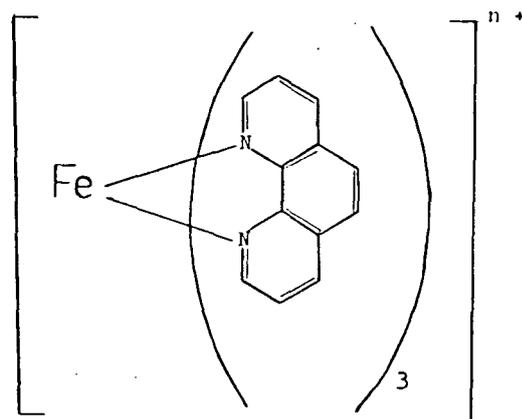
Os complexos de Fe(II)L_3^{2+} foram sintetizados adicionando uma quantidade equivalente do ligante apropriado numa solução

de sulfato de ferro(II) heptahidratado numa razão de 3:1, e precipitado como sal de perclorato pela adição de perclorato de sódio. Os complexos de Fe(II)L_3^{2+} foram dissolvidos numa solução de ácido sulfúrico diluído (5g de complexo para 200 ml de ácido) e oxidados a Fe(III)L_3^{3+} , com a adição de dióxido de chumbo(IV) em excesso. O sulfato de chumbo(II) e o excesso de dióxido de chumbo(IV) foram removidos através de filtração a vácuo. Os complexos de Fe(III)L_3^{3+} foram precipitados na forma de sal de perclorato pela adição de ácido perclórico 0,5 M a 0 °C. Esses complexos em solução possuem uma coloração azul e são bastante instáveis em meio neutro e em soluções diluídas de ácidos, trocando de cor rapidamente.

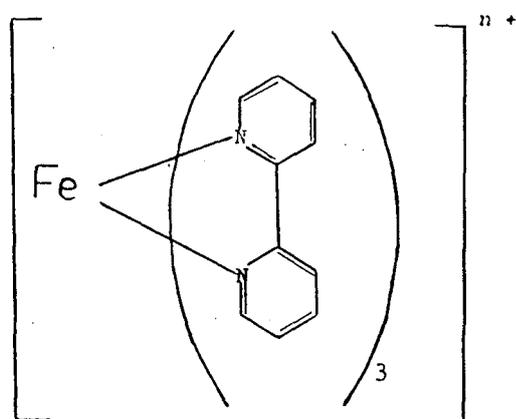
2.4 Medidas Espectrofotométricas

Os complexos de metais de transição são altamente coloridos. Os espectros de absorção originam-se a partir de diferentes transições. As bandas que aparecem na região do visível do espectro são devidas as transições d-d e as transferências de carga $\pi d - \pi^*$. A posição e o número de bandas que aparecem dependem do metal e de seu estado de oxidação. A geometria do complexo influencia tanto na posição como também na intensidade das bandas. Os espectros d-d são dados em função das transições eletrônicas, que dependem de como ocorre a degeneração inicial dos orbitais d para a formação do complexo²⁹. O diagrama dos níveis energéticos resultante da degeneração depende do número e natureza dos ligantes, e da geometria do complexo³⁰. A energia relativa aos orbitais d dependem da natureza e da interação entre o metal e os ligantes.

O espectro d-d é uma propriedade do complexo como um todo e não só do átomo metálico.



(a)



(b)

FIGURA 3 - Estrutura dos complexos de FeL_3^{n+} : (a) $Fe(phen)_3^{n+}$ e
 (b) $Fe(bpy)_3^{n+}$, onde n pode assumir os valores de 3 e 2.

Os complexos de Fe(II)L_3^{2+} e Fe(III)L_3^{3+} (L = phen ou bpy) possuem uma configuração de baixo spin. Os complexos de baixo spin apresentam o estado fundamental como uma mistura dos estados excitados do íon livre. E o termo fundamental do desdobramento é A_{1g} . As configurações d^5 e d^6 (baixo spin) apresentam como estado fundamental os termos 2I e 1I respectivamente. As transições esperadas são aquelas onde não ocorre a troca da multiplicidade do spin. Para um íon d^6 de baixo spin o termo 1I se desdobra conforme a Figura 4, observando duas transições de menor energia. Para um íon d^5 de baixo spin, o efeito Jahn-Teller e as transições proibidas contribuem para o alargamento da banda de transição (Figura 5).

Os comprimentos de onda de máxima absorção dos complexos de Fe(III)L_3^{3+} e Fe(II)L_3^{2+} foram medidas em ácidos sulfúrico diluído e estão de acordo com os reportados por Brandt¹⁹ e Sutin,²⁷ e estão representados nas Figuras 6 e 7.

2.5 Estequiometria

A estequiometria foi determinada usando o método das variações contínuas³¹. Os complexos de Fe(III)L_3^{3+} e a cisteína na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ foram misturados variando a razão de tal modo que o volume final fosse mantido constante. A fração molar do complexo de Fe(III)L_3^{3+} foi de 0,1 a 0,9. A absorbância foi lida no comprimento de onda de Fe(II)L_3^{2+} (510 nm para phen e 522 nm para bpy).

2.6 Obtenção e Tratamento dos Dados Cinéticos

A velocidade de formação dos complexos de Fe(II)L_3^{2+}

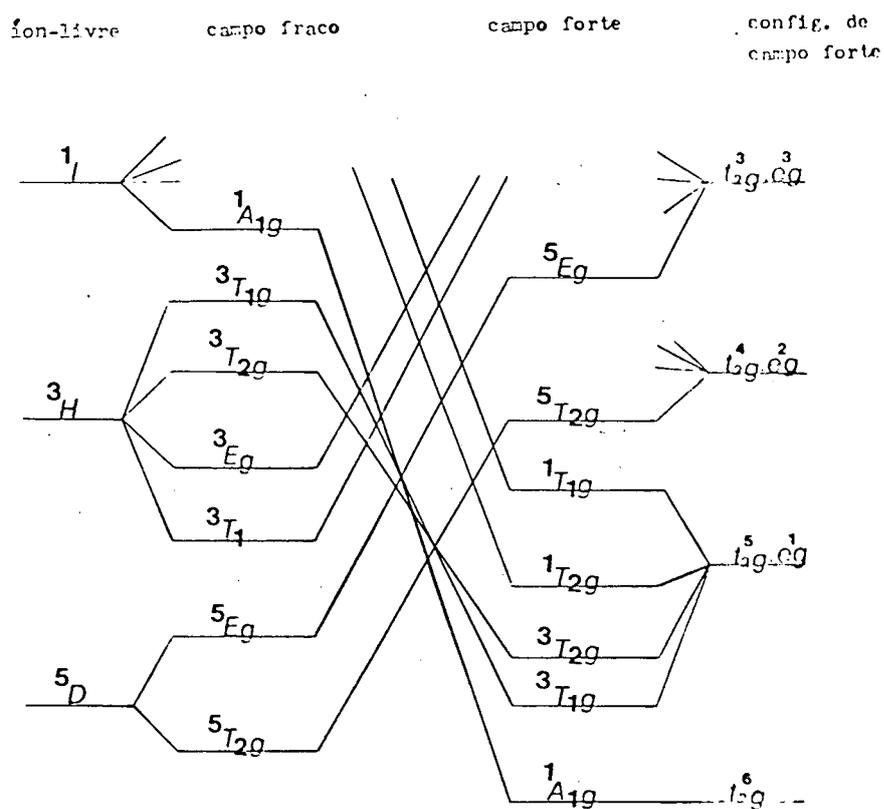


FIGURA 4 - Diagrama dos níveis de energia para uma configuração d^6 .

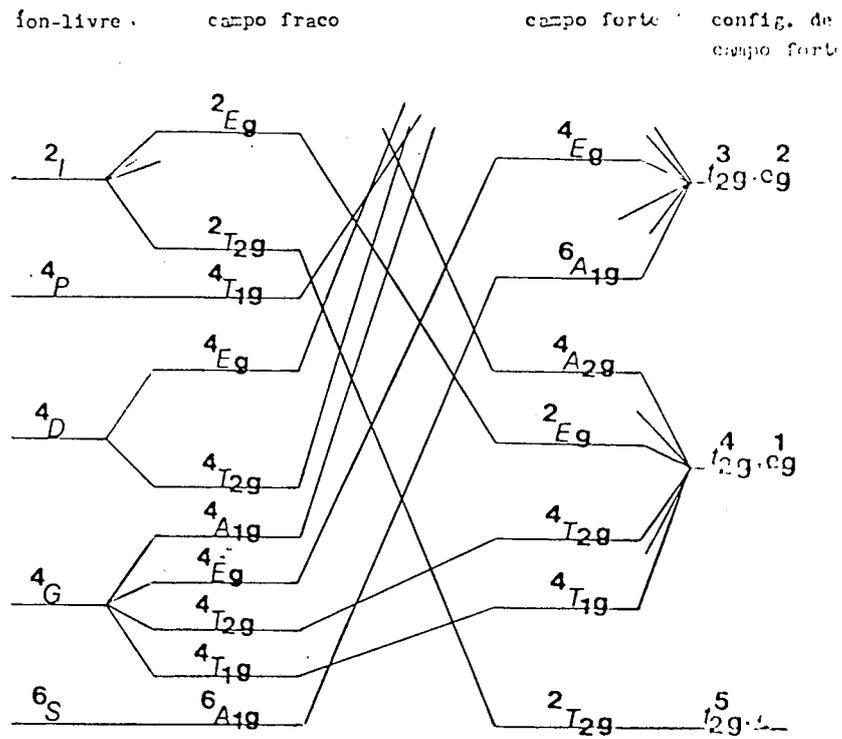


FIGURA 5 - Diagrama dos níveis de energia para uma configuração d^5 .

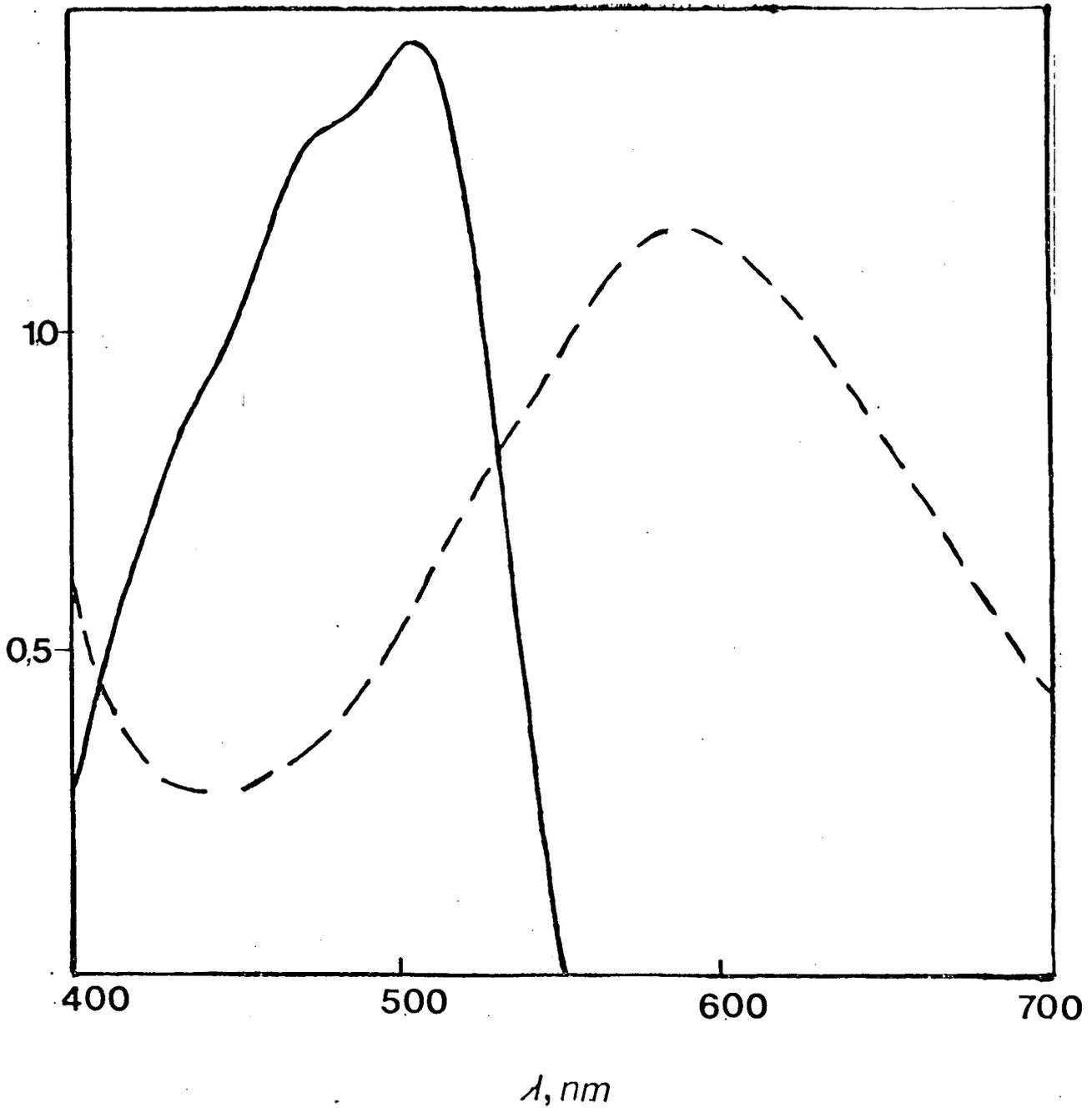


FIGURA 6 - Espectro de absorção no visível dos complexos de $Fe(III)phen_3^{3+}$ (----) e $Fe(II)phen_3^{2+}$ (—), em H_2SO_4 0,25 M a $25^\circ C$.

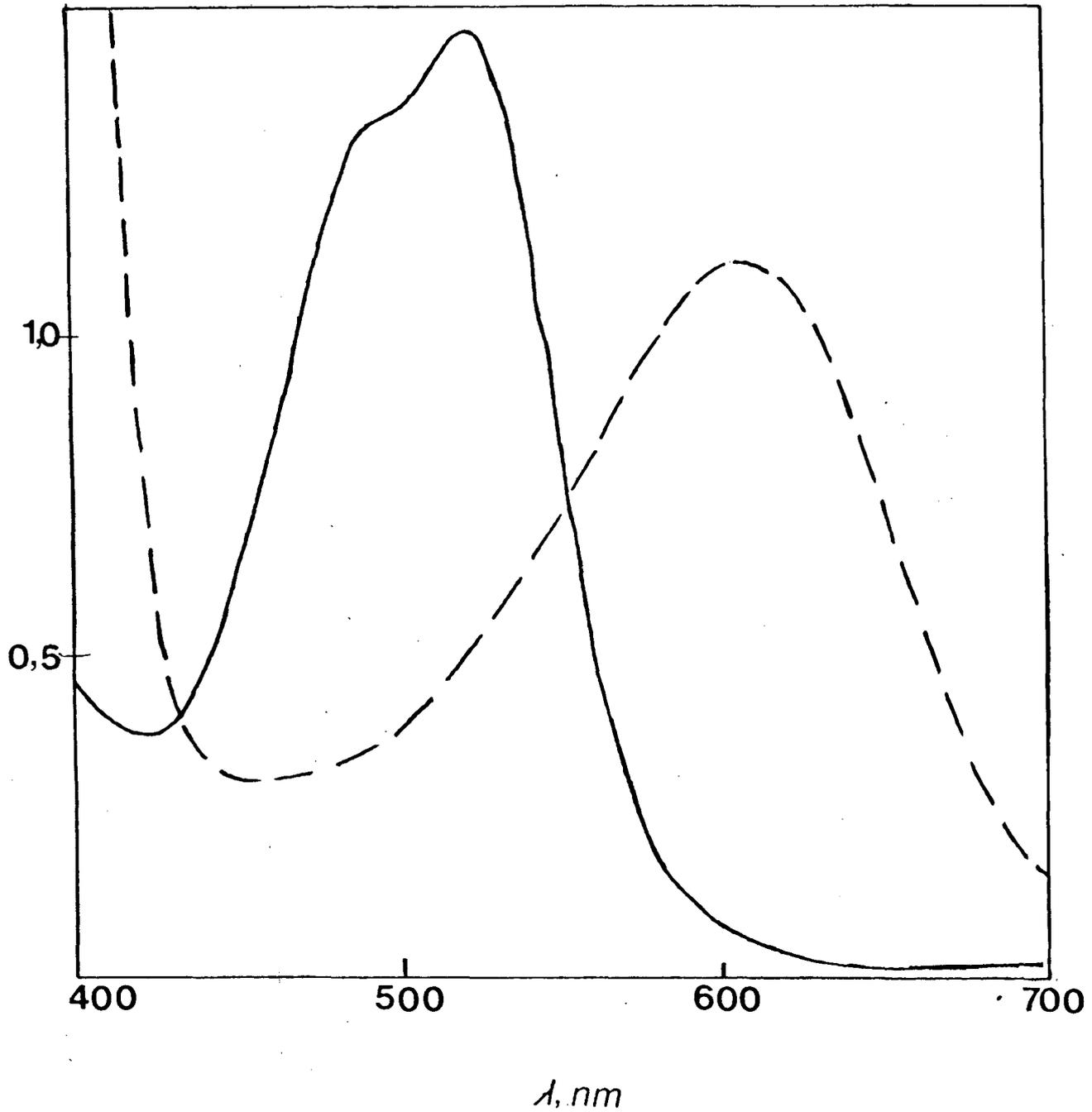


FIGURA 7 - Espectro de absorção no visível dos complexos de $Fe(III)bpy_3^{3+}$ (----) e $Fe(II)bpy_3^{2+}$ (—), em H_2SO_4 0,25 M a $25^\circ C$.

foram acompanhadas a 510 nm para a fenantrolina e 522 nm para a bipiridina. As medidas cinéticas foram realizadas em ácidos sulfúrico 0,25 M.

As cinéticas foram processadas na condição de pseudo-primeira ordem, com a concentração de cisteína pelo menos 10 vezes maior do que a concentração do complexo. A cisteína em solução é muito propensa a oxidação, especialmente em meio alcalino, por esta razão as soluções foram saturadas com nitrogênio. As soluções dos complexos de Fe(III)L_3^{3+} foram preparada imediatamente antes de cada cinética.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem foram calculadas a partir dos gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus o tempo, tendo um comportamento linear por 80% da reação total, conforme mostra as Figuras 8 e 9.

Os parâmetros de ativação ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger e ΔG^\ddagger foram calculados a partir das constantes de velocidades de segunda ordem em diferentes temperaturas, utilizando o gráfico de $\ln(k/T)$ versus o recíproco da temperatura (T^{-1}), como mostra as equações abaixo

$$k = \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (20)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (21)$$

$$\ln \frac{k}{T} = 23,76 - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (22)$$

2.7 Identificação dos Produtos

Os produtos identificados foram Fe(II)L_3^{2+} e cistina. A cistina foi identificada pelo uso de uma coluna de troca iônica. A coluna foi preparada com uma resina catiônica de procedência da

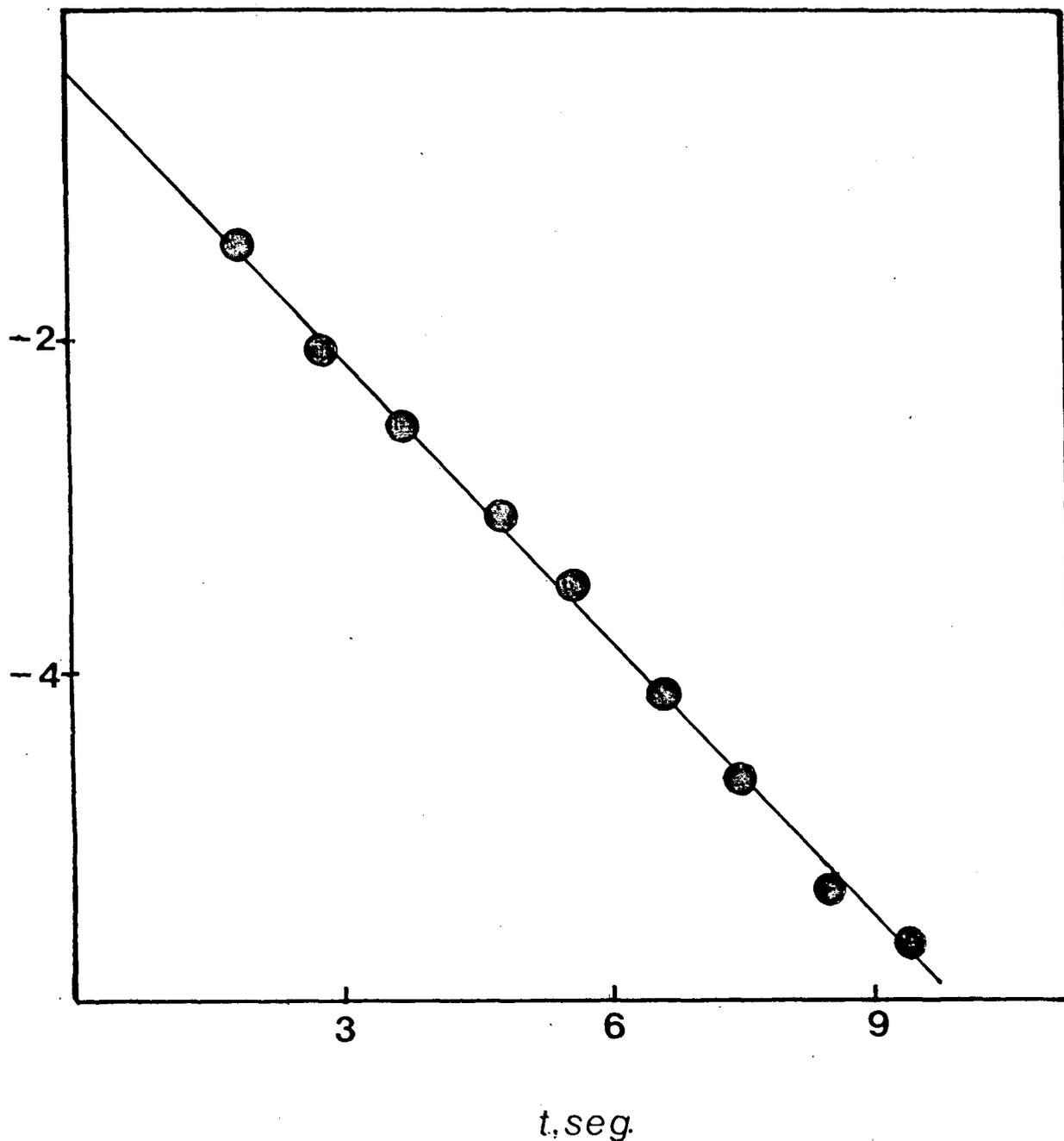


FIGURA 8 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína pelo complexo $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$ a 25°C , em H_2SO_4 0,25 M, $|\text{RSH}| = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $|\text{Fe(III)phen}_3^{3+}| = 2,9 \times 10^{-5} \text{ M}$.

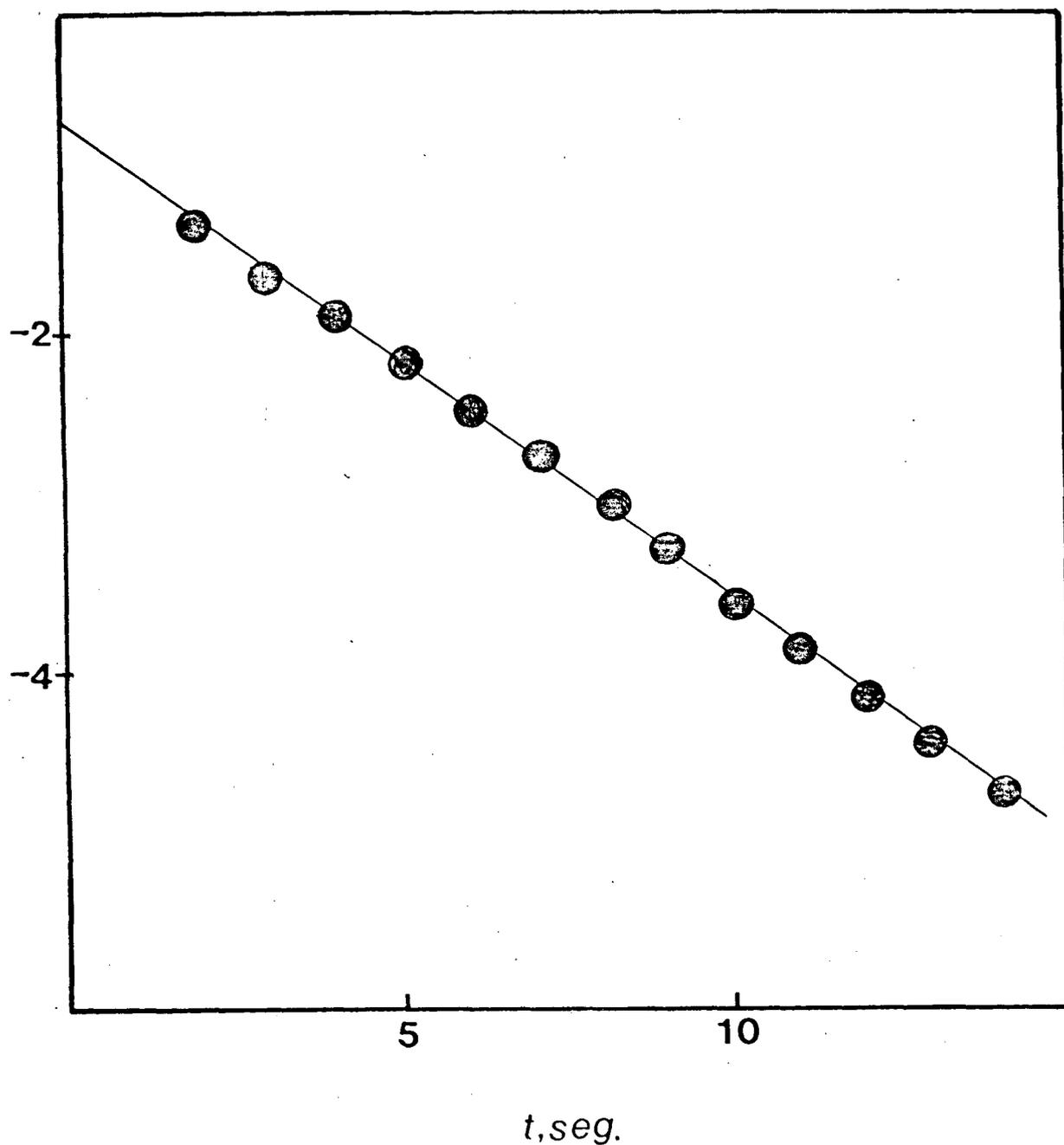


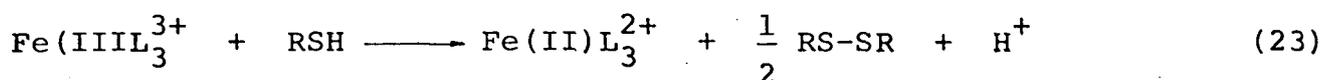
FIGURA 9 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína pelo complexo Fe(III)bpy_3^{3+} a 25°C , em H_2SO_4 0,25 M, $|\text{RSH}| = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $|\text{Fe(III)bpy}_3^{3+}| = 2,8 \times 10^{-5} \text{ M}$.

MERCK, e ativada com ácido clorídrico 2 M, passando em seguida uma mistura equivalente de água-acetona e depois álcool, lavando com água destilada até obter um pH de 5. Depois de ativada a coluna, a solução de Fe(III)L_3^{3+} e cisteína foi passada através da coluna, retirando-se depois de alguns minutos a cistina. A identificação do Fe(II)L_3^{2+} foi feita tirando o espectro ponto a ponto da reação logo após a cinética.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO3.1 Estequiometria

A estequiometria calculada através das variações continuas, indica que 1 mol de Fe(III)L_3^{3+} foi reduzido para cada mol de cisteína oxidado, como mostra as Figuras 10 e 11. De acordo com os resultados obtidos a equação estequiometrica pode ser escrita como



onde RSH indica a cisteína e RS-SR a cistina.

A estequiometria indica que dois elétrons da cisteína foram transferidos para o complexo de Fe(III)L_3^{3+} para formar Fe(II)L_3^{2+} e cistina, com a possível participação de um intermediário cisteína radical (RSH^{\cdot}).

A natureza dos ligantes fenantrolina e bipyridina, e a capacidade de formar complexos de ferro(III) inertes, reforçam a possibilidade da reação de oxidação ocorrer através da transferência de um elétron, onde o complexo de Fe(III)L_3^{3+} não possui um sítio disponível para uma ligação com um grupo funcional da cisteína. O intermediário obtido a partir da cisteína, não seria um complexo ativado, formado por exemplo, através da ligação entre o ferro e o enxofre do grupo tiol da cisteína, uma vez que na faixa de pH estudada a cisteína se encontra protonada. Esta possibilidade também foi eliminada pelos resultados cinéticos obtidos, que mostram uma dependência de primeira ordem com relação a cada reagente.

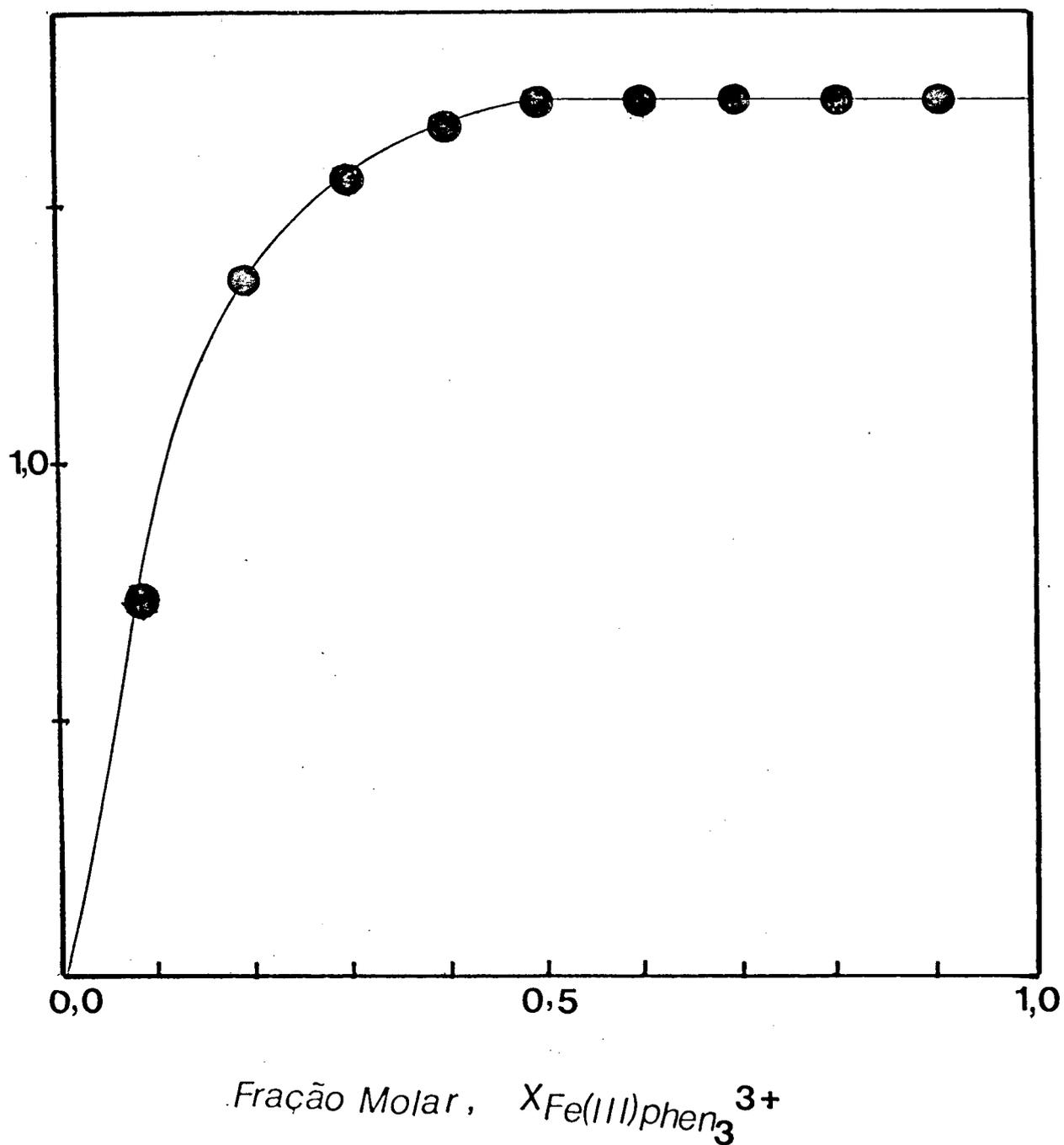


FIGURA 10 - Estequiometria para a reação com $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$, pelo método das variações contínuas.

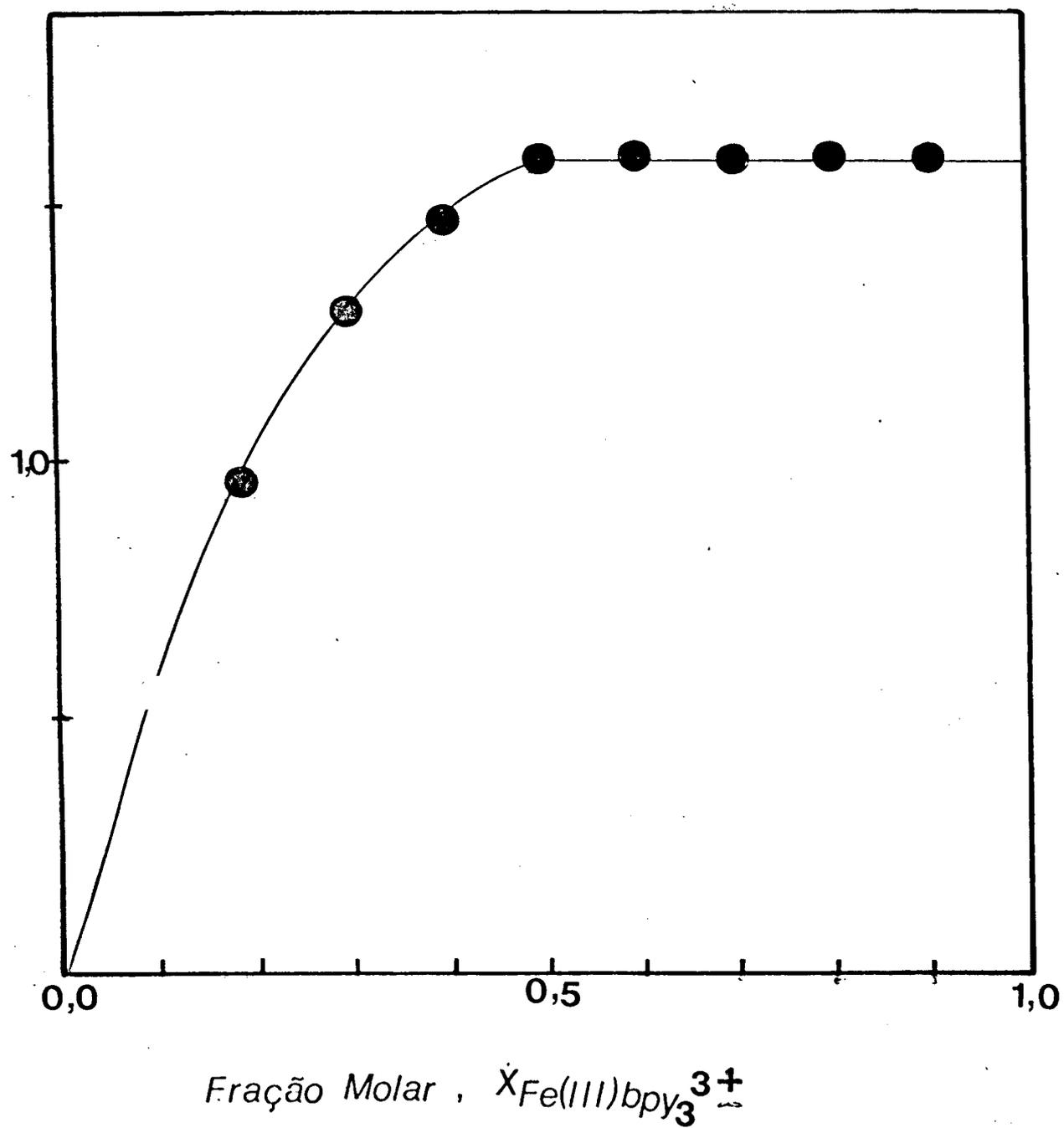


FIGURA 11 - Estequiometria para reação com o Fe(III)bpy_3^{3+} , pelo método das variações contínuas.

3.2 Cinética da Reação

As corridas cinéticas foram feitas em meio ácido, pois os complexos tris(1,10-fenantrolina)ferro(III) e o tris(2,2'-bipiridina)ferro(III) são bastante instáveis em meio neutro, reduzindo-se após alguns minutos aos correspondentes complexos de ferro(II). Quando soluções do complexo de Fe(III)L_3^{3+} são misturadas à soluções de cisteína há uma troca de cor a partir do azul para o vermelho indicando a redução do complexo de ferro(III). As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas foram linearmente dependentes da concentração do reagente orgânico colocado em excesso, no caso a cisteína. Essa dependência de concentração foi feita nas temperaturas de 25 e 15 °C. A Tabela III e as Figuras 12 e 13 ilustram essa dependência para a reação com complexos $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$ e a Tabela IV e Figuras 14 e 15 para a reação com o Fe(III)bpy_3^{3+} . Também foi observado a dependência cinética para o excesso de oxidante a 25 °C (Tabelas V e VI e Figuras 16 e 17).

A equação geral da lei da velocidade para as reações estudadas é dada pela equação 24, onde k_{et} é a constante de velocidade

$$-\frac{d|\text{OX}|}{dt} = \frac{k_{et}K |\text{Red}| |\text{OX}|}{1 + K |\text{Red}|} \quad (24)$$

de transferência do elétrons e K a constante de equilíbrio. Quando o termo $K |\text{Red}|$ for muito menor que 1 ($K |\text{Red}| \ll 1$), a lei de velocidade pode ser escrita como a eq. 25, onde k é a constante de segunda ordem

$$-\frac{d|\text{OX}|}{dt} = k |\text{Red}| |\text{OX}| \quad (25)$$

e é dada como o produto da constante de transferência do elétron (k_{et})

TABELA III - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína com o complexo de Fe(III)phen₃³⁺ em H₂SO₄ 0,25 M a 25 e 15 °C, a diferentes concentrações de cisteína, I = 0,75 M.

$10^3 RSH $	T = 25 °C $10^2 k_{obs}, s^{-1}$	T = 15 °C $10^2 k_{obs}, s^{-1}$
1,0	12,34 (<u>+2</u>)	9,10 (<u>+0,1</u>)
2,0	27,93 (<u>+1</u>)	15,20 (<u>+0,2</u>)
3,0	39,40 (<u>+0,2</u>)	21,70 (<u>+0,8</u>)
4,0	53,93 (<u>+0,1</u>)	28,20 (<u>+0,2</u>)
6,0	80,45 (<u>+0,6</u>)	40,60 (<u>+0,3</u>)
8,0	107,60 (<u>+0,3</u>)	53,40 (<u>+0,1</u>)

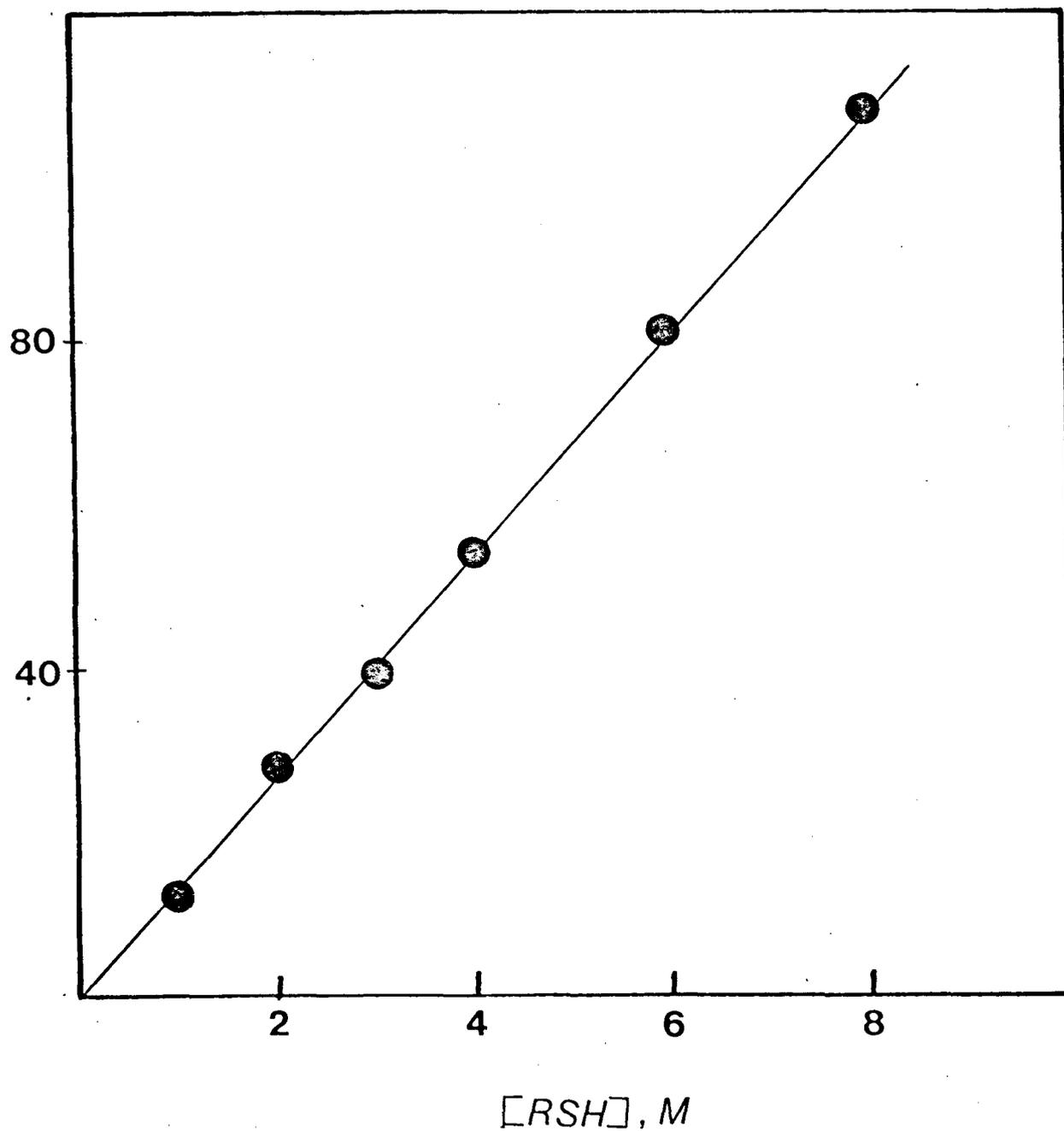


FIGURA 12 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína à 25°C, para a reação com o complexo $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$.

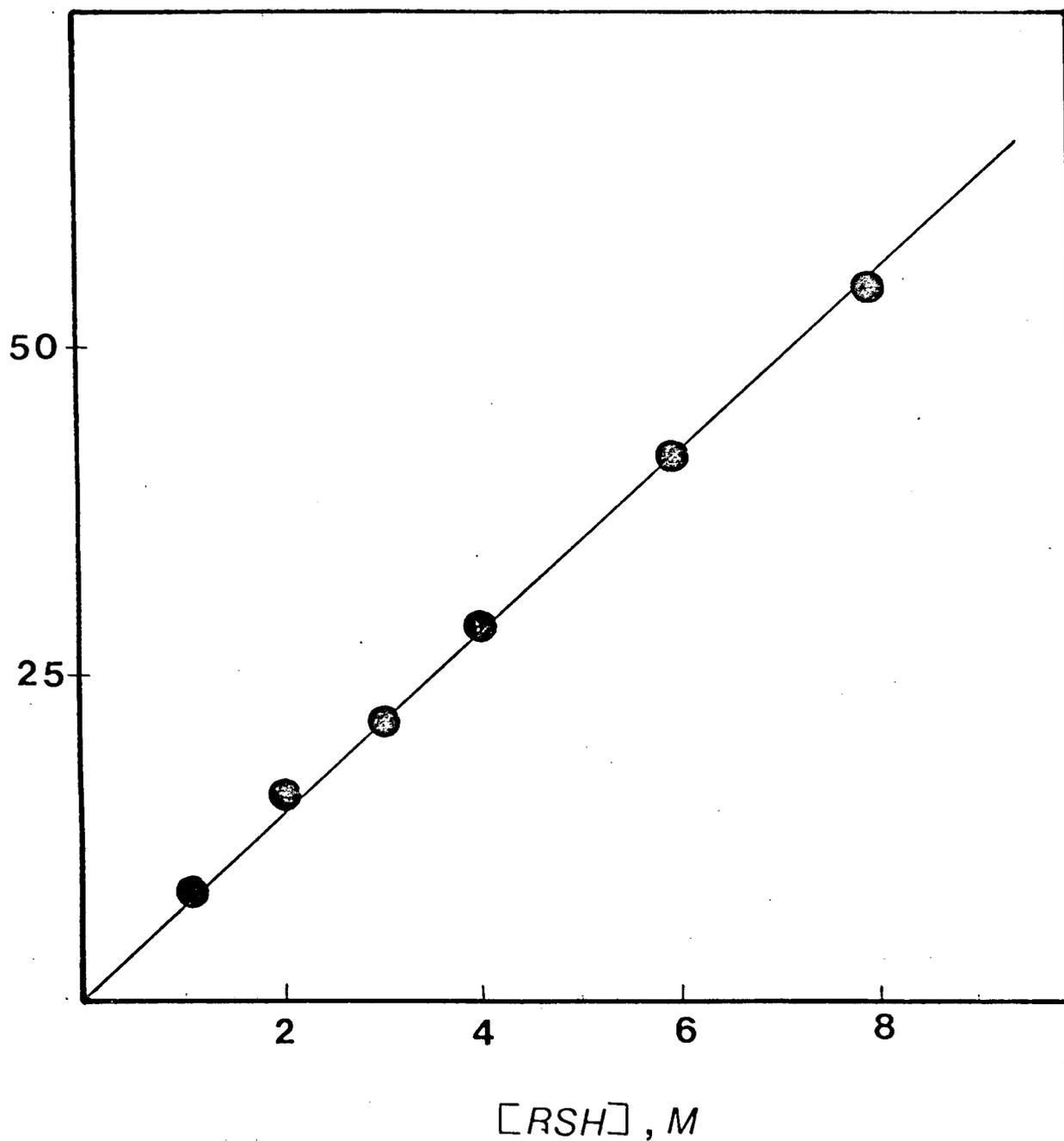


FIGURA 13 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína à $15^{\circ}C$, para a reação com o complexo $Fe(III)phen_3^{3+}$.

TABELA IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína com o complexo Fe(III)bpy₃³⁺ em H₂SO₄ 0,25 M a 25 e 15 °C, a diferentes concentrações de cisteína, I = 0,75 M.

$10^3 RSH $	T = 25 °C	T = 15 °C
	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$
1,0	8,70 (<u>+1</u>)	3,32 (<u>+0,6</u>)
2,0	13,50 (<u>+0,8</u>)	6,15 (<u>+0,9</u>)
3,0	21,70 (<u>+0,9</u>)	10,47 (<u>+0,2</u>)
4,0	28,20 (<u>+ 2</u>)	15,35 (<u>+0,8</u>)
6,0	41,46 (<u>+0,6</u>)	20,85 (<u>+0,1</u>)
8,0	54,79 (<u>+0,1</u>)	28,13 (<u>+0,1</u>)

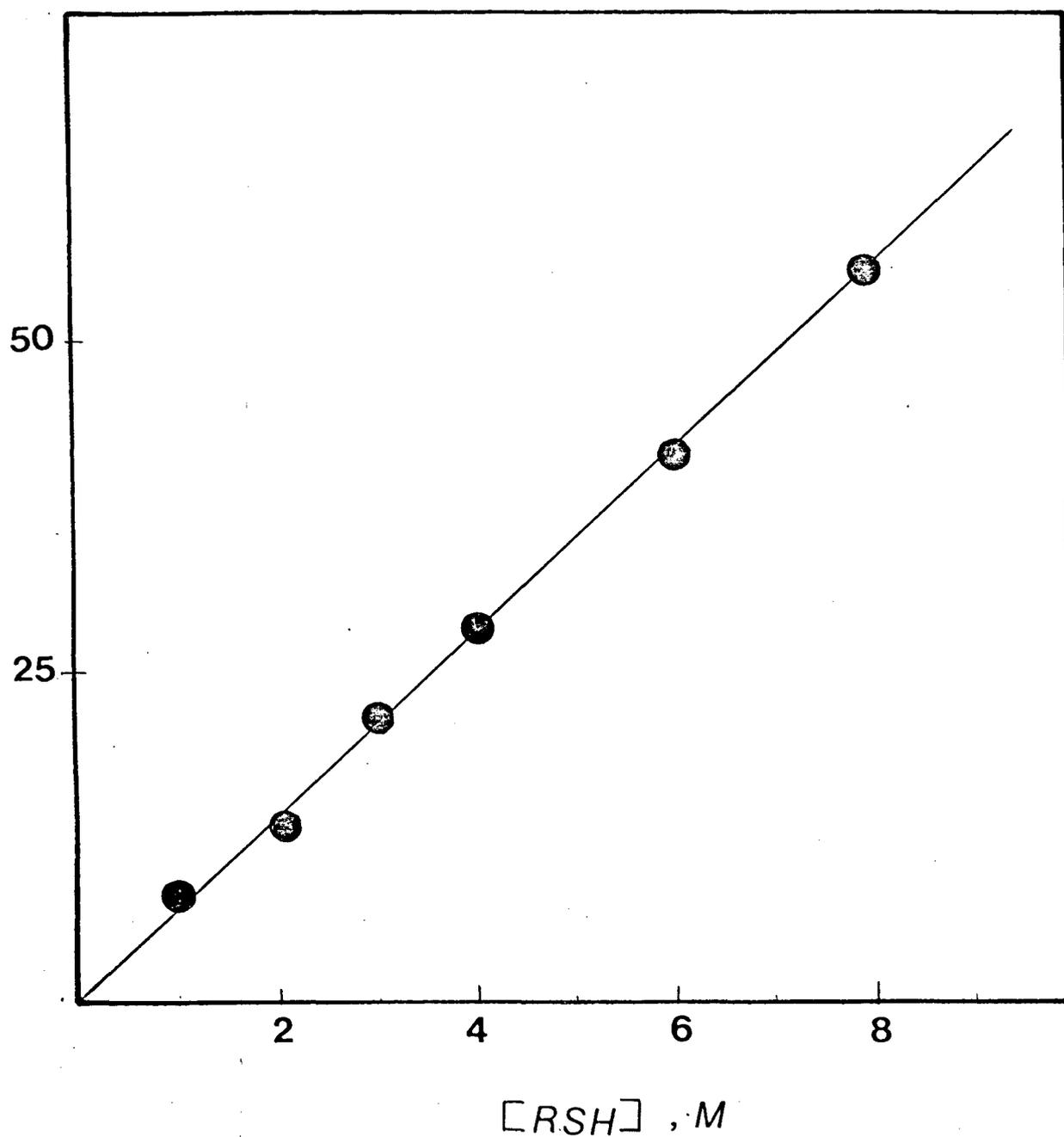


FIGURA 14 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína à 25°C, para a reação com o complexo Fe(III)bpy_3^{3+} .

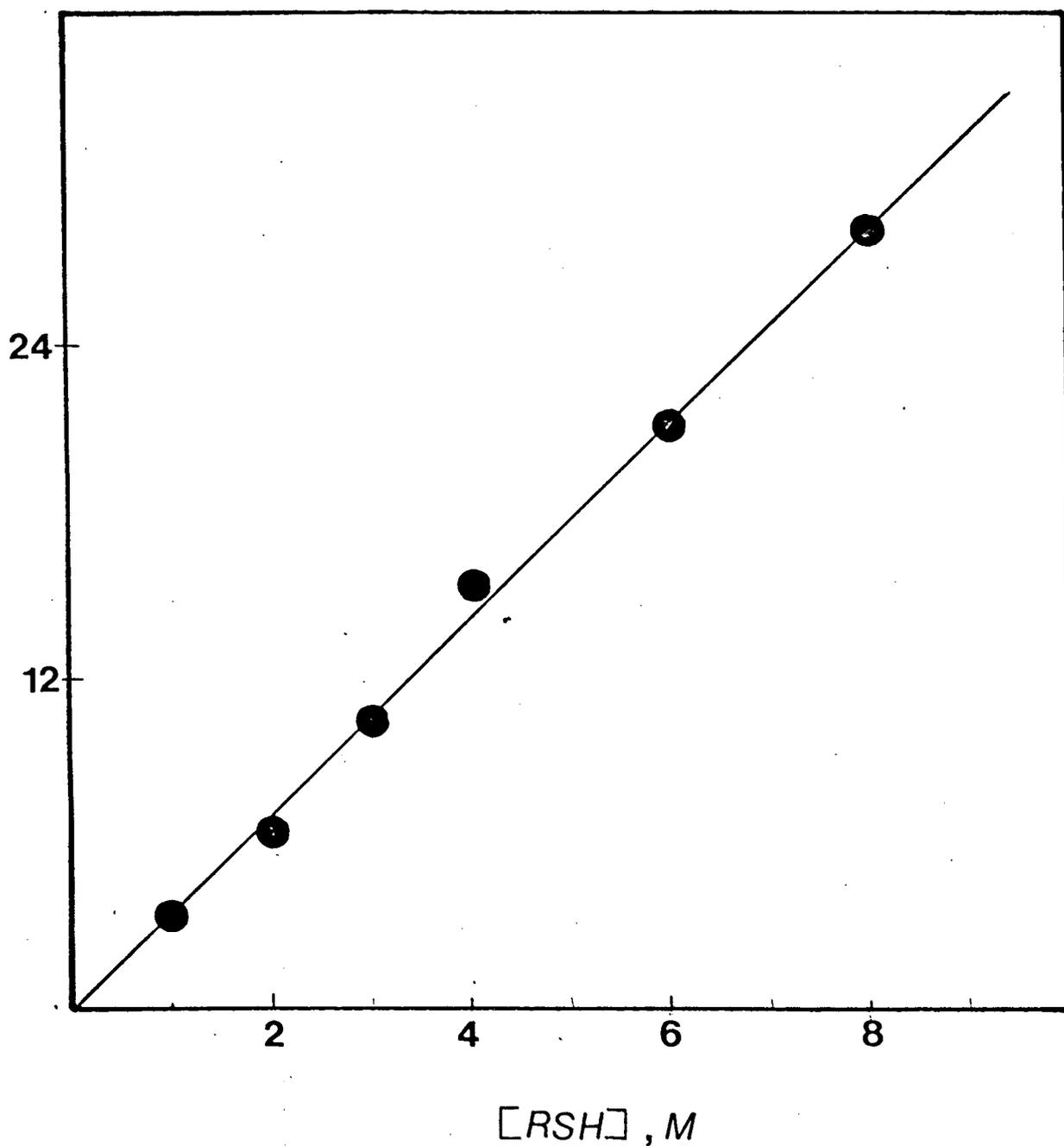


FIGURA 15 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de cisteína à 15°C, para a reação com o complexo $Fe(III)bpy_3^{3+}$.

TABELA V - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína em H_2SO_4 0,25 M a 25 °C, e a diferentes concentrações de $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$, $I = 0,75$ M.

$10^4 \text{Fe(III)phen}_3^{3+} , \text{ M}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
1,19	15,5 (± 1)
1,80	26,9 ($\pm 0,6$)
2,86	44,8 (± 3)
3,90	65,7 (± 1)
6,10	101,2 ($\pm 0,4$)
7,90	135,3 (± 1)

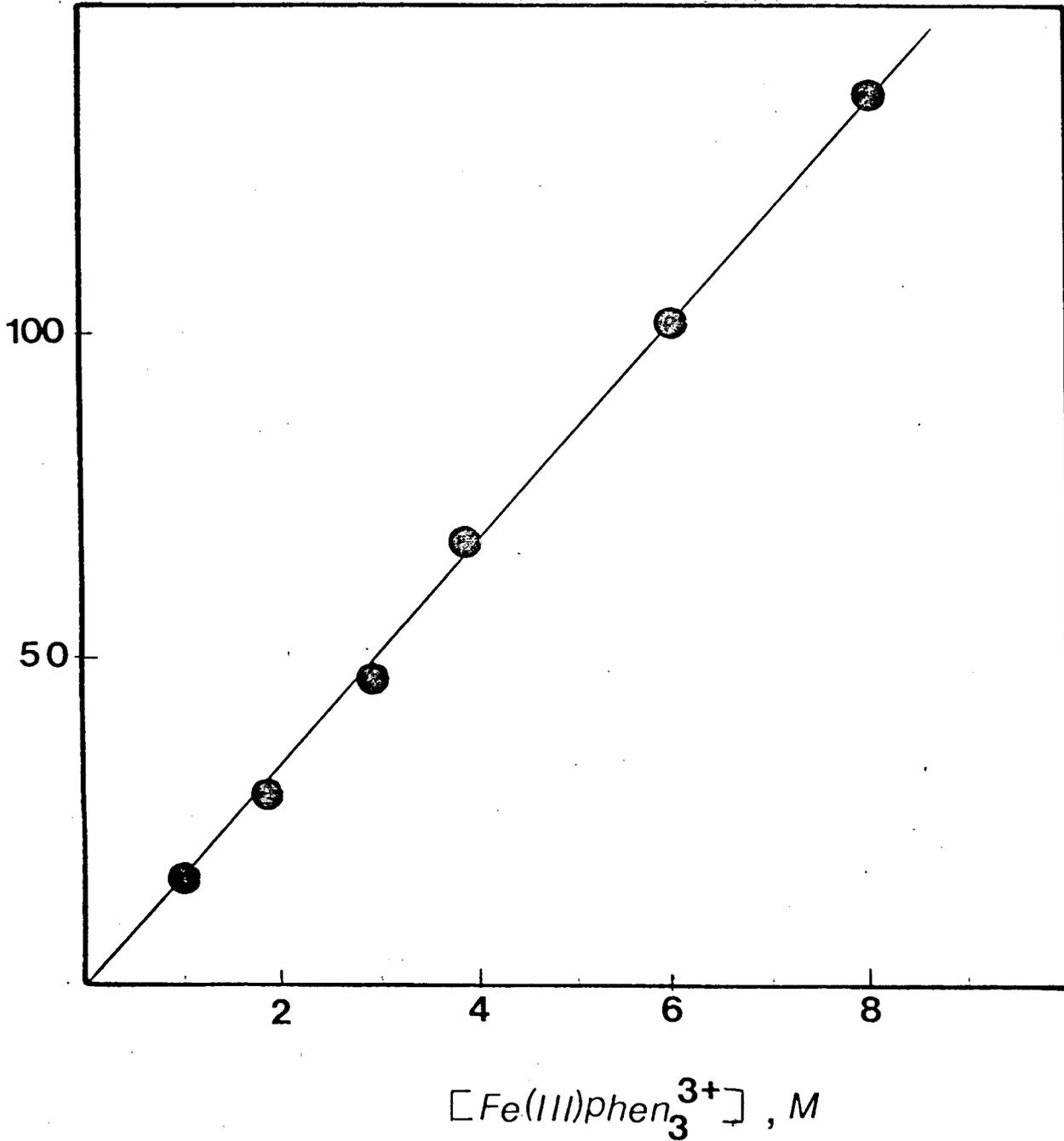


FIGURA 16 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentração de $Fe(III)phen_3^{3+}$ a $25^{\circ}C$.

TABELA VI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da cisteína em H_2SO_4 0,25 M a 25 °C, e a diferentes concentrações de Fe(III)py_3^{3+} , $I = 0,75$ M.

$10^4 \text{Fe(III)py}_3^{3+} $, M	$10^3 k_{\text{obs}}$, s^{-1}
1,20	9,1 (± 1)
2,10	16,3 (± 1)
3,20	23,5 (± 3)
4,10	31,0 (± 1)
5,90	45,1 ($\pm 0,9$)
7,90	59,6 (± 1)

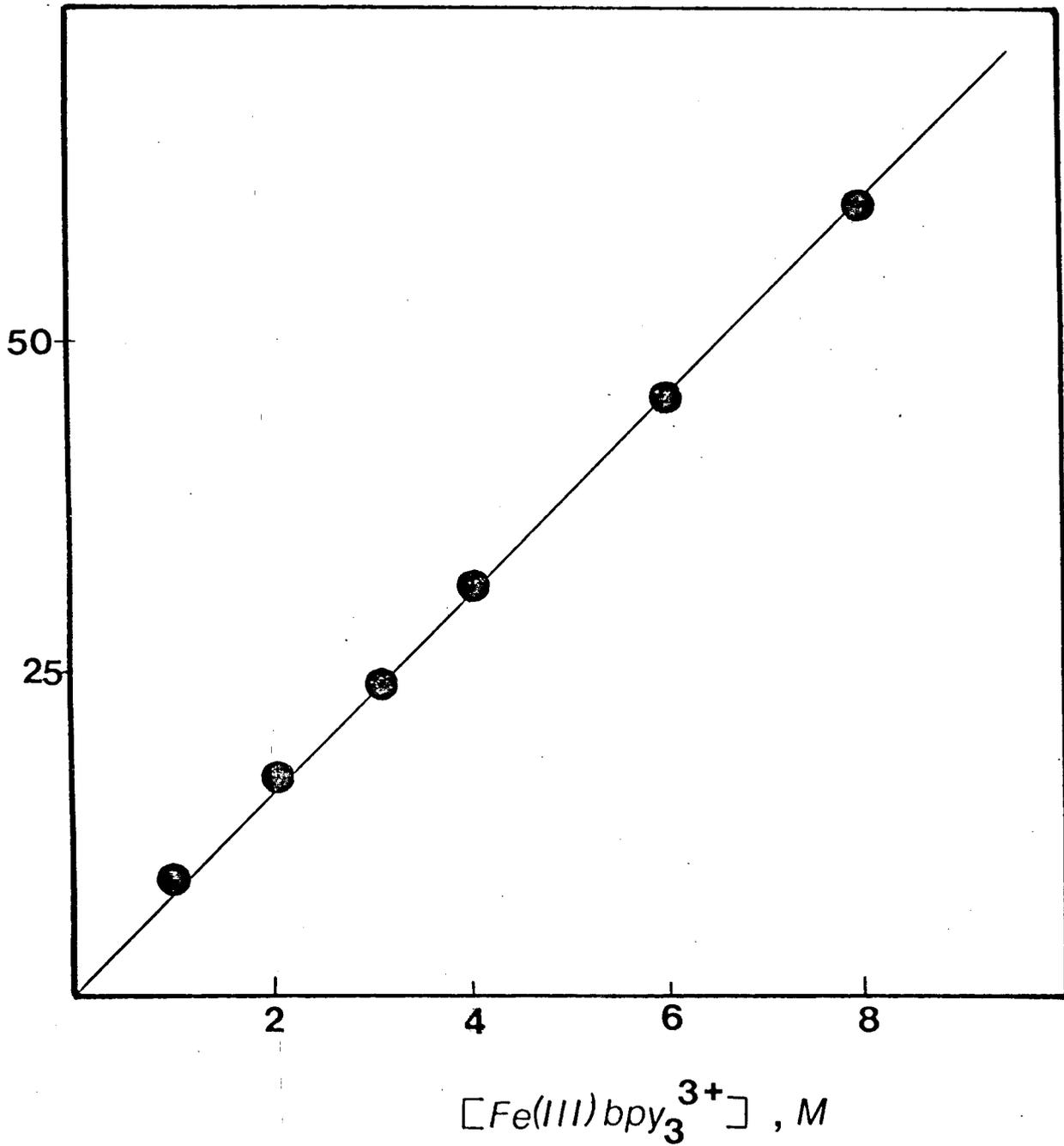
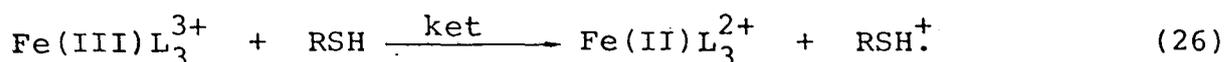


FIGURA 17 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus concentrações de $Fe(III)bpy_3^{3+}$ à $25^{\circ}C$.

e da constante de equilíbrio (K). O valor de k foi calculado a partir do gráfico das constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração do redutor (Figuras 12 - 15).

As medidas cinéticas para a dependência de concentração do redutor foram realizadas a 25 e 15 °C, numa concentração de ácido sulfúrico 0,25 M. As constantes de velocidade de segunda ordem a 25 °C para as reações de $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$ e Fe(III)bpy_3^{3+} são de $135 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $66,84 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectivamente.

As reações dirigidas cineticamente para a absorção máxima do correspondente complexo de Fe(II)L_3^{2+} , mostrou ser monofásica, apresentando um bom comportamento de primeira ordem na concentração de ácido estudada. A mudança de absorbância é atribuída à oxidação da cisteína, como a etapa determinante da reação, por ser a etapa de transferência do elétron, como mostra a equação 26.



Os complexos de Fe(III)L_3^{3+} e Fe(II)L_3^{2+} são cineticamente inertes a substituição e seus potenciais de redução são elevados, o que os torna agentes oxidantes próprios para mecanismos de transferência de elétrons de esfera externa, uma vez que a cisteína está protonada na faixa de pH estudada.

3.3 Dependência de Temperatura

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem a diferentes temperaturas foram determinadas para obtenção dos parâmetros termodinâmicos. As Tabelas VII e VIII contém os resultados experimentais obtidos numa faixa de temperatura de 10 a 30 °C. As Figuras 18 e 19 mostram uma dependência linear do $\ln(k/T)$ com o recí

TABELA VII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da cisteína com $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$, em H_2SO_4 0,25 M e $|\text{RSH}| = 2 \times 10^{-3}$ M, $I = 0,75$ M.

T °C	k_{12} , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
5	39,0
10	47,5
15	75,0
18	95,0
20	114,0
25	135,0
30	196,0

$$\Delta H_{12}^\ddagger = 11,25 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{12}^\ddagger = -10,9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^\ddagger = 14,50 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$E_{a12} = 11,84 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

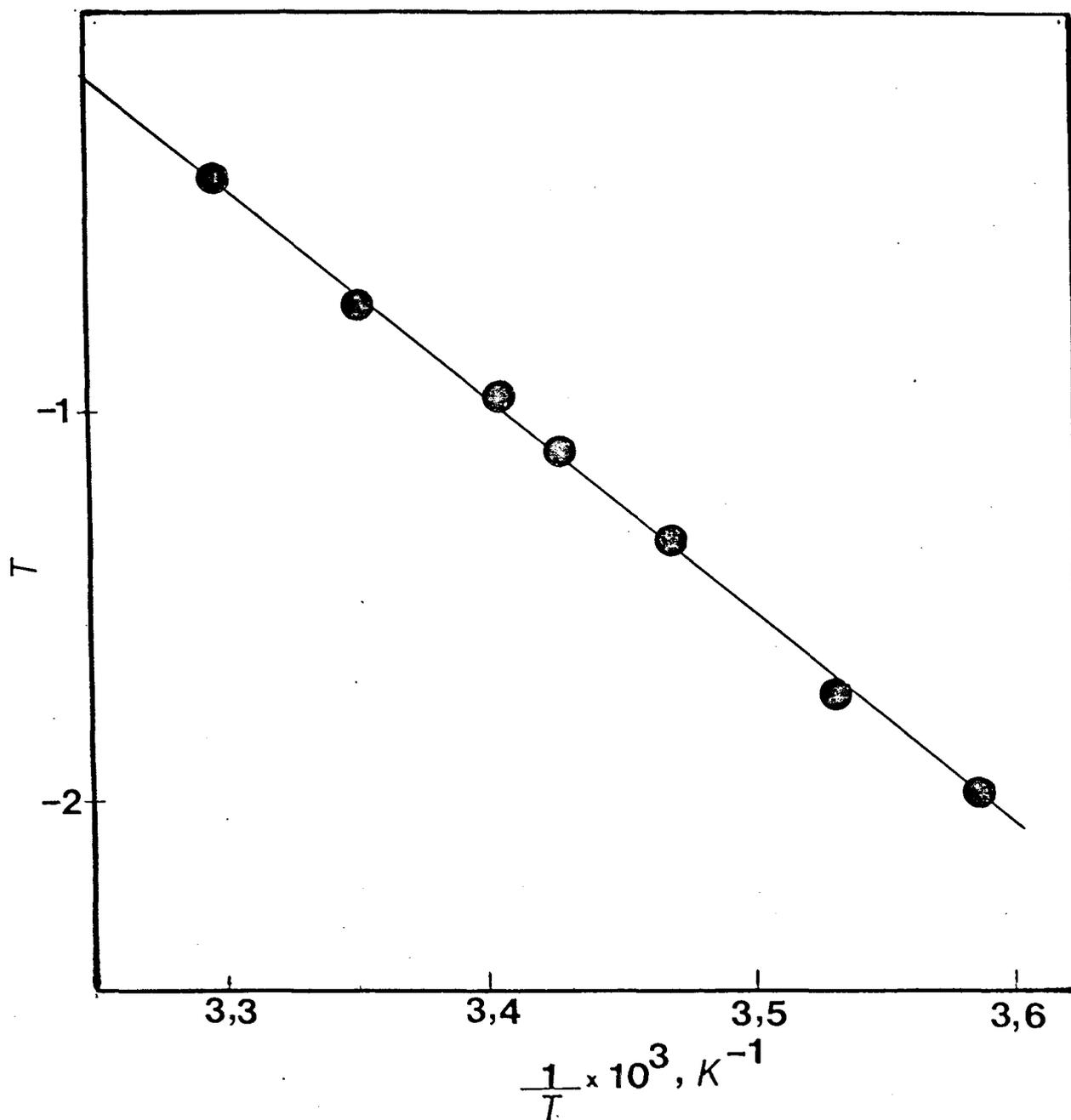


FIGURA 18 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da cisteína pelo $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$.

TABELA VIII - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da cisteína com Fe(III)bpy_3^{3+} , em H_2SO_4 M e $|\text{RSH}| = 2 \times 10^{-3}$, I = 0,75 M.

T °C	$k_{32}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
10	21,5
15	32,0
18	39,5
20	40,5
25	66,8
30	92,5

$$\Delta H_{32}^\ddagger = 12,42 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{32}^\ddagger = -8,56 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta G_{32}^\ddagger = 14,94 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

$$E_{a32} = 13,01 \text{ Kcal mol}^{-1}$$

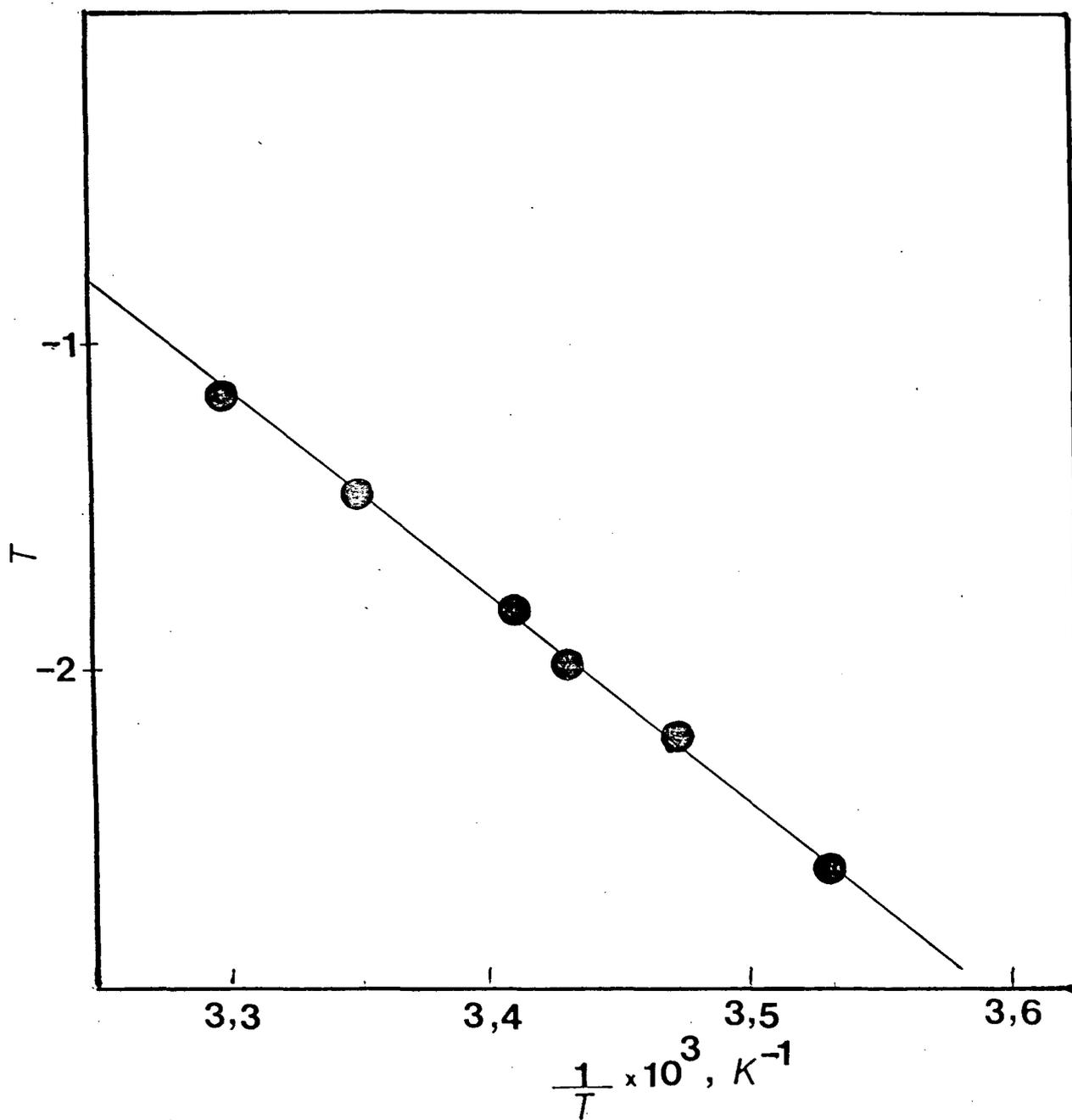
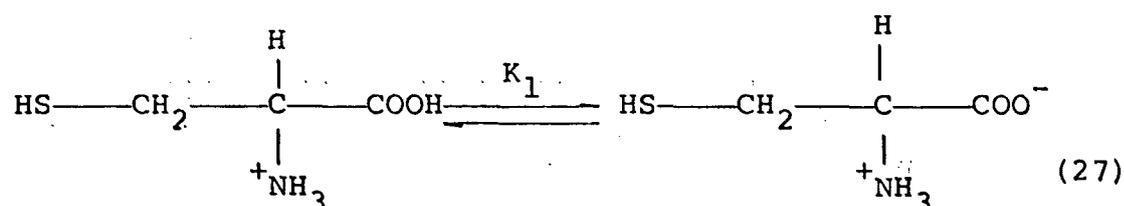


FIGURA 19 - Variação da constantes de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da cisteína pelo Fe(III)bpy_3^{3+} .

proco da temperatura. Os parâmetros de ativação foram calculados conforme o procedimento descrito na parte experimental. Esses valores estão incluídos nas Tabelas VII e VIII.

3.4 Dependência da Concentração de Ácido

Todo trabalho cinético da dependência de concentração dos reagentes e da temperatura foi realizado numa concentração de ácido sulfúrico 0,25 M. Os complexos de Fe(III)L_3^{3+} são estáveis em meio ácido até um pH aproximadamente 3. A cisteína possui um pKa de 1,71 referente ao grupo carboxílico³², provocando um aumento na velocidade da reação, quando as cinéticas foram medidas em concentrações menores de ácido (0,15 M e 0,1 M), mantendo a força iônica constante com a adição de Na_2SO_4 ou Li_2SO_4 .



A velocidade da reação aumenta com o decréscimo da concentração de hidrogênio. Também foi observada a velocidade da reação, variando a força iônica e mantendo a concentração do ácido constante e constatou-se que a força iônica não influi na velocidade da reação. A Tabela IX resume os resultados para a reação com o complexo tris(2,2'-bipiridina)ferro(III), por ter um potencial menor e sua reação ser mais lenta do que a reação com o complexo tris(1,10-fenantrolina)ferro(III). Em concentrações muito pequenas de hidrogênio, a velocidade da reação aumenta de tal modo que não pode ser medida pelo método convencional de cinética.

TABELA IX - Dependência da concentração de ácido na velocidade de segunda ordem para a oxidação da cisteína, a 25 °C.

H_2SO_4	$k_{32}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	I, M
0,25	67,5	0,75
0,15	143,5	0,75 (Na_2SO_4)
0,10	223,0	0,75 (Na_2SO_4)
0,15	120,5	0,75 (Li_2SO_4)
0,15	129,5	0,45

3.5 Produto da Reação

O espectro tirado no final da reação, mostra a formação do complexo de Fe(II)L_3^{2+} como um dos produtos da reação, como mostra as Figuras 20 e 21. Comparando com os espectros dos complexos de Fe(II)L_3^{2+} observa-se que todo Fe(III)L_3^{3+} foi reduzido durante a reação.

Os estudos de Benesch sobre cisteína³² mostra os espectros da cisteína numa faixa de pH de 12 a 4,6. A pH abaixo de 4 a cisteína encontra-se com o grupo tiol totalmente não ionizado o que provoca uma queda bastante acentuada na absorbância, impedindo a análise espectrofotométrica no pH usado neste trabalho. A cistina é o produto formado a partir da oxidação da cisteína e foi analisada através da comparação do espectro do produto retirado da coluna catônica com o espectro da L-cistina em HCl 0,1 M, Figura 22. Segundo Holwerda³³, na oxidação de cisteína com complexos de cobre(II)fenantrolina a pH menor que 4, ocorre uma pequena precipitação da cistina formada, identificada através de espectroscopia de infravermelho.

Os resultados experimentais descritos acima, confirmam os produtos da reação como cistina e Fe(II)L_3^{2+} e estão de acordo com a estequiometria.

3.6 Reação Redox

A cisteína é um oxidante com capacidade de formar ligações com íons metálicos através de seu grupo tiol, como nas metaloproteínas. O enxofre do grupo tiol compete com outros grupos funcionais para a ocupação do sítio de ligação do metal. No caso do $\text{Fe(II)(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ existe apenas um sítio de ligação onde ocorrer a

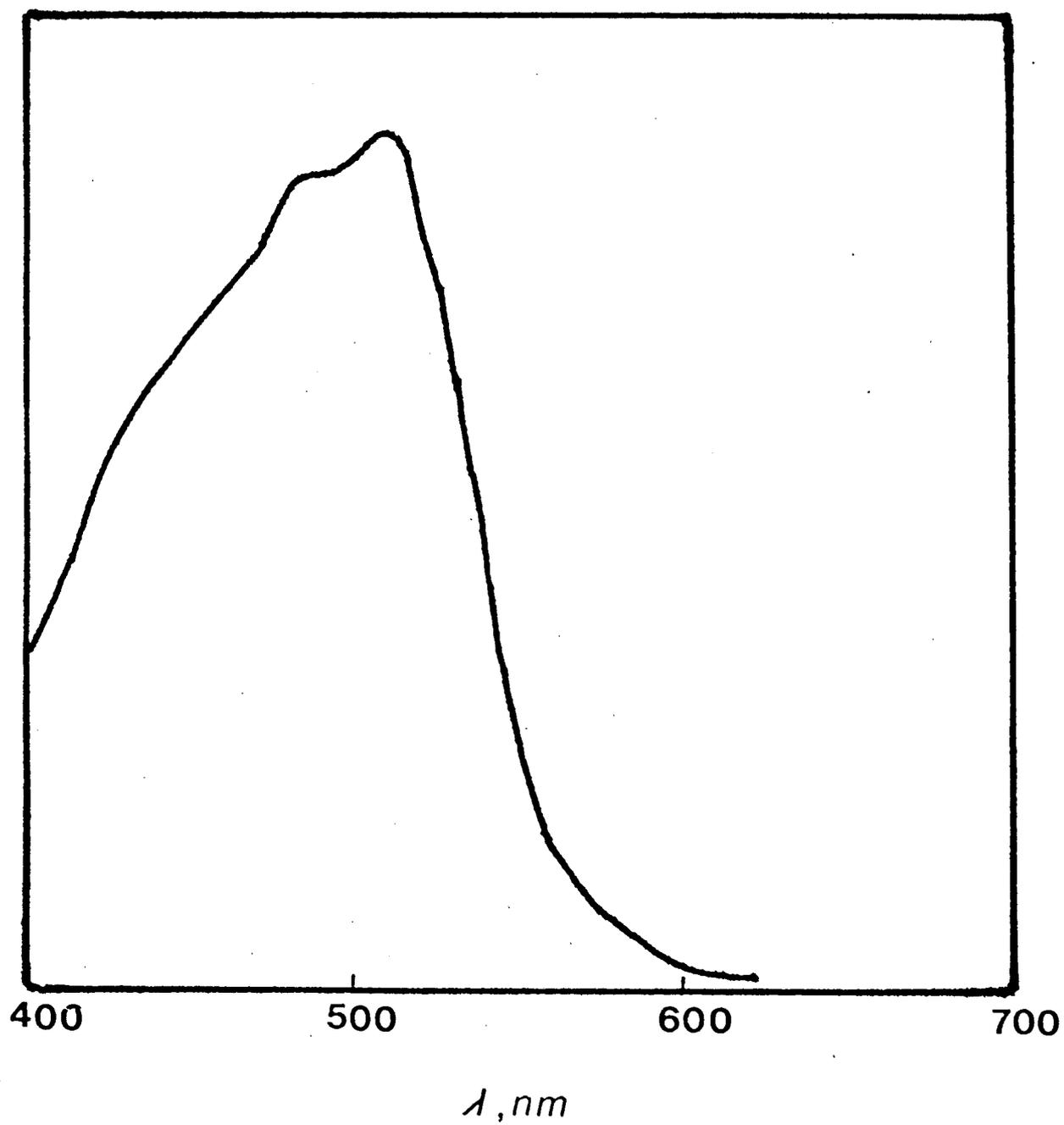


FIGURA 20 - Espectro do produto final da reação com o $Fe(III)phen_3^{3+}$.

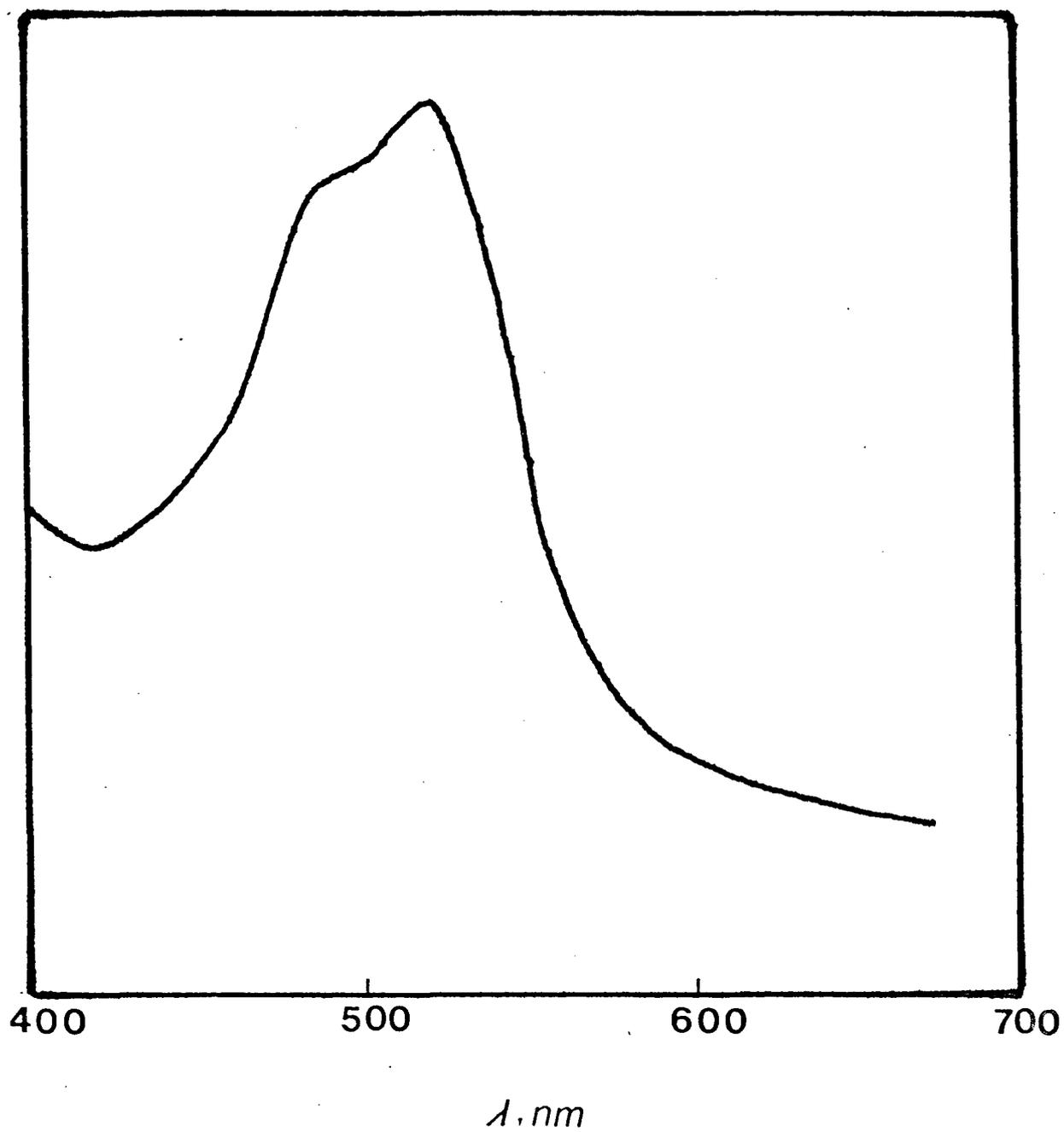


FIGURA 21 - Espectro do produto final da reação com o $Fe(III)bpy_3^{3+}$.

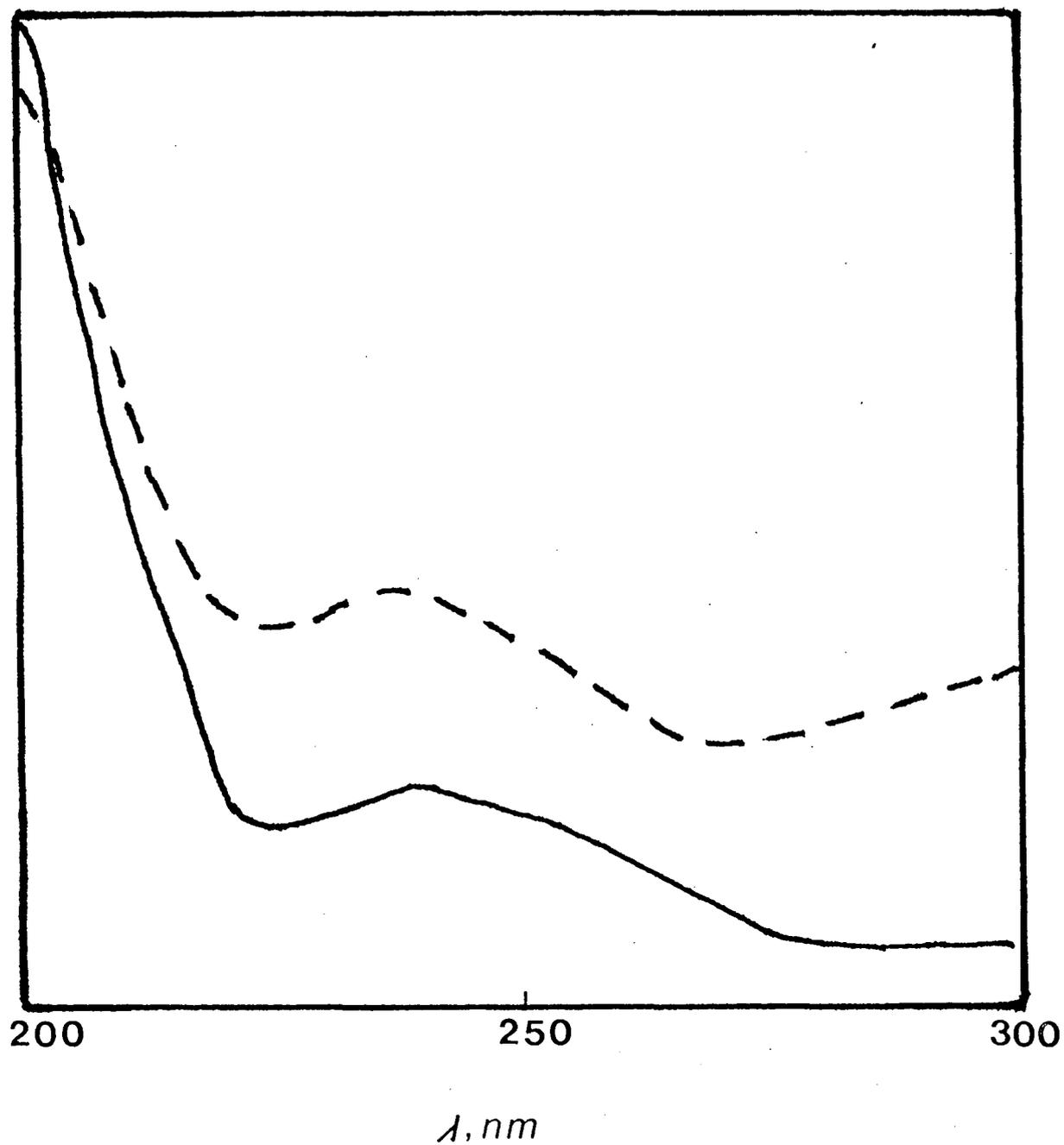
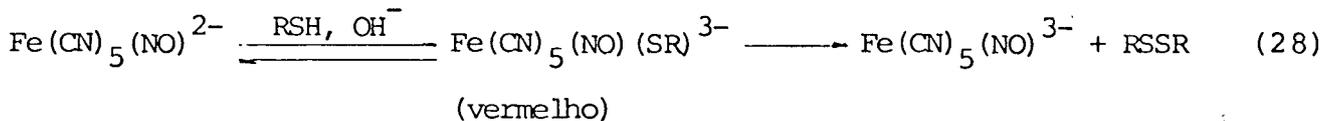
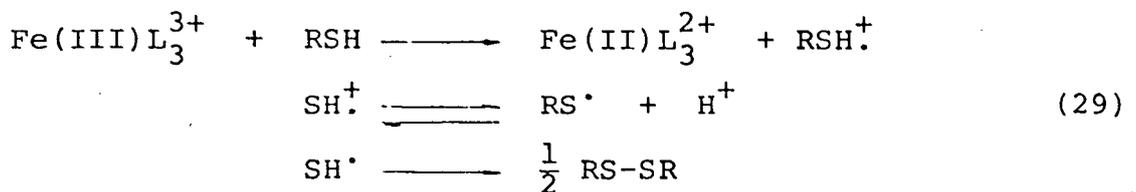


FIGURA 22 - Espectros da L-cistina.. (—), e do produto final da reação com $Fe(III)pby_3^{3+}$ (----).

coordenação de outro ligante³⁴. A cisteína facilmente desloca a molécula de água e liga-se ao ferro através do enxofre. No estudo de Blesa³⁵ para a reação de cisteína com $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{2-}$ em pH 7,5 é observada uma espécie de cor vermelha intensa que gradualmente vai enfraquecendo. O enfraquecimento é devido a ausência do átomo de hidrogênio ligado ao enxofre do grupo tiol, e neste caso é mais provável de uma simples transferência de elétron originando $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{3-}$ e cistina.



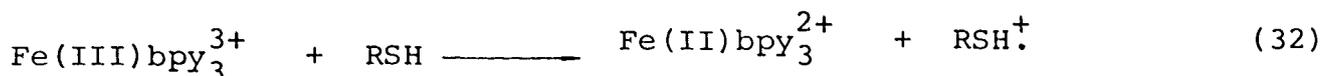
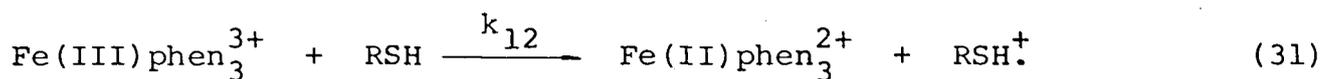
O tris(1,10-fenantrolina)ferro(III) e o tris(2,2'-bipiridina)ferro(III) são agentes oxidantes de um elétron. O mecanismo mais provável pode ser o mesmo proposto por Kalyanasundaram para a redução do $\text{Ru}(\text{III})\text{bpy}_3^{3+}$ com a cisteína³⁶.



Os ligantes fenantrolina e bipyridina e de um modo geral todos os ligantes quelatos, são muito resistentes para serem deslocados da camada de coordenação interna do metal³⁷. Por esta razão, o mecanismo proposto para a transferência dos elétrons é de esfera externa. De acordo com a teoria de Marcus, para reações de esfera externa, a energia livre de ativação varia com a troca de energia livre padrão da reação. A energia livre de ativação pode ser calculada a partir da equação 30

$$k = Z \exp (-\Delta G^\ddagger/RT) \quad (30)$$

O complexo de Fe(III)phen₃³⁺ é mais reativo do que o complexo Fe(III)bpy₃³⁺, devido a diferença de potencial redox. Quanto maior for o potencial redox mais reativa será a espécie. O potencial redox para o par Fe(III)phen₃³⁺ / Fe(II)phen₃²⁺ é de 1,06 V^{21,27}, e para o par Fe(III)bpy₃³⁺ / Fe(II)bpy₃²⁺ é de 0,97 V^{27,38}. As velocidades de auto-troca do Fe(III)phen₃³⁺ e Fe(III)bpy₃³⁺ são bastante altas comparadas com a auto-troca dos complexos de cobalto¹³. A razão entre as constantes de velocidades das reações cruzadas para o Fe(III)phen₃³⁺ e Fe(III)bpy₃³⁺, pode ser estimada usando o tratamento de Marcus para o mecanismo de esfera externa, como feito anteriormente por Neves e Wieghardt³⁹.



$$\Delta G = nF (E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}}) = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (33)$$

$$(E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{ox}}) = 0,059 \ln K_{\text{eq}} \quad (34)$$

Usando E°_{11} para o par Fe(III)phen₃^{3+/2+} e E°_{33} para Fe(III)bpy₃^{3+/2+} e E°_{22} para o potencial do radical RSH[•].

$$(E^\circ_{11} - E^\circ_{22}) = 0,059 \ln K_{12} \quad (35)$$

$$(E^\circ_{33} - E^\circ_{22}) = 0,059 \ln K_{32} \quad (36)$$

Subtraindo as duas equações, o E°_{22} é eliminado e

$$\frac{K_{12}}{K_{32}} = \exp\left(\frac{(E_{11}^{\circ} - E_{33}^{\circ})}{0,059}\right) \quad (37)$$

K_{12} e K_{32} são as constantes de equilíbrio para as reações cruzadas.

$$k_{12} = (k_{11} k_{22} K_{12} f)^{1/2} \quad (38)$$

$$k_{32} = (k_{33} k_{22} K_{32} f)^{1/2} \quad (39)$$

$$\frac{k_{12}}{k_{32}} = \left(\frac{(k_{11} K_{12})}{(k_{33} K_{32})}\right)^{1/2} \quad (40)$$

Usando os valores de $k_{11} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_{33} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\frac{k_{12}}{k_{32}} = 2,14$$

A razão entre k_{12} e k_{32} para os valores calculados experimentalmente estão em boa concordância com os valores teóricos.

$$\frac{k_{12}^{\text{obs}}}{k_{32}^{\text{obs}}} = 2,01$$

A concordância desses valores comprovam o mecanismo de esfera externa.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

(a) A oxidação da cisteína por oxidantes do tipo Fe(III)L_3^{3+} (L = phen ou bpy), procede por duas etapas. A primeira etapa, a oxidação da cisteína (RSH), que resulta na formação de um radical intermediário, RSH^\cdot , é caracterizada como a etapa determinante da reação. A segunda etapa é caracterizada como a rápida oxidação do radical intermediário.

(b) A cisteína em meio ácido (pH < 1,7) não coordena-se na esfera de coordenação do íon metálico.

(c) A forte dependência do pH sobre as constantes de velocidade de segunda-ordem na oxidação da cisteína pelos complexos Fe(III)L_3^{3+} indicam que as espécies reativas a valores baixo de pH, são a cisteína totalmente protonada e a cisteína com o grupo carboxílico deprotonado, com o pKa conhecido de 1,7.

(d) O mecanismo de transferência de elétrons, na redução dos complexos de substituição inerte, $\text{Fe(III)phen}_3^{3+}$ e Fe(III)bpy_3^{3+} , pela cisteína é um mecanismo de transferência de elétrons de esfera externa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. MARCUS, R. A. Chemical and electrochemical electron transfer theory. Ann. Rev. Phys. Chem., 15: 155, 1964.
02. MARCUS, R. A.; ZWOLINSKI, B. & EYRING, H. The electron tunneling hypothesis for electron exchange reactions. J. Phys. Chem., 58: 432, 1954.
03. HALPERN, J.; CANDLIN, J. & NAKAMURA, S. Inert and outer-sphere mechanisms in the oxidation of pentacyanocobalt(II) by pentaamminecobalt(III) complexes. J. Amer. Chem. Soc., 85: 2517, 1963.
04. BASOLO, F. & PEARSON, R. C. Mechanisms of inorganic reactions a study of metal complexes in solution. New York, Wiley & Sons, 1967.
05. SUTIN, N. The Kinetics of inorganic reactions in solution. Ann. Rev. Phys. Chem., 17: 119, 1966.
06. MARCUS, R. A. Electron & tunneling in chemical and biological systems. In: CHANCE, B. et al. Tunneling in biological systems. New York, Academic, 1979. p. 109-27.
07. TOMA, H. Química bioinorgânica. Washinton, Organização dos Estados Americanos, 1984.
08. SUTIN, N. Electron transfer reactions of metal complexes in solution. In: CHANCE, B. et al. Tunneling in biological systems. New York, Academic, 1979. p. 201-27.
09. TOBE, M. L. Inorganic reactions mechanisms. London, Thomas & Nelson, 1972.
10. ORGEL, L. E. Introdução à química dos metais de transição. São Paulo, Ed. Blücher, 1970.

11. WILKINS, R. G. The Study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Boston, Allyn & Bacon, 1974.
12. MARCUS, R. A. On the Theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. Comparison and properties of electrochemical and chemical rate constants. J. Phys. Chem., 67: 853, 1963.
13. SUTIN, N.; CREUTZ, C. & CHOU, M. Rate constantes and activation parameters for outer-sphere electron-transfer reactions and comparison with the predictions of marcus theory. J. Am. Chem. Soc., 99: 5615, 1977.
14. TAUBE, H.; MYERS, H. & RICH, R. L. Observations on the mechanism of electron transfer in solution. J. Am. Chem. Soc., 75: 4118, 1953.
15. TAUBE, H. & KING, E. The Bridged activated complex for the electron exchange of chromium(II) and monochlorochromium(III) ion. J. Am. Chem. Soc., 76: 4053, 1954.
16. TOMA, H. Contribuição ao estudo da estrutura, reatividade e química bioinorgânica do ferro. Quím. Nova, 7: 305, 1984.
17. HUHEEY, J. E. Química Inorgânica. Princípios de Estructura y Reactividade. México, Harla, 1981.
18. BLANDAMER, M. J.; BURGESS, J. & ASKALANI, P. Kinetics of reactions of schiff-base complexes of iron(II). The Preparation and kinetics of reactions of complexes of multidentate ligands. J.C.S. Dalton Trans.,: 1001, 1975.
19. BRANDT, W. W. & GULLSTROM, D. K. Studies on some ferrous complexes of substituted 1,10-phenanthroline. J. Am. Chem. Soc., 74: 3532, 1952.

20. MENTASTI, E. & PELIZZETTI, E. Kinetics and mechanism of oxidation of quinols by tris(1,10-phenanthroline)iron(III) complexes in aqueous acidic perchlorate media. Int. Chem. Kin.,: 215, 1977.
21. MENTASTI, E. & PELIZZETTI, E. Kinetics and mechanism of oxidation of catechols by tris(1,10-phenanthroline)iron(III) and its derivatives in aqueous acidic perchlorate media. Z. Phys. Chem., 105: 21, 1977.
22. KIMURA, M.; YAMABE, S. & MINATO, T. Kinetics studies of the oxidation reactions of o^- , m^- and p^- benzenediols with tris(1,10-phenanthroline)iron(III). An estimation of the redox potentials of the organic radicals by application of the Marcus theory. Chem. Soc. Jap., 54: 1699, 1981.
23. NG, F. T. & HENRY, P. Kinetics and mechanism of the oxidation of several ketones by tris(1,10-phenanthroline)iron(III) in aqueous acid medium. Can. J. Chem., 55: 2900, 1977.
24. BARKER, B. Química orgánica de los compuestos biológicos. Madrid Alhambra, 1975.
25. McCANN, J. P. & McAULEY, A. Metal-ion oxidations in solution. The reaction of chromium(VI) with L-cysteine in perchlorate media. J.C.S. Dalton Trans.,: 783, 1975.
26. CLEMENT, G. E. & HARTZ, T. P. Determination of the microscopic ionization constants of cysteine. J. Chem. Educ., 48: 395, 1971.
27. SUTIN, N. & FORD-SMITH, H. The Kinetics of the reactions of substituted 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and 2,2',2''-tripyridine complexes of iron(III) with iron(II) ions. J. Am. Chem., 83: 1830, 1961.

28. NORD, G. & WERNBERG, O. The reduction of the tris(2,2'-bipyridyl) and the tris(1,10-phenanthroline) complexes of iron(III) by hydroxide ion. J.C.S. Dalton Trans., 866, 1972.
29. SUTTON, D. Espectros eletrônicos de los complexes de los metales de transicion. Barcelona, Reverté S.A., 1975.
30. FIGGS, B. N. Introduction to ligand fields. New York, J. Wiley & Sons, 1966.
31. AMATORE, C. & KOCHI, J. K. Kinetics and mechanism of aromatic oxidative substitutions via electron transfer. Application of Marcus theory to organic processes in the endergonic region. J. Am. Chem. Soc., 77: 5877, 1955.
32. BENESCH, R. E. & BENESCH, R. The acid strength of the SH^- group in cysteine and related compound. J. Am. Chem. Soc., 77: 5877, 1955.
33. STEVENS, G. D. & HOLWERDA, R. A. Oxidation of cysteine, cysteine methyl ester and fenillamina by copper(II-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline complexes. Inorg. Chem., 23: 2777, 1984.
34. MACARTNEY, D. H. & McAYLEY, A. Kinetics of the formation and dissociation of pentacyanoferrate(II) complexes of cysteine, penicillamine, glutathione and 2-mercapto-ethylamine. J.C.S. Dalton Trans., 1780, 1980.
35. MORANDO, P. & BLESA, M. The Reaction of cysteine with the pentacyanonitrosylferrate(2^-) ion. J.C.S. Dalton Trans., 435, 1981.
36. KALYANASUNDARAM, K. Photoredox reaction in micellar solutions sensitized by surfactant derivative of tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II). J.C.S. Chem. Comm.,: 628, 1978.

37. LAPPIN, A. G. & LARANJEIRA, M. C. M. Kinetics and mechanism of reduction of a nickel(IV) complex by tris(1,10-phenanthroline) cobalt(II). Spectrophotometric detection of a nickel(III) intermediate. J.C.S. Dalton Trans.,: 1861, 1982.
38. ULSTRUP, J. Electron-transfer reactions between the perbromate ion and iron(II) complexes of 2,2'-bipyridine and substituted 1,10-phenanthrolines. Inorg. Chem., 21: 2940, 1982.
39. NEVES, A.; HERRMANN, W. & WIEGHARDT, K. Adiabatic intramolecular electron transfer in pyrazine 2,6-dicarboxylato-bridged complexes of cobalt(III)-ruthenium(II) and of cobalt(III) iron(II): Comparison of inner-sphere vs outer-sphere activated complexes. Inorg. Chem., 23: 3435, 1984.
40. DEMAS, J. N. Photophysical pathways in metal complexes. J. Chem. Educ., 60: 803, 1983.