

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

CINÉTICA E MECANISMO DA OXIDAÇÃO DA TIOU
RÉIA ATRAVÉS DE COMPLEXOS DE Fe(III)- α -
DIIMINOS E Ni(III)-AMINO-OXIMA-IMINO.

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

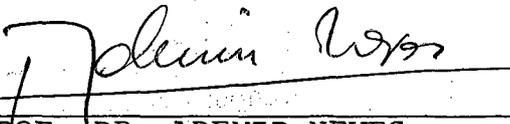
AUGUSTO SUZIN CECCATO

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
DEZEMBRO - 1986.

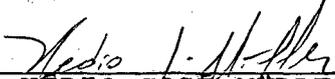
CINÉTICA E MECANISMO DA OXIDAÇÃO DA TIOU
RÉIA ATRAVÉS DE COMPLEXOS DE Fe(III) - α -
DIIMINOS E Ni(III) - AMINO-OXIMA-IMINO.

AUGUSTO SUZIN CECCATO

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

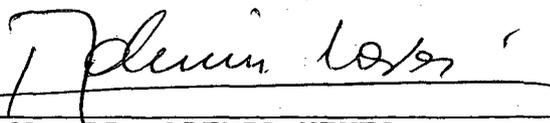


PROF. DR. ADEMIR NEVES
ORIENTADOR



PROF. DR. HEDIO JOSÉ MÜLLER
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ADEMIR NEVES



PROF. DR. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA



PROF. DR. MAURO CESAR MARGHETTI LARANJEIRA

If you think that biochemistry is the organic chemistry of living systems, then you are misled; biochemistry is the coordination chemistry of living systems.

J. M. Wood

À minha esposa Eli
e aos nossos filhos
Victor Ernesto e
Augusto Junior.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Ademir Neves, pela competente orientação e amizade permanentemente demonstrados, tornando possível a concretização do nosso trabalho.
- Aos Profs. Drs. Mauro C. M. Laranjeira, Cesar Vitório Franco e Faruk José Nome Aguilera pelo apoio e colaboração durante a realização e discussão deste trabalho.
- Aos professores e aos colegas, pelo apoio cultural e moral a nós prestados.
- A todos os amigos e colegas de Pós-Graduação, em especial ao grupo de Inorgânica pela valiosa contribuição e amizade recebidas no dia a dia dos trabalhos experimentais.
- Aos funcionários da secretária da Pós-Graduação e às bibliotecárias por toda colaboração.
- À Secretaria de Educação do Estado de Santa Catarina, por licenciar-me para frequentar o curso de Pós-Graduação, tornando possível a realização deste trabalho.
- Ao CNPq, CAPES e FINEP, pelo apoio financeiro proporcionado.
- Aos meus pais e irmãs pelo apoio e incentivo recebido.

ÍNDICE GERAL

	PAG.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1 - Introdução e Objetivo.....	01
1.2 - Mecanismo de esfera externa.....	03
1.3 - Mecanismo de esfera interna.....	09
1.4 - Reações com transferência de elétrons: Processos Adiabáticos e não Adiabáticos.....	10
1.5 - A teoria de Marcus-Hush para reações de esfera externa..	12
1.6 - Química dos complexos de ferro(II) e ferro(III)- α - diiminos.....	15
1.7 - Química dos complexos de níquel em estados de oxidação elevados.....	17
1.8 - Química da tiouréia.....	17
1.9 - Cinética e mecanismo de reações de oxidação da tiouréia.	19
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 - Instrumentação.....	21
2.2 - Materiais.....	21
2.3 - Síntese e caracterização dos complexos.....	22
2.3.1 - Síntese do 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6-amino- Δ^3 -hexeno.....	22
2.3.2 - Síntese do complexo de Ni(II) (TH) ₂ (ClO ₄) ₂	24
2.3.3 - Síntese do complexo de Ni(IV) (T) ₂ (ClO ₄) ₂	24
2.3.4 - Síntese dos complexos de Ni(III) (TH) (T) ²⁺ e Ni(III) (T) ₂ ⁺	28
2.3.5 - Síntese dos complexos de Fe(II) (L) ₃ ²⁺ e Fe(III) (L) ₃ ³⁺	28
2.4 - Obtenção e tratamento dos dados cinéticos.....	33
2.5 - Determinação dos parâmetros de ativação.....	34

2.6 - Análise e identificação dos produtos.....	35
2.7 - Determinação espectrofotométrica da constante de equilíbrio para o $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$	38

CAPÍTULO III - RESULTADOS

3.1 - Estequiometria das reações.....	39
3.2 - Cinética da oxidação da tiouréia através dos íons complexos $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ e $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$	40
3.3 - Determinação dos parâmetros de ativação para a oxidação da tiouréia através dos íons complexos $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ e $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$	49
3.4 - Dependência da concentração de ácido.....	49
3.5 - Dependência da força iônica.....	50
3.6 - Cálculo do potencial redox do níquel III/II monoprotonado.....	64

CAPÍTULO IV DISCUSSÃO

4.1 - Oxidação da tiouréia com $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$	65
4.2 - Cálculo do potencial redox e constante de auto-troca para RSH^+/RSH	67
4.3 - Oxidação da tiouréia com $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ e $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$	69

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	72
------------------------------	----

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
---------------------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

PAG.

FIGURA 1	- Gráfico da constante de velocidade observada versus a concentração do oxidante para reações de "Esfera Externa".....	8
FIGURA 2	- Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes e produtos de uma reação de auto-troca.....	11
FIGURA 3	- Espectro infravermelho para o ligante TH.....	23
FIGURA 4A	- Espectro infravermelho do complexo $Ni(IV)(T)_2(ClO_4)_2$	26
FIGURA 4B	- Espectro de absorção para o complexo $[Ni(IV)(T)_2]^{2+}$	27
FIGURA 5	- Espectro de absorção para os complexos de $[Ni(III)(TH)(T)]^{2+}$ (A) e $[Ni(III)(T)_2]^+$ (B).....	30
FIGURA 6	- Espectro de absorção para os complexos de $[Fe(III)(phen)_3]^{3+}$ (A) e $[Fe(II)(phen)_3]^{2+}$ (B).....	31
FIGURA 7	- Espectro de absorção para os complexos de $[Fe(III)(bpy)_3]^{3+}$ (A) e $[Fe(II)(bpy)_3]^{2+}$ (B).....	32
FIGURA 8	- Espectro de absorção no visível para o complexo de $[Fe(III)(CN)_5SC(NH_2)_2]^{2-}$	37
FIGURA 9	- Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem versus a concentração de tiouréia à 25°C, para a reação com o complexo $[Fe(III)(phen)_3]^{3+}$	43
FIGURA 10	- Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem versus a concentração de tiouréia à 25°C para a reação com o complexo $[Fe(III)(bpy)_3]^{3+}$	45
FIGURA 11	- Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem versus a concentração de tiouréia à 25°C para a reação com o complexo $[Ni(III)(TH)(T)]^{2+}$	47

FIGURA 12	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da tiouréia pelo $[\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3]^{3+}$	52
FIGURA 13	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da tiouréia pelo $[\text{Fe}(\text{III})(\text{bpy})_3]^{3+}$	54
FIGURA 14	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da tiouréia pelo $[\text{Ni}(\text{III})(\text{TH})(\text{T})]^{2+}$	56
FIGURA 15	- Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função do pH à 25°C, para a oxidação da tiouréia através dos complexos de níquel(III) e níquel (IV)	59
FIGURA 16	- Determinação espectrofotométrica da constante de equilíbrio para o $[\text{Ni}(\text{III})(\text{TH})(\text{T})]^{2+}$	61

ÍNDICE DE TABELAS

PAG.

TABELA I	- Estequiometria da reação de oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$	39
TABELA II	- Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,25 \text{ M}$ a 25°C , $I = 0,75 \text{ M}$, e a diferentes concentrações de tiouréia.....	42
TABELA III	- Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,25 \text{ M}$ a 25°C , $I = 0,75 \text{ M}$, e a diferentes concentrações de tiouréia.....	44
TABELA IV	- Constantes de velocidade observadas de pseudo - primeira ordem para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ em $\text{HClO}_4 - 0,1 \text{ M}$ a 25°C , $I = 0,1 \text{ M}$, e a diferentes concentrações de tiouréia.....	46
TABELA V	- Constantes de velocidade de segunda ordem para a oxidação da tiouréia através dos complexos de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ e $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$, obtidas a partir das constantes de velocidade observadas.....	48
TABELA VI	- Constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,25 \text{ M}$, $I = 0,75 \text{ M}$ e $[\text{RSH}] - 6 \times 10^{-4} \text{ M}$	51

- TABELA VII - Constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$, em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,25 \text{ M}$, $\text{I} = 0,75 \text{ M}$ e $|\text{RSH}| - 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 53
- TABELA VIII - Constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da tiouréia pelo complexo $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$, em $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,25 \text{ M}$, $\text{I} = 0,75 \text{ M}$ e $|\text{RSH}| - 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 55
- TABELA IX - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem da concentração de ácido, para a oxidação da tiouréia através dos complexos de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{Fe(III)bpy)}_3]^{3+}$, à 25°C e $|\text{RSH}| - 6 \times 10^{-4} \text{ M}$ 57
- TABELA X - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem da concentração de ácido, para a oxidação da tiouréia através do complexo de níquel (III), à 25°C , $|\text{RSH}| - 0,1 \text{ M}$, $\text{I} = 0,1 \text{ M}$ (NaClO_4), tampão ácido acético/acetato de sódio ($2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$) e borax..... 58
- TABELA XI - Absorbância do níquel(III) em diferentes pHs, $\text{I} - 0,1 \text{ M}$ (NaClO_4), tampão ácido acético/acetato de sódio ($2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$), em pH - 0,99 somente HClO_4 60
- TABELA XII - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem da concentração de ácido, para a oxidação da tiouréia através do complexo de $[\text{Ni(IV)(T)}_2]^{2+}$, à 25°C , $\text{I} = 0,75 \text{ M}$ (Na_2SO_4), $|\text{RSH}| - 0,1 \text{ M}$, tampão ácido acético/acetato de sódio ($2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$), em pH = 0,3 somente $\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,25 \text{ M}$ 62

TABELA XIII - Dependência da constante de velocidade de segun
da ordem com a força iônica para a oxidação da
tiourêia através dos complexos $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$
(k_{12}) e $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ (k_{13}), à 25°C , $[\text{RSH}] =$
 6×10^{-4} M e $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,25$ M..... 63

RESUMO

Estudos cinéticos da oxidação da tiouréia pelo tris(1,10-fenantrolina) ferro(III) e tris(2,2'-bipiridina) ferro(III) foram realizados em meio ácido sulfúrico, $I = 0,75 \text{ M}$. Similarmente os complexos $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ e $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ (T = 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6-amino- Δ^3 -hexeno) foram utilizados como agentes oxidantes em soluções de ácido perclórico diluído, em força iônica $0,1 \text{ M}$. A estequiometria foi de 1:1. Para todas as reações, o produto orgânico foi dissulfeto formamidina, o que sugere a formação de um cátion radical RSH^+ como intermediário na etapa determinante da velocidade. As reações apresentaram comportamento de primeira ordem com relação a cada um dos reagentes, com constantes de velocidade específicas a 25°C de $92,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $36,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$, $0,8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ e $0,11 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$. As reações foram independentes do pH em $[\text{H}^+] < 0,025 \text{ M}$ para $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{H}^+] < 0,25 \text{ M}$ para $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$. Por outro lado as reações mostraram-se dependentes da $[\text{H}^+]$ na faixa de pH de 3 a 7 utilizando-se os complexos de níquel(III) como agentes oxidantes. Um mecanismo de esfera externa para todas estas reações foi atribuído com base no modelo de Marcus para reações de esfera externa para as quais as razões entre as constantes de velocidade para as reações cruzadas $k_{12}/k_{13} = 5,8$ para $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}/[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ e $k_{14}/k_{15} = 162$ para $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}/[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ estão em boa concordância com as razões observadas experimentalmente $k_{12}/k_{13} = 2,6$ e $k_{14}/k_{15} = 138$. Os dados acima permitiram estimar o potencial redox ($1,6 \text{ V}$) e a constante de velocidade de auto-troca do elétron ($10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) para o par RSH^+/RSH .

ABSTRACT

Kinetic studies on the oxidation of thiourea by tris(1,10-phenanthroline) iron (III) and tris(2,2'-bipyridine) iron (III) were performed in sulfuric acid media, $I = 0,75$ M. Similarly the $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ and $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ complexes (T = 2-oxiimine-3-methyl-4-aza-6amine- Δ^3 -hexene) were used as oxidizing agents in dilute perchloric acid solution at ionic strength 0,1 M. The stoichiometry was 1:1. For all these reactions, the organic product was formamidine disulfite which suggests the formation of a radical cation RSH^+ as intermediate in the rate determining step. The reactions were first order in both reagents with specific rate constants at 25°C of $92,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $36,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$, $0,8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ and $0,11 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$. The reactions were independent of pH on $[\text{H}^+] < 0,025 \text{ M}$ for $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ and $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ and $[\text{H}^+] < 0,25 \text{ M}$ for $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$. On the other hand the reactions were strongly dependent on $[\text{H}^+]$ in ranging the pH from 3 to 7 by the use of nickel (III) complexes as oxidizing agents. An outer sphere mechanism for all these reactions were ascribed on the basis of Marcus model for outer-sphere reactions in which the ratio between the rate constants for the cross reactions $k_{12}/k_{13} = 5,8$ for $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}/[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ and $k_{14}/k_{15} = 162$ for $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}/[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ are in good agreement with the observed experimental ratio $k_{12}/k_{13} = 2,6$ and $k_{14}/k_{15} = 138$.

The above data enable us to estimate both, the redox potential (1,6 V) and the electron self exchange rate ($10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) for the couple RSH^+/RSH .

CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO

As reações com transferência de elétrons constituem um processo de oxidação-redução e tem sido objeto de muitos estudos cinéticos, tendo como principal objetivo determinar os mecanismos das reações em sistemas químicos e eletroquímicos^{1,3}.

Tais reações são evidenciadas pela sua grande ocorrência e pelo seu relevante papel em processos químicos, físicos e biológicos. Portanto o conhecimento dos fatores que determinam as velocidades de transferência de elétrons são de fundamental importância. O estudo de reações de transferência de elétrons em solução é caracterizado por uma grande interdependência entre a teoria e o experimento. A teoria sugerindo sistemas para estudo, e experimentos sugerindo modificações na teoria².

Ainda que muitas teorias sejam propostas há consenso geral em que o principal problema é o fato que as configurações nucleares das espécies no equilíbrio alteram-se quando elas ganham ou perdem um elétron. No caso de um complexo metálico, estas mudanças de configuração envolvem variações nos comprimentos de ligação metal-ligante, intraligante e ângulos, assim como variações nas vibrações e orientações dos momentos dipolares do solvente nas vizinhanças. À vista destas mudanças de configuração, as constantes de velocidade para reações de transferência de elétrons são determinadas por fatores nucleares e eletrônicos².

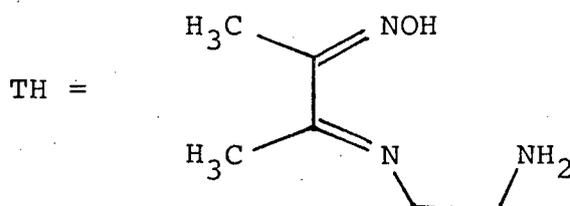
O primeiro fator depende das diferenças nas configurações nucleares dos reagentes e produtos; quanto menor esta diferença, mais rápida a reação. O segundo fator é uma função da interação eletrônica dos dois reagentes; quanto maior esta interação, mais rápida será a transferência do elétron.

Visto que as interações eletrônicas dos dois reagentes tornam-se mais favoráveis com o decréscimo das distâncias entre os mesmos, a configuração mais apropriada para a transferência do elétron é geralmente aquela na qual os dois reagentes estão o mais próximo possível².

A utilização da teoria de Marcus em reações cinéticas envolvendo substratos orgânicos e inorgânicos⁴ tem fornecido resultados satisfatórios na explicação dos parâmetros cinéticos observados^{5,6}.

Vários fatores contribuíram para o crescimento da pesquisa nesta área nos últimos anos, principalmente pelo fácil acesso e sofisticação da instrumentação eletrônica, tornando-se possível o estudo de reações rápidas até então muito limitadas¹.

Este trabalho foi proposto com o objetivo de se estabelecer o provável mecanismo da oxidação da tiouréia através de íons complexos com elevada estabilidade cinética (cineticamente inertes) em soluções aquosas, tais como $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ e $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ onde phen = 1,10-fenantrolina, bpy = 2,2'-bipiridina e TH = 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6-amino- Δ^3 -hexeno (onde o H representa o próton da oxima).



Nas reações de transferência de elétrons em solução aquosa envolvendo complexos de metais de transição, existem dois mecanismos possíveis: o mecanismo de esfera externa e o mecanismo de esfera interna.

1.2 - MECANISMO DE ESFERA EXTERNA

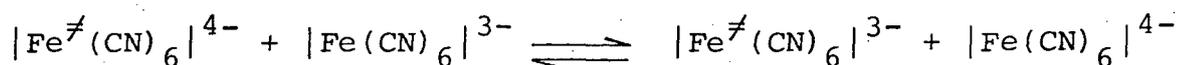
Para que o mecanismo de um processo redox possa ser chamado de esfera externa, deve satisfazer algumas condições das quais citaremos as essenciais.

Durante a transferência do elétron não há quebra ou formação de ligações, portanto não ocorre transferência de ligantes entre os reagentes.

A velocidade da reação de transferência do elétron deve ser mais rápida do que a substituição de qualquer ligante.

Ocorrem modificações na esfera externa de coordenação e vizinhanças dos reagentes e produtos devido a reação redox. Além disso as distâncias e velocidades nucleares não podem variar durante a transição eletrônica em um processo redox; ou seja 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), portanto o processo deve obedecer ao Princípio de Franck Condon^{7,8}.

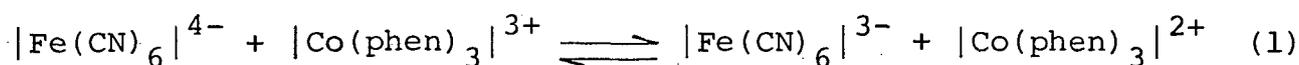
Muitas das reações de auto-troca, onde os dois reagentes se autoconvertem pela transferência do elétron podem ser utilizados como exemplos típicos para o mecanismo de esfera externa conforme mostra a equação abaixo:



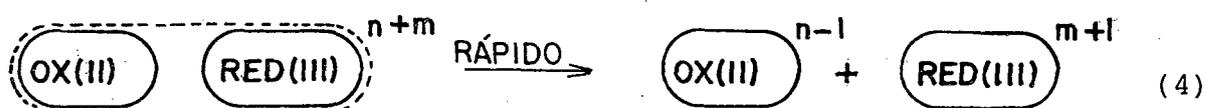
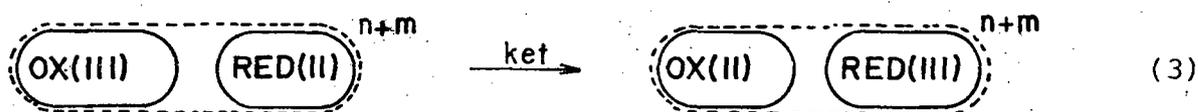
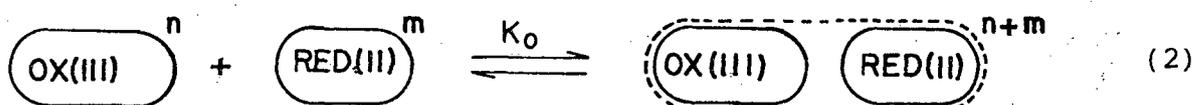
A velocidade de reações de auto troca normalmente pode ser medida pelo método dos traçadores isotópicos, mas em vários casos outras técnicas (rotação ótica, NMR, EPR) são mais convenientes.

Reações semelhantes onde os produtos são diferentes

dos reagentes (equação 1), são usualmente chamadas reações cruzadas.



Em uma reação de transferência de elétron de esfera externa do tipo mostrado na equação 1, é conveniente considerar uma sequência de três etapas elementares¹⁰:



A primeira etapa corresponde à formação do complexo precursor de esfera externa (par iônico) onde os reagentes mantêm suas identidades (equação 2). Esta etapa pode ser facilitada ou dificultada dependendo das cargas dos reagentes serem diferentes ou iguais. Neste par iônico formado os reagentes (oxidante e redutor) possuem uma esfera de hidratação do solvente (segunda esfera de coordenação) comum conforme mostra a equação 2.

Na segunda etapa (equação 3) ocorre a reorganização da esfera interna de coordenação das espécies reativas bem como da esfera de coordenação do solvente. Nesta etapa o Princípio de

Franck Condon precisa ser obedecido, isto é, a configuração nuclear e a energia dos reagentes e produtos devem ser as mesmas no complexo ativado, através do qual o complexo precursor é transformado no complexo sucessor. A transferência do elétron comumente ocorre após este processo de reorganização⁹.

A terceira etapa (equação 4) é a simples dissociação do complexo sucessor para formar os respectivos produtos.

A primeira e a terceira etapas são reações controladas por difusão enquanto que o processo de transferência do elêtron (ket) representa a etapa determinante.

Se um dos reagentes está em excesso (por exemplo |RED|) e a reação é completa, este mecanismo conduz à seguinte lei de velocidade (equação 5).

$$\frac{-d | OX |}{dt} = \frac{k_{et} K_o | OX | | RED |}{1 + K_o | RED |} \quad (5)$$

onde:

K_o = Constante de equilíbrio de formação do par iônico

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

OX = Oxidante

RED = Redutor

Para muitos sistemas $K_o | RED | \ll 1$ quando os reagentes tem a mesma carga (portanto K_o é muito pequeno), nestas circunstâncias a equação 5 se reduz a:

$$\frac{-d | OX |}{dt} = k | OX | | RED | \quad (6)$$

onde $k = k_{et} K_o$ é a constante de velocidade de segunda ordem (figura 1). Sob estas condições a determinação de k_{et} não é possível, haja visto a dificuldade de se medir o valor da constante de formação do par iônico (K_o).

No entanto assumindo-se que a interação seja essencialmente eletrostática, a constante de formação do par iônico K_o (normalmente muito pequena) pode ser estimada usando-se a equação de Fuoss Eigen (7).

$$K_o = \frac{4\pi N a^3}{3.000} \exp \left[- U(a)/k_B T \right] \quad (7)$$

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

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

Onde:

N = Número de Avogadro

a = Distância aproximada entre os centros dos íons metálicos

k_B = Constante de Boltzman

T = Temperatura absoluta

Z_1 e Z_2 = Cargas dos íons

e = Carga do elétron

D = Constante dielétrica da água

I = Força iônica

Por outro lado quando os íons reagentes possuem cargas contrárias $K_o | \text{RED} | \gg 1$ e a equação 5 se reduz à equação 8.

$$\frac{-d | \text{OX} |}{dt} = k_{et} | \text{OX} | \quad (8)$$

Neste caso a constante de velocidade $k_{et} = k_{obs}$, é a medida direta da constante de velocidade de primeira ordem, isto é a constante de velocidade observada é independente da concentração do redutor (reagente em excesso), figura 1¹¹.

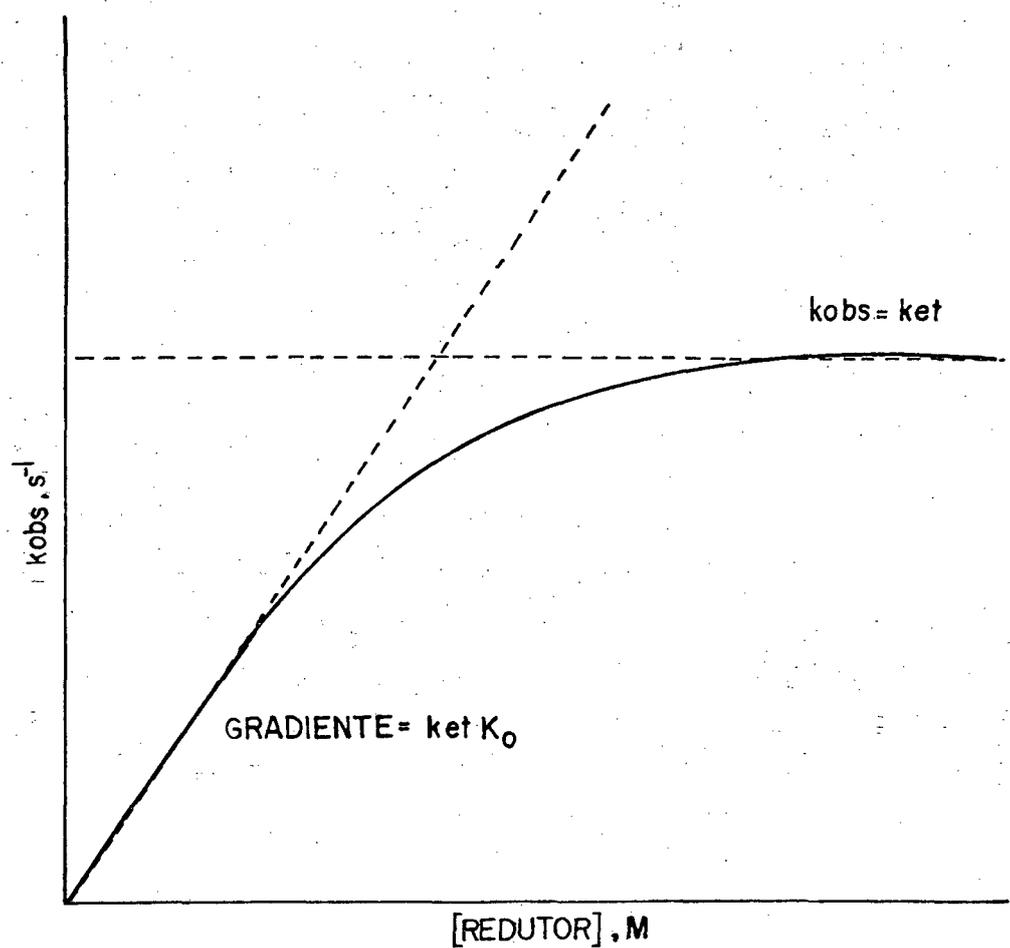


FIGURA 1 - Gráfico da constante de velocidade observada versus a concentração do redutor para reações de "Esfera Externa".

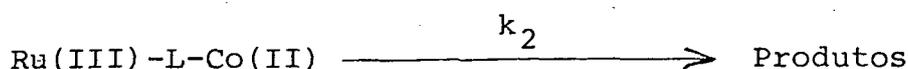
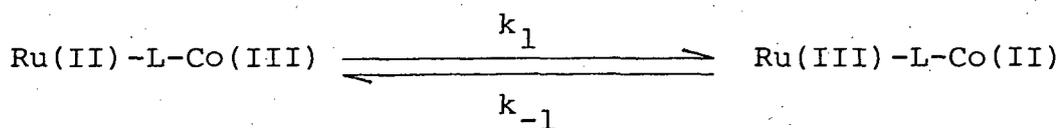
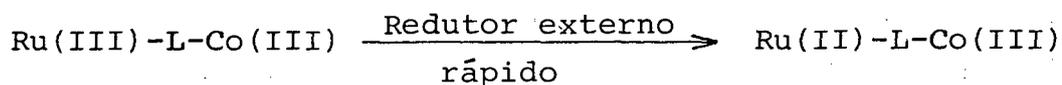
1.3 - MECANISMO DE ESFERA INTERNA

Nestas reações de transferência de elétrons há significante sobreposição espacial dos orbitais eletrônicos das duas moléculas reagentes no complexo ativado (fortemente adiabáticas).

Para que este mecanismo seja possível é necessário que exista um ou mais ligantes que possam atuar como ponte unindo os centros dos íons metálicos formando um intermediário binuclear no complexo ativado através do qual ocorre a transferência do elétron.

Em muitas reações os produtos são labís, o que dificulta a identificação dos mesmos e conseqüentemente o mecanismo, já que os intermediários dificilmente podem ser detectados^{12,13}.

No entanto, recentemente Neves e Wieghardt¹⁴ realizaram uma série de reações nas quais a grande estabilidade do complexo binuclear intermediário, permitiram sua detecção através de espectroscopia UV-VIS e eletroquímica (voltametria cíclica) conforme esquema abaixo:



Onde $k_1 = k_{et}$ e L um ligante ponte.

1.4 - REAÇÕES COM TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS: PROCESSOS ADIABÁTICOS E NÃO ADIABÁTICOS

Nas reações de transferência de elétrons em processos de auto-troca a configuração intermediária (complexo ativado) é aquela em que os dois reagentes possuem geometrias idênticas. Isto é apresentado na figura 2, a qual mostra a intersecção da superfície potencial dos reagentes com os produtos.

Se houver interação entre os reagentes, a degeneração da intersecção será removida e duas novas superfícies serão formadas. A separação (diferença de energia potencial) entre estas duas superfícies sólidas é igual a $2H_{AB}$, onde H_{AB} é a energia de interação eletrônica¹⁶.

Quando a energia de ativação no complexo ativado, for suficiente para orientar as coordenadas nucleares dos reagentes de seus valores no equilíbrio, para as coordenadas adequadas na região de intersecção, a probabilidade de uma reação química ocorrer pela passagem do elétron é grande ($\kappa \approx 1$), e a reação é chamada de adiabática. Neste caso o sistema escoará da mais baixa superfície sólida de R para a mais baixa superfície sólida de P.

Uma reação química através da passagem do elétron é totalmente adiabática ($\kappa = 1$), quando no complexo ativado os elétrons fluem livremente em uma superfície sólida onde os reagentes e produtos possuem a mesma configuração nuclear e energia potencial (Princípio de Franck Condon), portanto a energia de acoplamento H_{AB} é máxima.

Quando a magnitude do acoplamento eletrônico entre os reagentes não é suficiente, o sistema não atinge a configuração nuclear e coordenadas apropriadas, e então não serão formadas as novas superfícies sólidas (adiabáticas) e o sistema saltará da mais baixa superfície de R para a mais alta superfície de R através da

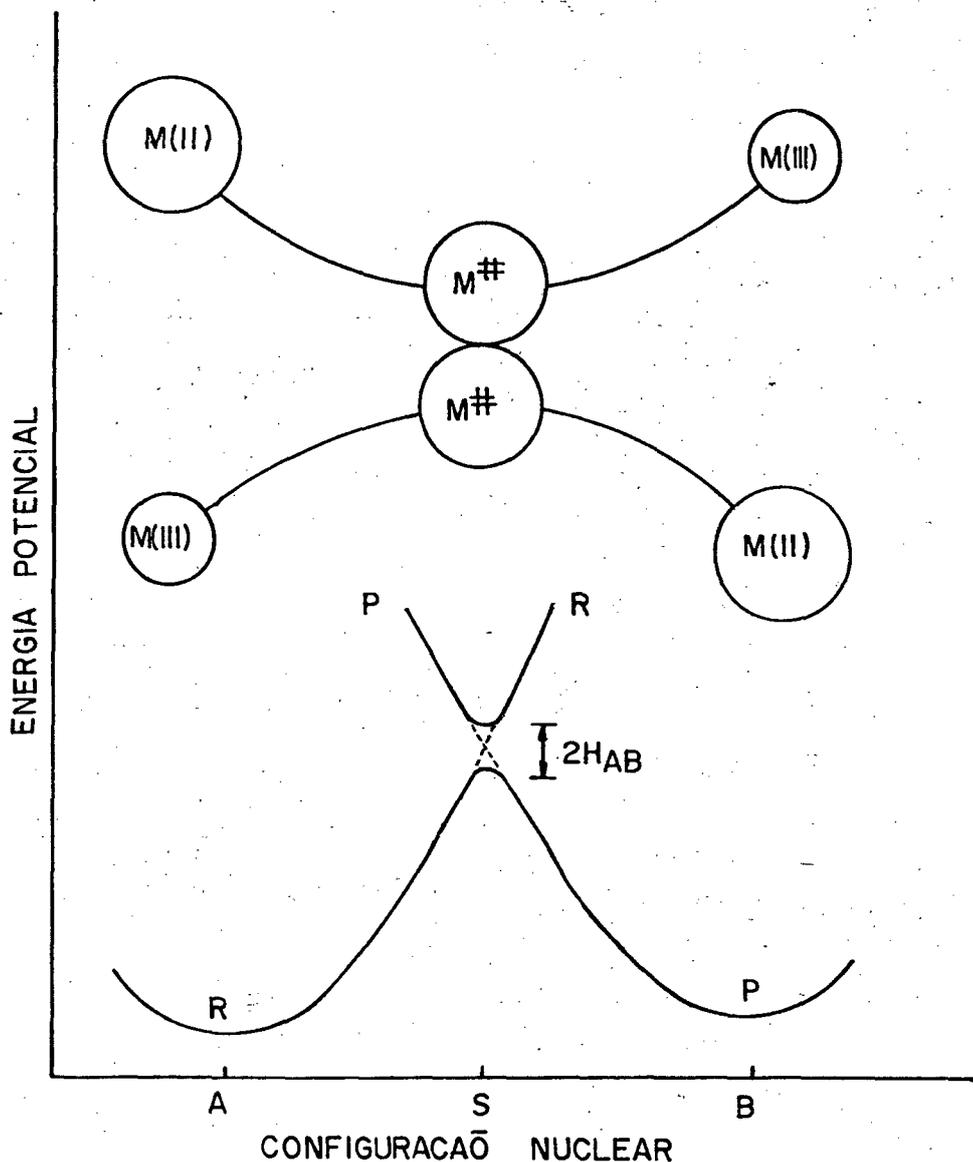


FIGURA 2 - Perfil da energia potencial de superfície dos reagentes, R ($M(II) + M(III)$) e dos produtos, P ($M(III) + M(II)$) de uma reação de auto-troca de elétrons ($\Delta G^0 = 0$) como uma configuração nuclear de todos os átomos do sistema, onde $M(II)$ e $M(III)$ representam as espécies reagentes-produtos e respectivos estados de oxidação dos íons metálicos, e M^\ddagger o estado ativado dos mesmos. A curva pontilhada é a superfície para a interação eletrônica zero das espécies reagentes; a curva sólida é a superfície adiabática.

interseção e este processo é chamado de não adiabático ($\kappa \ll 1$).

Nestes casos H_{AB} é muito pequeno e o acoplamento dos estados iniciais e finais do sistema será fraco, portanto a transferência do elétron será lenta^{6,17}.

1.5 - A TEORIA DE MARCUS-HUSH PARA REAÇÕES DE ESFERA EXTERNA

Marcus e Hush desenvolveram teorias adiabáticas para reações de transferência de elétrons, baseados na teoria da energia potencial de superfície¹⁷.

A constante de velocidade, k é dada pela equação 9, (equação de Eyring).

$$k = \kappa B \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \kappa B \exp(\Delta S^\ddagger/R) \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \quad (9)$$

Pela teoria de Marcus κ é a probabilidade da transferência de elétron ocorrer, e seu valor igual a unidade se a reação for adiabática e menor que um se não adiabática. B é a frequência de colisão, Z , entre os dois reagentes em solução quando a reação é bimolecular; ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger são a energia livre, entropia e entalpia de ativação respectivamente.

Num tratamento teórico mais detalhado Marcus, considerando as espécies reagentes como esferas rígidas, incluiu o termo (W_{12}) necessário para aproximar os reagentes no complexo ativado, assumindo que o trabalho para aproximar os reagentes e produtos nas reações de auto-troca e cruzadas são os mesmos. Além disso considerou a energia reorganizacional associada a transferência do

elêtron (λ_{12}), derivando a seguinte expressão (equação 10) para ΔG^\ddagger em reações monomoleculares¹⁸:

$$\Delta G_{12}^\ddagger = (\lambda_{12} + \Delta G_{12}^0)^2 / 4\lambda_{12} + W_{12} \quad (10)$$

Posteriormente o parâmetro λ_{12} foi dividido em duas partes, $\lambda_i + \lambda_o$, onde λ_o é a energia de reorganização do solvente e λ_i é a energia relacionada com as mudanças na esfera interna, tais como, comprimento e ângulos de ligação nas moléculas.

No caso de reações de auto troca $\Delta G_{12}^0 = 0$, e a equação 10 se reduz a:

$$\Delta G_{11}^\ddagger = \lambda_{11} / 4 + W_{11} \quad (11)$$

Similarmente para ΔG_{22}^\ddagger , onde os índices 11 e 22 referem-se as reações de auto-troca e 12 a reação cruzada envolvendo os mesmos pares de reagentes. Portanto ΔG_{11}^\ddagger , ΔG_{22}^\ddagger , λ_{11} e λ_{22} podem ser avaliados pela equação 9, através das constantes de velocidade de auto-troca das reações e seus coeficientes de temperatura¹⁸.

Para a reação cruzada a equação 10 é dada por:

$$\Delta G_{12}^\ddagger = \frac{\lambda_{12}}{4} + \frac{\Delta G_{12}^0}{2} + \frac{(\Delta G_{12}^0)^2}{4\lambda_{12}} + W_{12} \quad (12)$$

Marcus demonstrou que λ_{12} pode ser considerado igual a média aritmética entre λ_{11} e λ_{22} . Portanto usando a equação 11

λ_{12} pode ser escrito como:

$$\lambda_{12} = (\lambda_{11} + \lambda_{22})/2 = 2(\Delta G_{11}^{\ddagger} - W_{11} + \Delta G_{22}^{\ddagger} - W_{22}) \quad (13)$$

Substituindo λ_{12} na equação 12, ela pode ser reescrita como a equação 14:

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} - W_{12} = \frac{\Delta G_{11}^{\ddagger} - W_{11}}{2} + \frac{\Delta G_{22}^{\ddagger} - W_{22}}{2} + \frac{\Delta G_{12}^{\circ}}{2} + \frac{(\Delta G_{12}^{\circ})^2}{8(\Delta G_{11}^{\ddagger} - W_{11} + \Delta G_{22}^{\ddagger} - W_{22})} \quad (14)$$

As exponenciais destes fatores após divisão por $-RT$ convertem os ΔG^{\ddagger} nas respectivas constantes de velocidade e o ΔG_{12}° para uma constante de equilíbrio, K_{12} , dando a seguinte expressão (equação de Marcus) entre as velocidades de duas reações de transferência de elétrons e a velocidade da correspondente reação cruzada (equação 15):

$$k_{12} = (k_{11} \cdot k_{22} \cdot K_{12} \cdot f_{12})^{1/2} \quad (15)$$

$$\text{Onde } \log f = \frac{(\log K_{12})^2}{4 \log (k_{11} \cdot k_{22} / Z^2)} \quad (16)$$

O termo f é uma correção para a diferença entre as energias livres das duas espécies reagentes.

Na conversão dos ΔG^{\ddagger} para as constantes de velocidade deixou-se de incluir o termo trabalho (W_{12} , W_{11} e W_{22}), mas ele

normalmente é muito pequeno (quando os reagentes possuem cargas iguais) ou zero (quando os reagentes possuírem cargas diferentes, ou pelo menos um dos reagentes seja uma espécie neutra); entretanto o termo trabalho pode ser considerado utilizando-se a equação abaixo (equação 17)^{4,18,19,20}.

$$W_{12} = \frac{z_1 z_2 e^2}{D a} e^{-a\chi} \quad (17)$$

Onde: $z_1 z_2$ = Cargas formais dos reagentes

e = Carga do elétron

D = Constante dielétrica do meio

a = Distância aproximada entre os centros dos íons metálicos

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

1.6 - QUÍMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO (II) E FERRO (III)- α -DIIMINOS

Os complexos de Fe(II) e Fe(III), importantes estados de oxidação em soluções aquosas, tem desempenhado um papel fundamental em nosso conhecimento de mecanismos de substituição e processos redox⁸.

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^{3,21}.

Os complexos de ferro e todos os sistemas d^5 e d^6 ,

aditem 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 substituição²².

A configuração de spin baixo é determinada pelos valores de $10 Dq$ e P (energia de emparelhamento eletrônico). Quando $10 Dq$ 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 lábil em solução, devido a estabilização do campo ligante ser pequena. Neste caso o valor $10 Dq$ é menor do que o valor da energia de emparelhamento eletrônico³.

Os complexos de $Fe(III) L_3$, (L = fenantrolina, bipyridina e seus derivados), tem sido amplamente utilizados na oxidação de substratos orgânicos, tais como, catecois²⁶, quinois, cetona²³, tiocianatos²⁴, benzenodios²⁵, cisteína³ e outros sistemas com o objetivo de explicar a correlação entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, utilizando a teoria de Marcus. Nestes sistemas as velocidades das reações são maiores do que a velocidade de substituição dos ligantes no complexo oxidante, sugerindo um mecanismo de esfera externa através de um complexo ativado.

1.7 - QUÍMICA DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL EM ESTADOS DE OXIDAÇÃO ELEVADOS

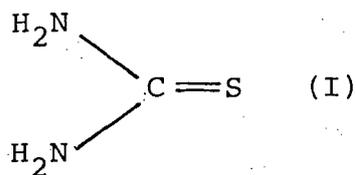
Elementos com estados de oxidação raros, principalmente os elementos de transição, sempre atraíram os químicos inorgânicos²⁷.

Tais estados de oxidação são frequentemente considerados como intermediários em processos redox químicos e bioquímicos. Obter-se compostos com estes estados de oxidação é portanto de grande interesse. No caso do níquel, o estado de oxidação comum é níquel (II). Os estados de oxidação maiores, níquel (III) e níquel (IV) são raros. Tem-se proposto que elevados estados de oxidação de níquel são favorecidos pelo acúmulo de cargas negativas localizada sobre os átomos doadores, e formação de fortes ligações sigma metal ligante. Ânions oximatos satisfazem estas exigências das cargas negativas e um nitrogênio localizado na esfera de coordenação pode fornecer a forte interação sigma metal ligante necessária²⁷.

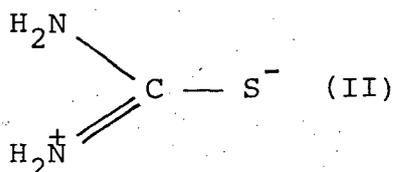
Estes comportamentos foram ilustrados utilizando-se ligantes do tipo piridina-oxima²⁸.

1.8 - QUÍMICA DA TIOURÉIA

A tiouréia (I) comporta-se como uma molécula neutra em reações (as velocidades das reações são independentes da força iônica), mas em meio ácido forma sais bastante estáveis; assim como reage com haletos de alquila e arila para formar o sal de uma tiouréia S- substituída.



Isto sugere que o estado normal da tiouréia é o íon dipolar (II).

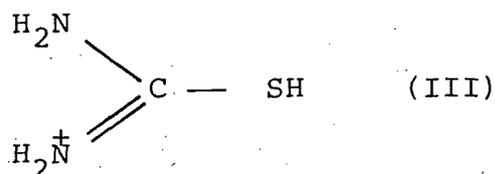


Esta dedução é confirmada pela ação de agentes oxidantes sobre a tiouréia: reagentes neutros, tais como, permanganato, na ausência de ácido, produz como principal produto da oxidação, uréia, mas na presença de um ácido mineral quase todos os agentes oxidantes produzem um sal de dissulfeto formamidina, produto típico da oxidação de compostos contendo o grupo tiol (-SH).

Recentemente foram realizados estudos de condutância específica, espectroscopia ultra violeta e NMR em HSO_3Cl concentrado, com o objetivo de determinar os possíveis sítios de protonação da tiouréia. Tais estudos indicaram que a tiouréia é monoprotonada, e que os picos dos protons dos grupos NH_2 não são afetados, ocorrendo portanto protonação do grupo tiol³⁰.

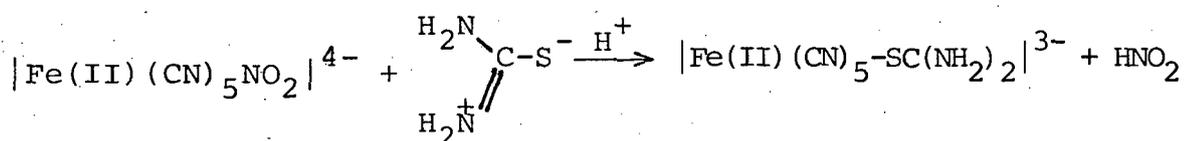
Utilizando métodos espectrofotométricos foi determinada a constante de ionização da tiouréia, $\text{pK}_a = -1,51$ (grupo tiol)³¹.

Estes fatos sugerem que a tiouréia na presença de concentrações de ácido na qual o grupo tiol está protonado é o cátion (III)³⁰.



Isto reforça o comportamento da tiouréia nas reações em meio ácido produzindo sais de dissulfeto de formamidina.

Nos complexos de metais de transição a tiouréia normalmente funciona como um ligante monodentado³². Todas as evidências experimentais demonstram que a coordenação ocorre preferencialmente através do grupamento tiol³³.



Na verdade a preferência de coordenação pelo grupamento tiol pode ser reforçada em vista do aminoácido metionina se comportar de maneira similar. Conforme foi demonstrado por Toma e Azevedo³⁴.

1.9 - CINÉTICA E MECANISMO DE REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DA TIOURÉIA

Cinéticas de oxidação da tiouréia através de complexos de coordenação dos metais de transição, tem sido estudadas para explicar a correlação entre os parâmetros cinéticos e termodinâmicos, bem como relacioná-los com a teoria de Marcus.

As cinéticas realizadas^{35,36,37} são consistentes com um mecanismo, o qual envolve a formação de radicais livres que dimerizam subsequentemente para formar o dissulfeto de formamidina con

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Instrumentação

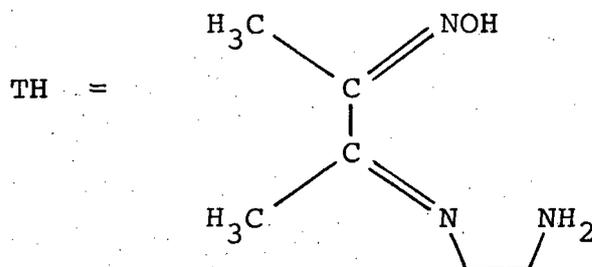
Os espectros UV-visível e as determinações cinéticas foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-190, equipado com registrador RB-101 da E.C.B. (Equipamentos Científicos do Brasil), em células de quartzo com caminho ótico de um centímetro. A temperatura foi mantida constante usando-se um termostato Haake F. J. e um criostato Ética (Equipamentos Científicos). As pesagens foram realizadas em uma balança analítica Metler, modelo AE-100. Os espectros de infra vermelho foram tirados num espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 781 e o pH das soluções foi medido em phmetro Micronal B.375.

2.2 - Materiais

Os reagentes, etilenodiamina, diacetil monoxima, éter diisopropílico, éter etílico, metanol, etanol, perclorato de sódio, ácido sulfúrico, ácido perclórico, dióxido de chumbo, 1,10-fenantrolina monohidratada, 2,2'-bipiridina, foram de procedência da Merck; o sulfato de ferro heptahidratado (Carlo Erba); cloreto de níquel hexahidratado (Riedel); tiouréia, peróxido de hidrogênio e ácido acético da Reagen e o nitrogênio (N₂) (White Martins) foram utilizados.

2.3 - Síntese e Caracterização dos Complexos

2.3.1 - Síntese do 2-oxiimino-3-metil-4-aza-6-amino- Δ^3 -hexeno, TH, onde H representa o próton da oxima



Foram dissolvidas 25 g (0.25 moles) de diacetil monoxima em 200 ml de éter diisopropílico, onde foram adicionados 25 ml (0.38 moles) de etilenodiamina (excesso de 50%). Em seguida colocou-se a mistura formada em refluxo por + 1 hora. Após resfriado e deixado em repouso por 4 horas, houve a precipitação (cristais amorfos) do ligante, o qual foi filtrado à vácuo e lavado com éter diisopropílico para eliminar resíduos de diacetil monoxima que porventura ainda existissem, em seguida com metanol (gelado) e éter etílico. O ligante apresenta cor branca límpida e para melhor conservação foi mantido em dessecador^{39,40}. O produto (TH), foi confirmado através de espectro infra-vermelho (figura 3) e ponto de fusão 98°C⁴⁰.

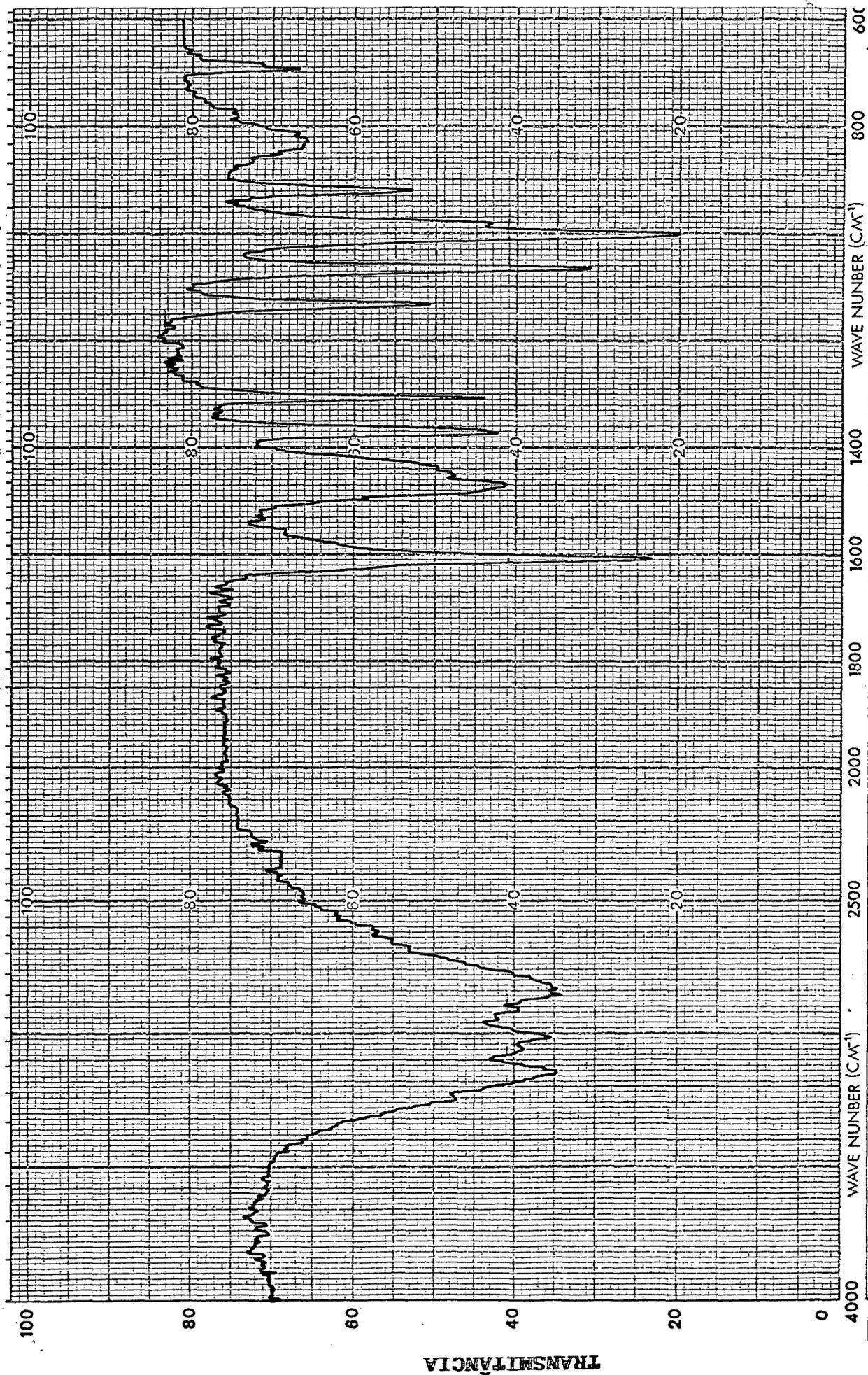


FIGURA 3 - Espectro infravermelho para o ligante TH em pastilhas de KBr. NÚMERO DE ONDAS (cm⁻¹)

2.3.2 - Síntese do Complexo de Ni(II)(TH)₂(ClO₄)₂

CUIDADO! Sais de perclorato de complexos de níquel podem explodir.

O complexo de níquel (II) foi preparado adicionando-se lentamente uma solução metanólica contendo 1,2 g de NiCl₂ · 6H₂O, numa solução metanólica contendo 1,6 g do ligante (TH), sob agitação e aquecimento contínuos. Gradualmente a solução tornou-se marrom avermelhada, na qual, após concentrada e adicionado perclorato de sódio depositaram-se cristais marron-avermelhados de Ni(II)(TH)₂(ClO₄)₂. Os cristais foram filtrados, lavados com metanol gelado, éter etílico e secados à vácuo^{27,40,41,42}. O complexo foi caracterizado no comprimento de onda de absorção máxima no visível, $\lambda_{\text{max}} = 405$ ($\epsilon = 850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁴⁰.

2.3.3 - Síntese do Complexo de Ni(IV)(T)₂·(ClO₄)₂

O complexo de níquel (IV), foi preparado pela oxidação do níquel (II) com ácido nítrico concentrado na temperatura ambiente, como segue.

Em 0,5 g de Ni(II)(TH)₂ foram adicionados 0,3 ml de ácido nítrico concentrado, ocorrendo a dissolução lenta do complexo de níquel (II) e liberação de fumaças nítricas, formando-se uma massa com coloração vermelha intensa. Após resfriada a 0°C foi diluída ao dobro do seu volume com água gelada. Cristais violeta escuros depositaram-se pela adição de poucos mililitros de solução saturada de perclorato de sódio os quais após filtrados, foram lavados com metanol gelado, éter diisopropílico, éter etílico e finalmente secados à vácuo.

O complexo foi caracterizado através de espectro in fravermelho (figura 4 A) no comprimento de onda de absorção máxima no visível (figura 4 B), onde apresentou $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ ($\epsilon = 6200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁴⁰.

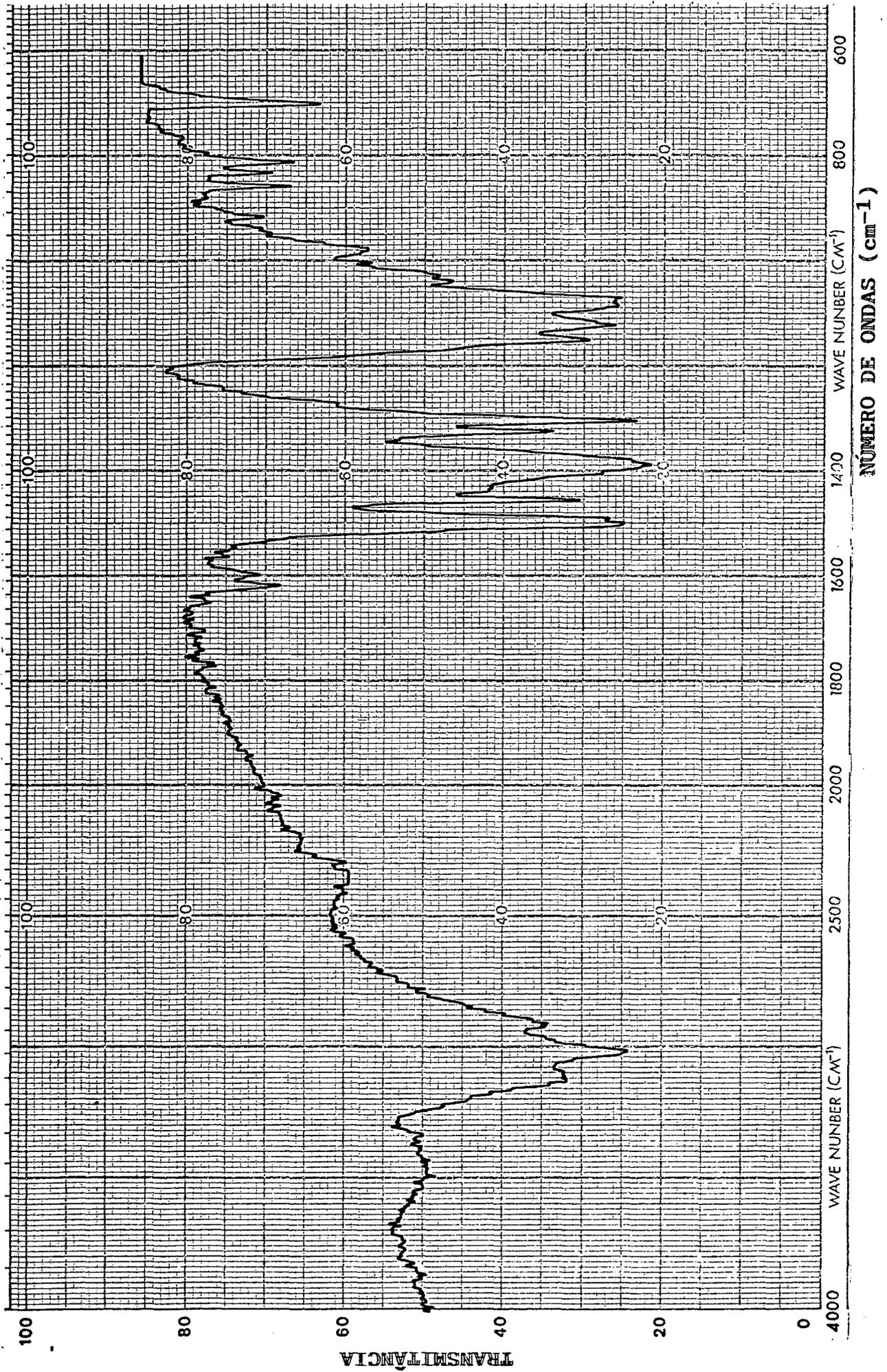


FIGURA 4A - Espectro infravermelho para o complexo Ni(IV)(T)₂(ClO₄)₂ em pastilha de KBr.

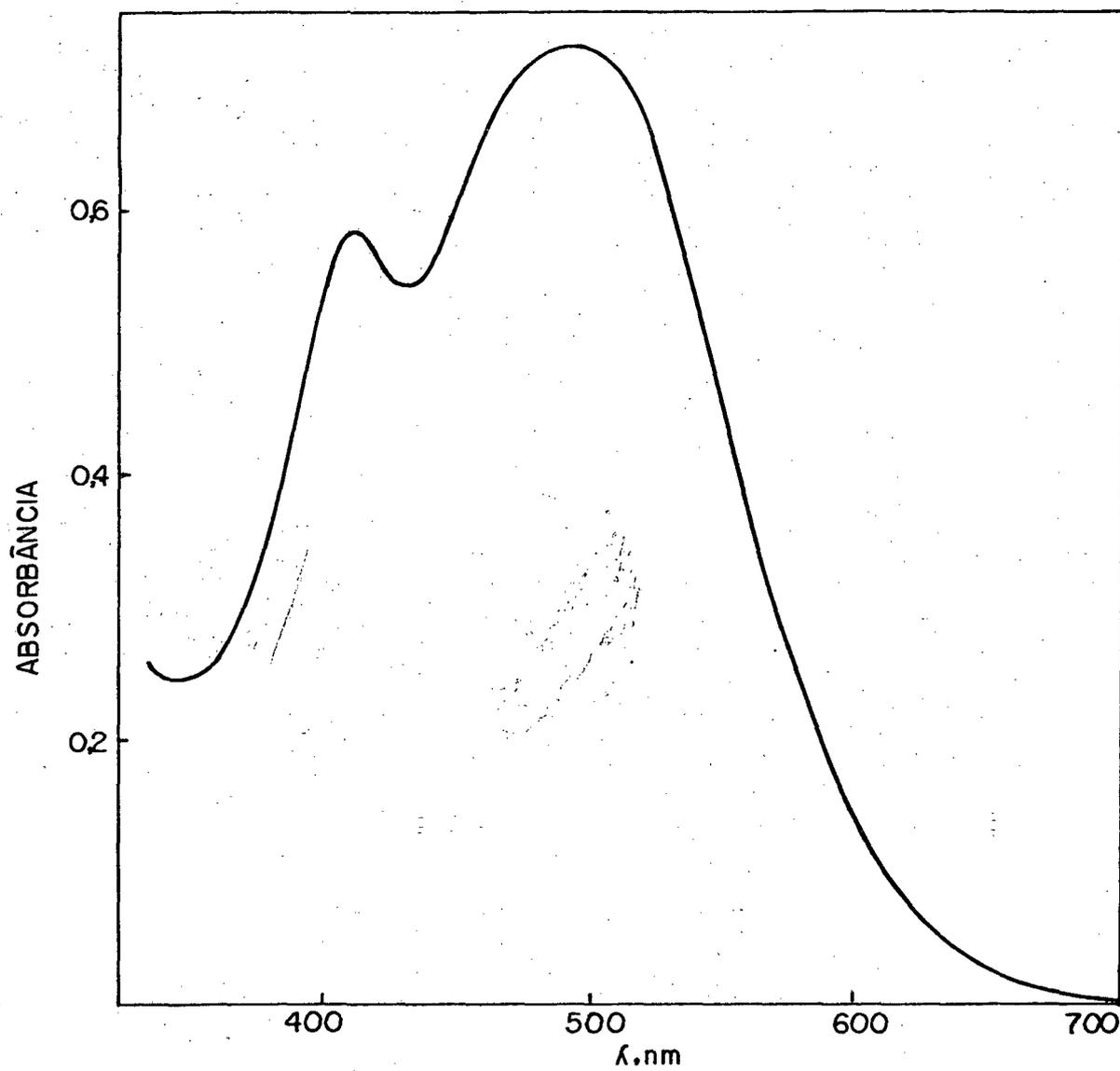


FIGURA 4B - Espectro de absorção na região do visível para o complexo $[\text{Ni(IV)(T)}_2]^{2+}$ em solução aquosa.

2.3.4 - Síntese dos Complexos de $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ e $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$

Os complexos de níquel (III) foram preparados através de misturas equimolares de Ni(IV)(T)_2^{2+} e Ni(II)(TH)_2^{2+} , em meio aquoso na temperatura ambiente.

Em pKs menores que 5.57 (pKa) formou-se a espécie protonada, assim como em pKs maiores formou-se a deprotonada. Estas espécies apresentaram a mesma absorvidade molar na banda de absorção situada em 500 e 510 nm, para as espécies protonada e deprotonada respectivamente (figura 5). Os espectros de absorção estão em concordância com os valores obtidos por Laranjeira e Lappin⁴³, para os complexos de níquel com ligantes hexadentado, cujos grupamentos funcionais são idênticos ao tridentado por nós utilizados.

2.3.5 - Síntese dos Complexos de $[\text{Fe(II)(L)}_3]^{2+}$ e $[\text{Fe(III)(L)}_3]^{3+}$

Os complexos de Fe(II)(L)_3 foram sintetizados adicionando-se uma quantidade equivalente do ligante apropriado numa solução de sulfato de ferro (II) heptahidratado numa razão de 3 : 1, e precipitados na forma de sais de perclorato pela adição de perclorato de sódio⁴⁴.

Os complexos de Fe(II)(L)_3 foram dissolvidos numa solução de ácido sulfúrico 0,5 M (5 g do complexo para 200 ml de ácido) e oxidados a Fe(III)(L)_3 , com dióxido de chumbo em excesso ($\text{Fe(III)(phen)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), $\text{Fe(III)(bpy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

O sulfato de chumbo (II) e o excesso de chumbo(IV) foram removidos através de filtração a vácuo. Os complexos de

Fe(III)(L)₃ foram precipitados com a adição de perclorato de sódio, mantendo-se o meio reacional a 0°C.

Estes complexos foram caracterizados através de seus comprimentos de onda de absorção máxima (figura 6 e 7), e coeficientes de extinção em meio ácido sulfúrico diluído os quais concordam com o obtidos anteriormente por Brandt⁴⁵ e Sutin⁴⁴, os quais estão resumidos na tabela abaixo:

Complexo	λ , nm	ϵ , M ⁻¹ cm ⁻¹
Fe(II)(phen) ₃ ²⁺	510	11.100
Fe(III)(phen) ₃ ³⁺	602	870
Fe(II)(bpy) ₃ ²⁺	522	8.650
Fe(III)(bpy) ₃ ³⁺	617	320

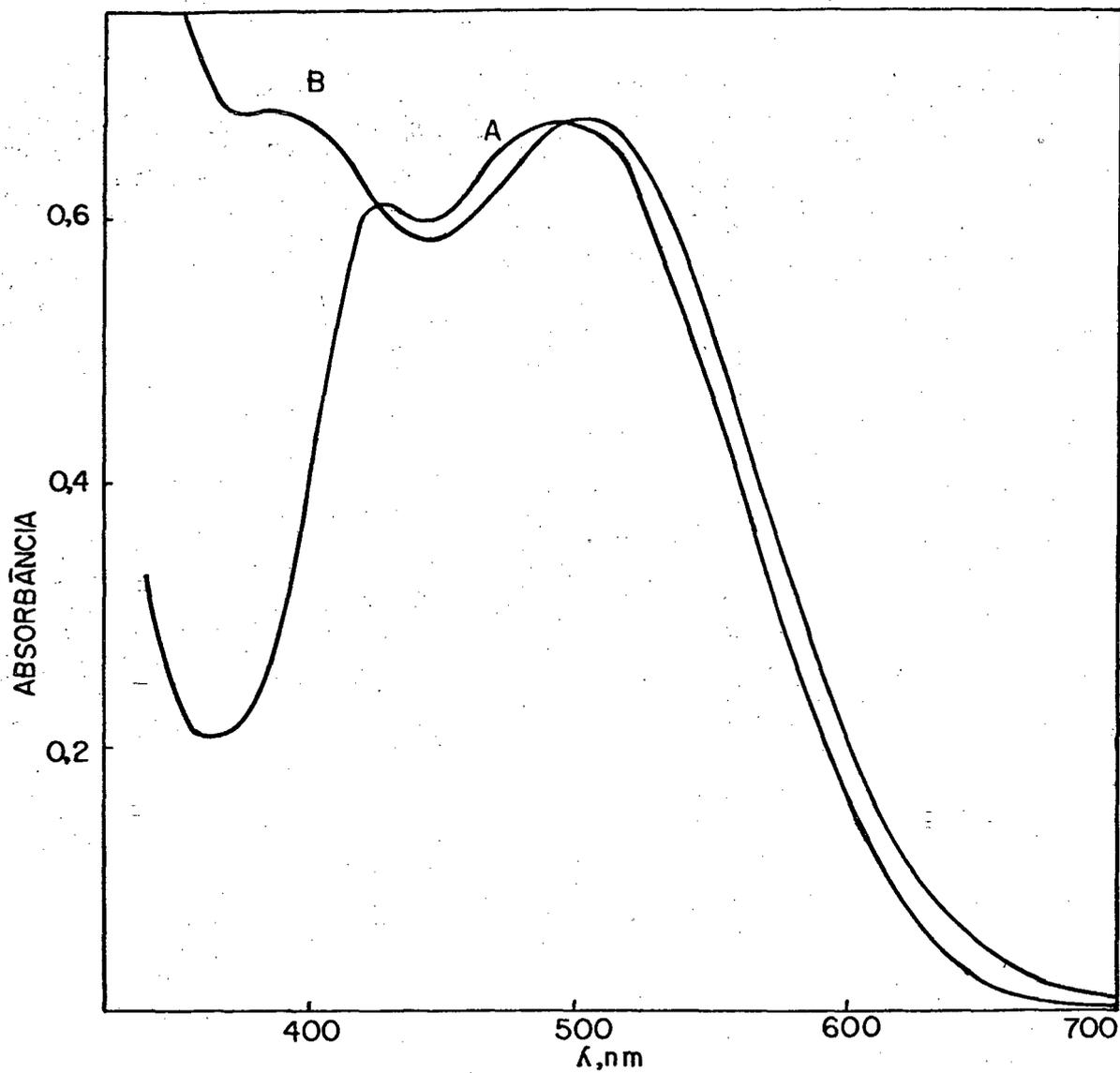


FIGURA 5 - Espectros de absorção na região do visível para os complexos de $[\text{Ni}(\text{III})(\text{TH})(\text{T})]^{2+}$ (A) e $[\text{Ni}(\text{III})(\text{T})_2]^+$ (B).

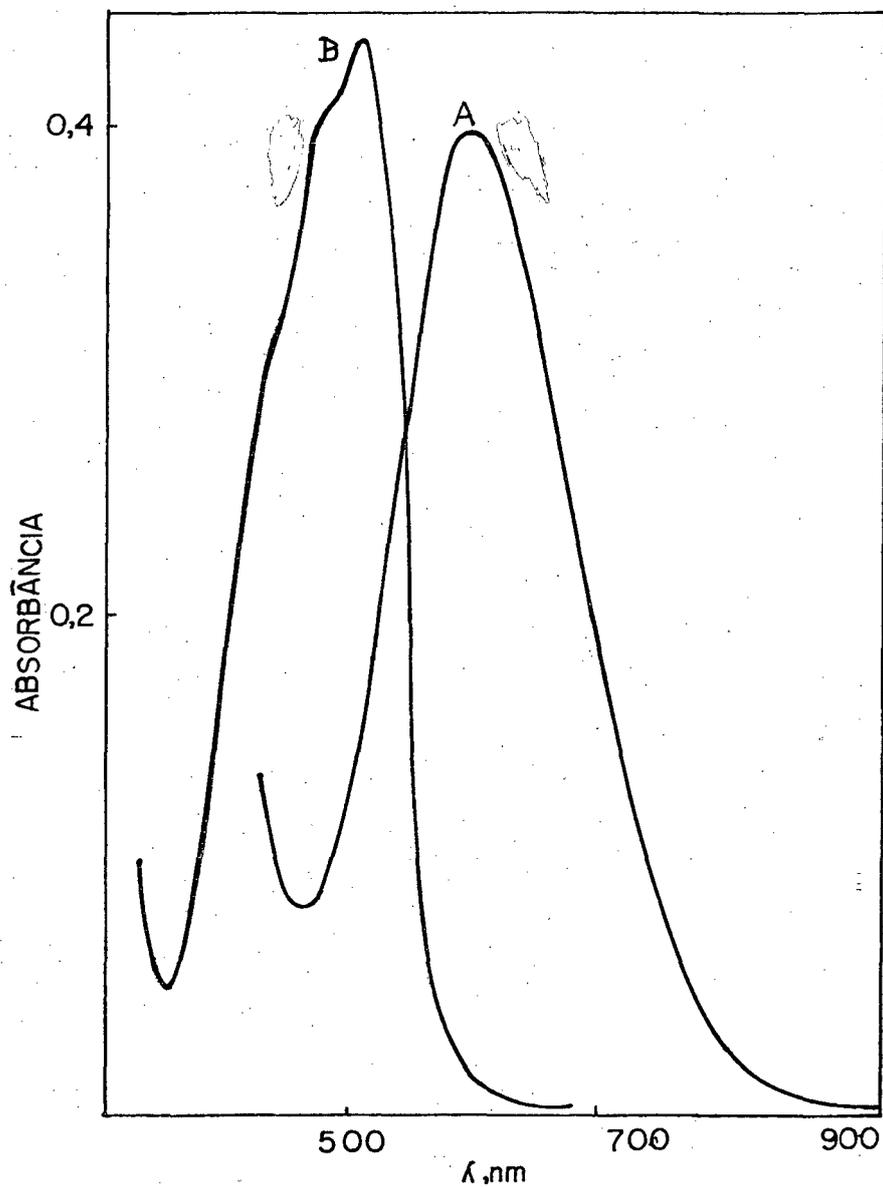


FIGURA 6 - Espectro de absorção no visível dos complexos de $[\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3]^{3+}$ (A) e $[\text{Fe}(\text{II})(\text{phen})_3]^{2+}$ (B), em H_2SO_4 0,25 M a 25°C .

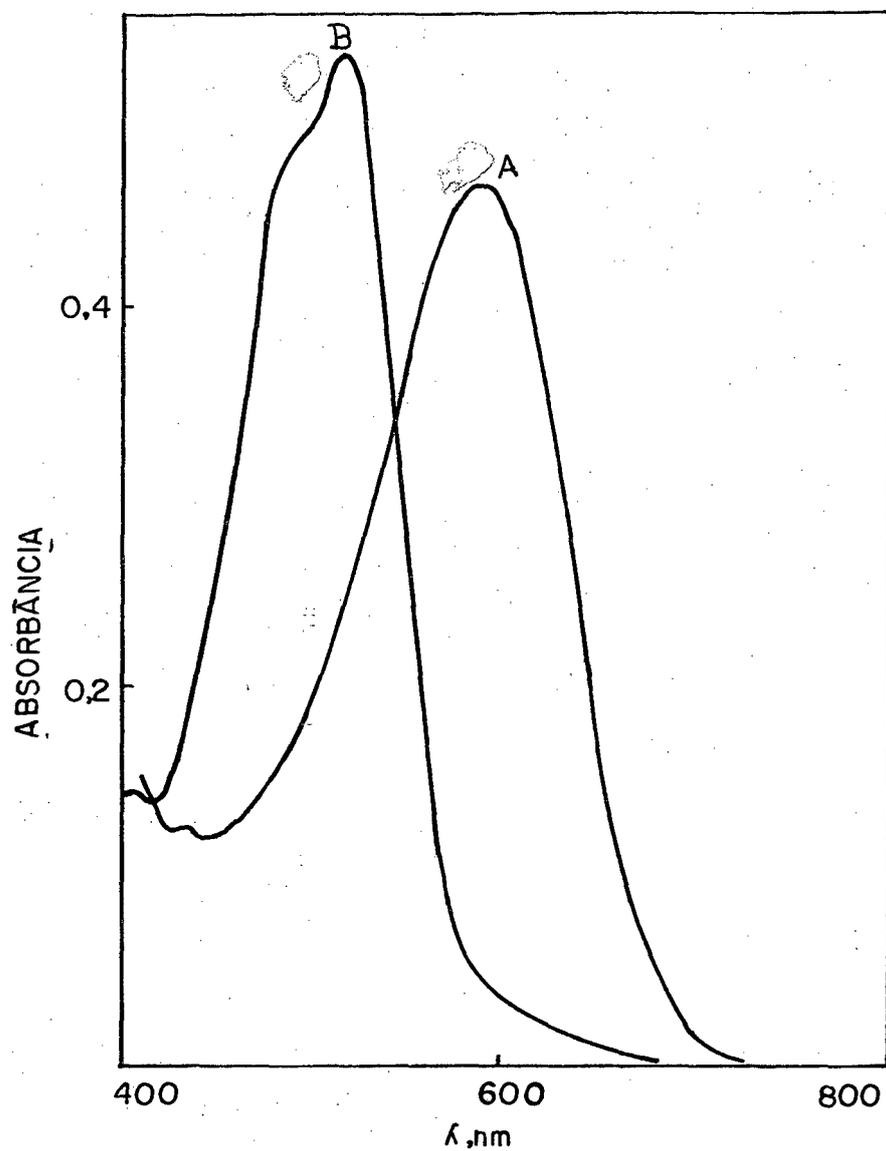


FIGURA 7 - Espectro de absorção no visível dos complexos de $[\text{Fe}(\text{III})(\text{bpy})_3]^{3+}$ (A) e $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$ (B), em H_2SO_4 0,25 M a 25°C .

2.4 - OBTENÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS CINÉTICOS

A cinética de formação dos complexos de $[\text{Fe}(\text{II})(\text{phen})_3]^{2+}$ e $[\text{Fe}(\text{II})(\text{bpy})_3]^{2+}$ foram acompanhadas nos seus comprimentos de onda máxima, 510 e 522 nm respectivamente.

As reduções dos complexos de níquel (IV) e níquel (III) foram acompanhadas em 500 nm^{40,43}.

A cinética de oxidação da tiouréia foi realizada em meio ácido sulfúrico, $I = 0,75 \text{ M}$, com os complexos de ferro e níquel (IV), enquanto que a reação de oxidação através dos complexos de níquel (III) foram estudadas em meio ácido perclórico, $I=0,1 \text{ M}$.

Todas as reações cinéticas foram realizadas em condições de pseudo-primeira ordem, com a concentração do redutor pelo menos 10 (dez) vezes maior do que a concentração do complexo oxidante.

As soluções de tiouréia preparadas imediatamente antes do uso, foram saturadas com nitrogênio para prevenir sua oxidação. A tiouréia foi recristalizada em água e as concentrações das soluções foram determinadas através de sua absorvidade molar ($\epsilon_{235} = 11.400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)³¹.

Todas as soluções dos complexos foram reparadas imediatamente antes de cada cinética, e os complexos de ferro (III) mantidos ao abrigo da luz para evitar a fotólise.

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

As reações foram acompanhadas pelo menos até 80 % da reação total, e demonstraram um comportamento linear.

2.5 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO

Os parâmetros de ativação ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger , foram calculados a partir das constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas, através da equação de Eyring (equação 20, 21), a partir da inclinação dos plotes de $\ln(k/T)$ versus o recíproco da temperatura.

$$k = \frac{K_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (20)$$

Como $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$, e substituindo ΔG^\ddagger na equação 20 obtem-se a equação 21:

$$\ln \frac{k}{T} = 23,76 - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (21)$$

onde: K_B = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

k = constante de velocidade de segunda ordem

T = temperatura absoluta em que as constantes de velocidade de segunda ordem foram realizadas

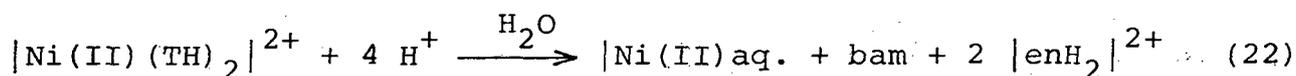
R = constante dos gases

ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger = energia livre, entalpia e entropia de ativação

2.6 - ANÁLISE E IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

Os complexos de Fe(II)(L)_3 foram identificados através de seus bem conhecidos comprimentos de onda de absorção máxima e respectivos coeficientes de extinção^{22,44,45}.

O íon complexo $[\text{Ni(II)(TH)}_2]^{2+}$ um dos produtos da redução do níquel (III) em pHs menores que 7,8 (pK_1), não foi devidamente identificado devido a sua decomposição irreversível (equação 22), cuja velocidade de $0,16 \text{ s}^{-1}$ (283 K)^{27,29}, a qual é no mínimo 15 vezes maior que a velocidade de redução do níquel (III) $0,01 \text{ s}^{-1}$ (298 K).



onde: bam = biacetil monoxima

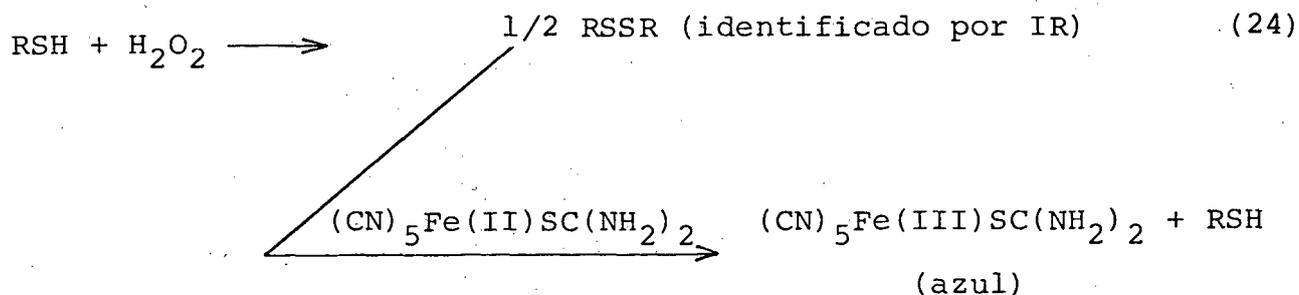
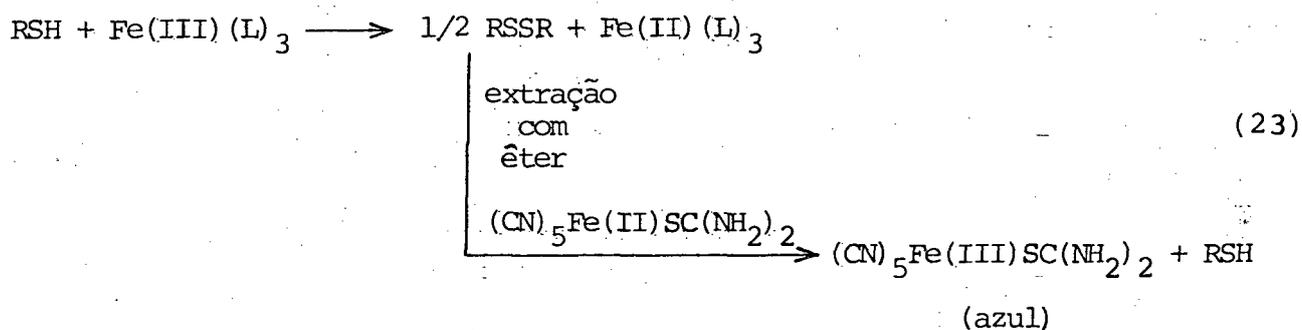
en = etileno diamina

No entanto em condições de pH 7,8 (pK_1) a 10,0 (pK_2), o produto $[\text{Ni(II)(TH)(T)}]^+$ pode ser devidamente identificado dada a sua elevada estabilidade ($\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$, $\epsilon = 850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²⁷.

Também foram realizadas medidas cinéticas do aparecimento do $[\text{Ni(II)(TH)(T)}]^+$, em 781 nm, pH = 9,0 e os resultados concordam com aqueles obtidos no desaparecimento do $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ em 500 nm ($0,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), confirmando com isto que o produto da reação de oxidação da tiouréia pelo níquel (III) é o $[\text{Ni(II)(TH)(T)}]^+$ e que os resultados cinéticos referem-se a redução do níquel (III) e não à decomposição do $[\text{Ni(II)(TH)(T)}]^+$ ou $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ ($k = 8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$).

O dissulfeto formamidina, produto da oxidação da

tiouréia, foi extraído com éter do meio reacional, em seguida a solução etérea foi concentrada e adicionada a uma solução aquosa de ferro (II) pentaciano tiouréia, a qual após agitada tornou-se azul, característico de soluções de ferro (III) pentaciano tiouréia (equação 23), apresentando o espectro eletrônico mostrado na figura 8A. Também preparou-se o dissulfeto formamidina, oxidando-se a tiouréia com peróxido de hidrogênio 30%, conforme feito por Priesler e Berger⁴⁶, o qual foi identificado por IR. Fazendo-se este reagir com uma solução aquosa de ferro (II) pentaciano tiouréia (equação 24), a mesma tornou-se azul (ferro-III) imediatamente, e seu espectro mostrado na figura 8B é idêntico ao obtido a partir da extração do dissulfeto formamidina com éter do meio reacional.



onde RSSR indica o dissulfeto formamidina.

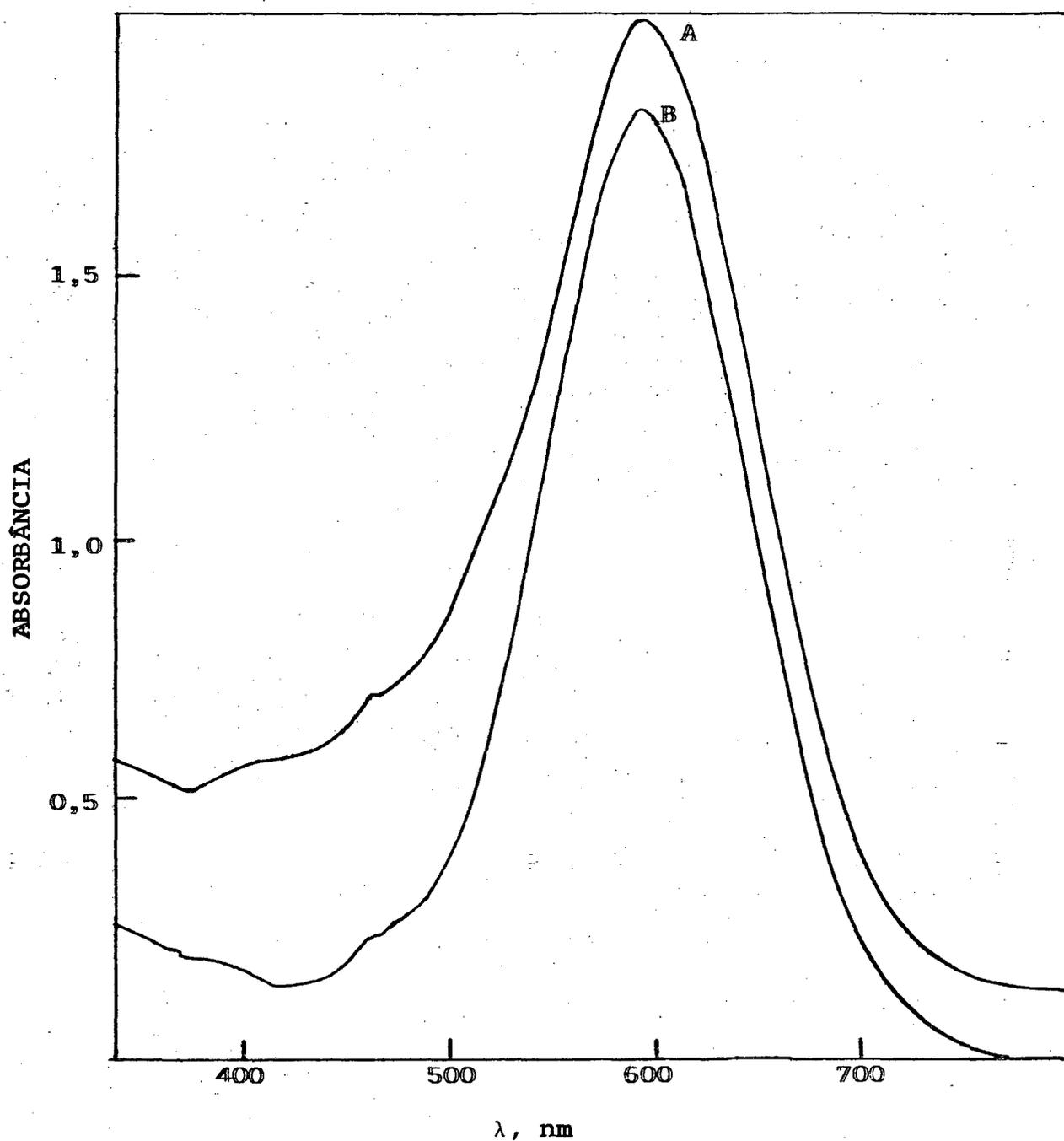


FIGURA 8 - Espectro de absorção no visível do complexo de $\text{Fe(III)(CN)}_5\text{SC(NH}_2)_2$ obtido a partir da oxidação do Fe(II) pelo dissulfeto formamidina extraído do meio reacional (A) e obtido pela oxidação da tiouréia com H_2O_2 (B).

2.7 - DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PARA O $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$

A determinação espectrofotométrica para o equilíbrio $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ni(III)(T)(T)}]^+ + \text{H}^+$ foi realizada utilizando-se a equação 25.

Os valores das absorvâncias foram obtidos no comprimento de onda $\lambda = 380 \text{ nm}$ haja visto que neste comprimento de onda as formas protonada e deprotonada apresentam uma diferença razoável nas absorvâncias molares.

$$\frac{(\text{Abs } d - \text{Abs } p)}{(\text{abs } d - \text{Abs } i)} = 1 + K_a \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (25)$$

onde: Abs d e Abs p são as absorvâncias das espécies deprotonada e protonada respectivamente.

Abs i é a absorvância em pHs intermediários.

A constante de equilíbrio ácido-base, K_a é dada pela inclinação do plote de $(\text{Abs } d - \text{Abs } p)/(\text{Abs } d - \text{Abs } i)$ versus $1/\text{H}^+$ (figura 16).

CAPÍTULO III

3 - RESULTADOS

3.1 - Estequiometria das Reações

A estequiometria das reações foi determinada na presença de excesso de $[\text{Fe(III)(L)}_3]^{3+}$, $[\text{Ni(IV)(T)}_2]^{2+}$ ou $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$.

A formação de $[\text{Fe(II)(L)}_3]^{2+}$ e o desaparecimento do $[\text{Ni(IV)(T)}_2]^{2+}$ e $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ foram acompanhados nos seus respectivos comprimentos de onda de absorção máxima, $[\text{Fe(II)(phen)}_3]^{2+} = 510 \text{ nm}$, $[\text{Fe(II)(bpy)}_3]^{2+} = 522 \text{ nm}$, e para os complexos de níquel 500 nm, conforme é exemplificado na tabela 1 para o ferro (II) ferriantrolina.

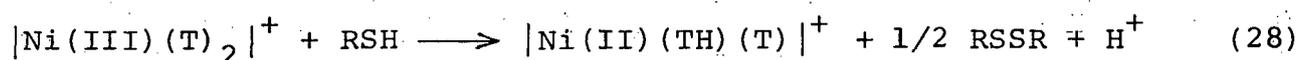
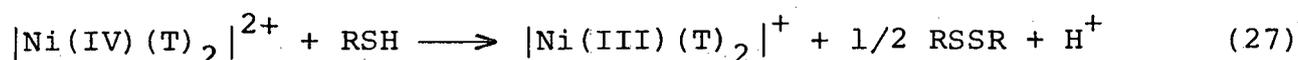
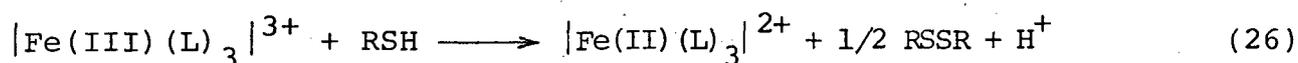
Tabela 1

$[\text{Fe(III)}] \times 10^4, \text{M}$	$[\text{RSH}] \times 10^4, \text{M}$	$[\text{Fe(II)}] \times 10^4, \text{M}$	$[\text{Fe(II)}] / [\text{RSH}]$
5	1	1,00	1,00
6	1	0,98	0,98
7	1	0,97	0,97
8	1	0,98	0,98

Uma média de 0,98 moles de $[\text{Fe(II)(phen)}_3]^{2+}$, 0,95 moles de $[\text{Fe(II)(bpy)}_3]^{2+}$ e 0,97 moles de $[\text{Ni(III)(T)}_2]^{2+}$ ou $[\text{Ni(II)(TH)(T)}]^+$, foram produzidos por mol de tiouréia ao final de cada reação.

De acordo com os resultados obtidos as equações es

tequiométricas podem ser escritas como (equações 26,27,28):



3.2 - Cinética da Oxidação da Tiouréia através dos Íons Complexos $|\text{Fe(III)(phen)}_3|^{3+}$, $|\text{Fe(III)(bpy)}_3|^{3+}$ e $|\text{Ni(III)(TH)(T)}|^{2+}$

De acordo com os resultados estequiométricos (equações 26,27,28) e cinéticos obtidos, que mostram uma dependência de primeira ordem com relação a cada reagente, podemos reescrever a equação da lei de velocidade para mecanismos de esfera externa (equação 5), sob condições de pseudo-primeira ordem, como:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K_{\text{O}} |\text{RED}|}{1 + K_{\text{O}} |\text{RED}|} \quad (29)$$

onde k_{obs} e k_{et} são as constantes de velocidade observada e de transferência do elétron respectivamente e K_{O} a constante de equilíbrio para a formação do par iônico.

Quando o termo $K_{\text{O}} |\text{RED}|$ for muito menor do que 1 ($K_{\text{O}} |\text{RED}| \ll 1$), como no presente caso em que o redutor é neutro, a equação pode ser simplificada para:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{et}} K_{\text{O}} |\text{RED}|$$

ou

(30)

$$k_{\text{obs}} = k |\text{RED}|$$

onde $k = k_{\text{et}} K_{\text{O}}$ é a constante de velocidade de segunda ordem.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) aparecem resumidas nas tabelas 2 a 4. As figuras de 9 à 11 mostram uma dependência linear das constantes de velocidade observadas, k_{obs} , em relação à concentração do reagente em excesso (reductor).

Na tabela 5 são apresentados os valores das constantes de velocidade de segunda ordem, k_{12} , k_{13} , k_{14} , obtidas a partir das constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem (equação 30) versus a concentração do reductor (tiouréia).

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

10^4 RSH , M	10^2 k_{obs} , s^{-1}
2	$1,6 \pm 0,06$
4	$3,5 \pm 0,08$
6	$5,5 \pm 0,2$
8	$7,2 \pm 0,3$
10	$9,0 \pm 0,2$

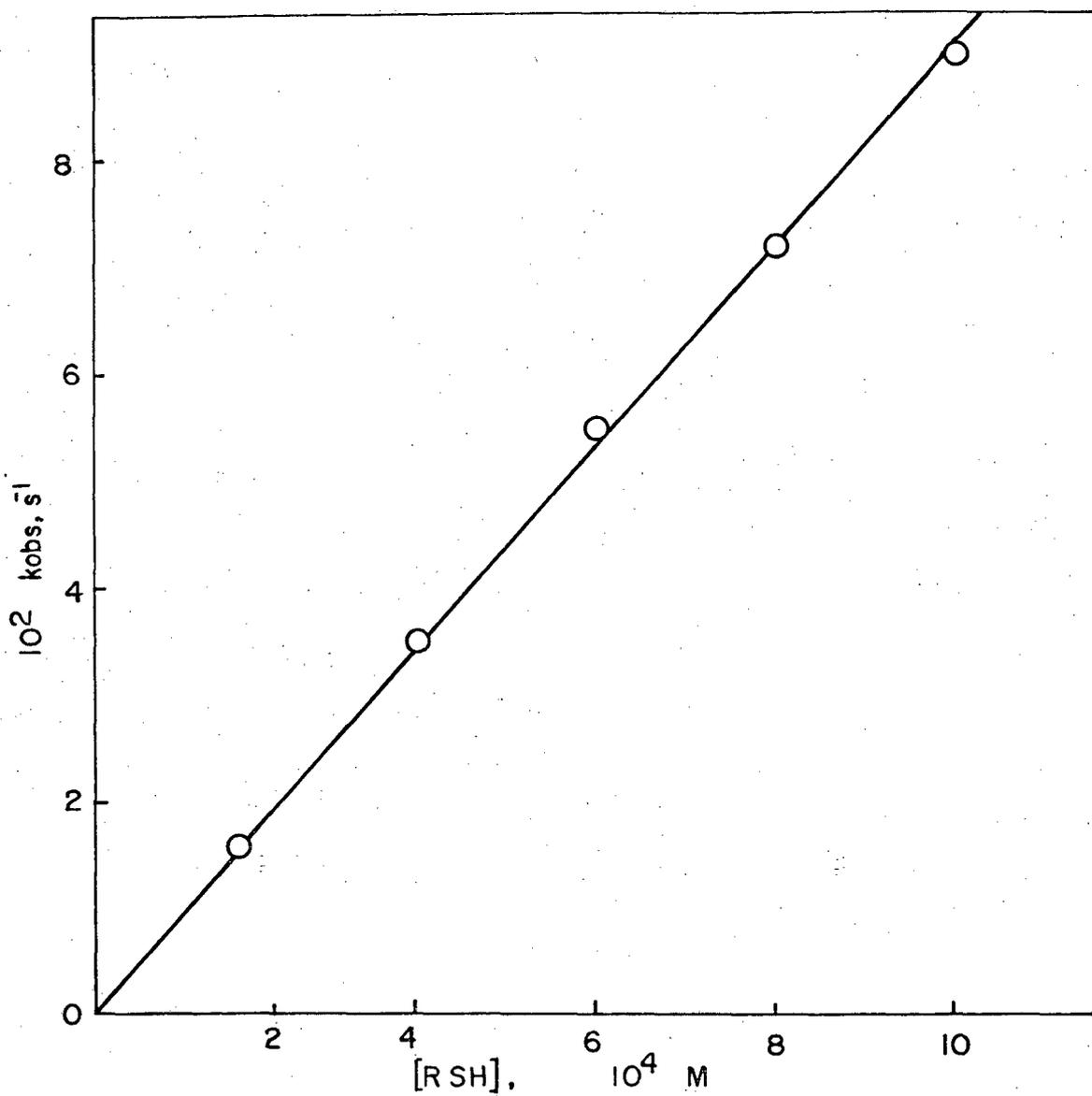


FIGURA 9 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de tiourêia à 25°C, para a reação com o complexo $[Fe(III)(phen)_3]^{3+}$.

TABELA III - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$ em H_2SO_4 0,25 M a 25°C , $I = 0,75$ M, e a diferentes concentração de tiouréia.

10^4 RSH , M	10^2 k_{obs} , s^{-1}
2	$0,9 \pm 0,02$
4	$1,4 \pm 0,05$
6	$2,2 \pm 0,09$
8	$3,1 \pm 0,1$
10	$3,5 \pm 0,1$
20	$7,4 \pm 0,2$
40	$14,6 \pm 0,5$

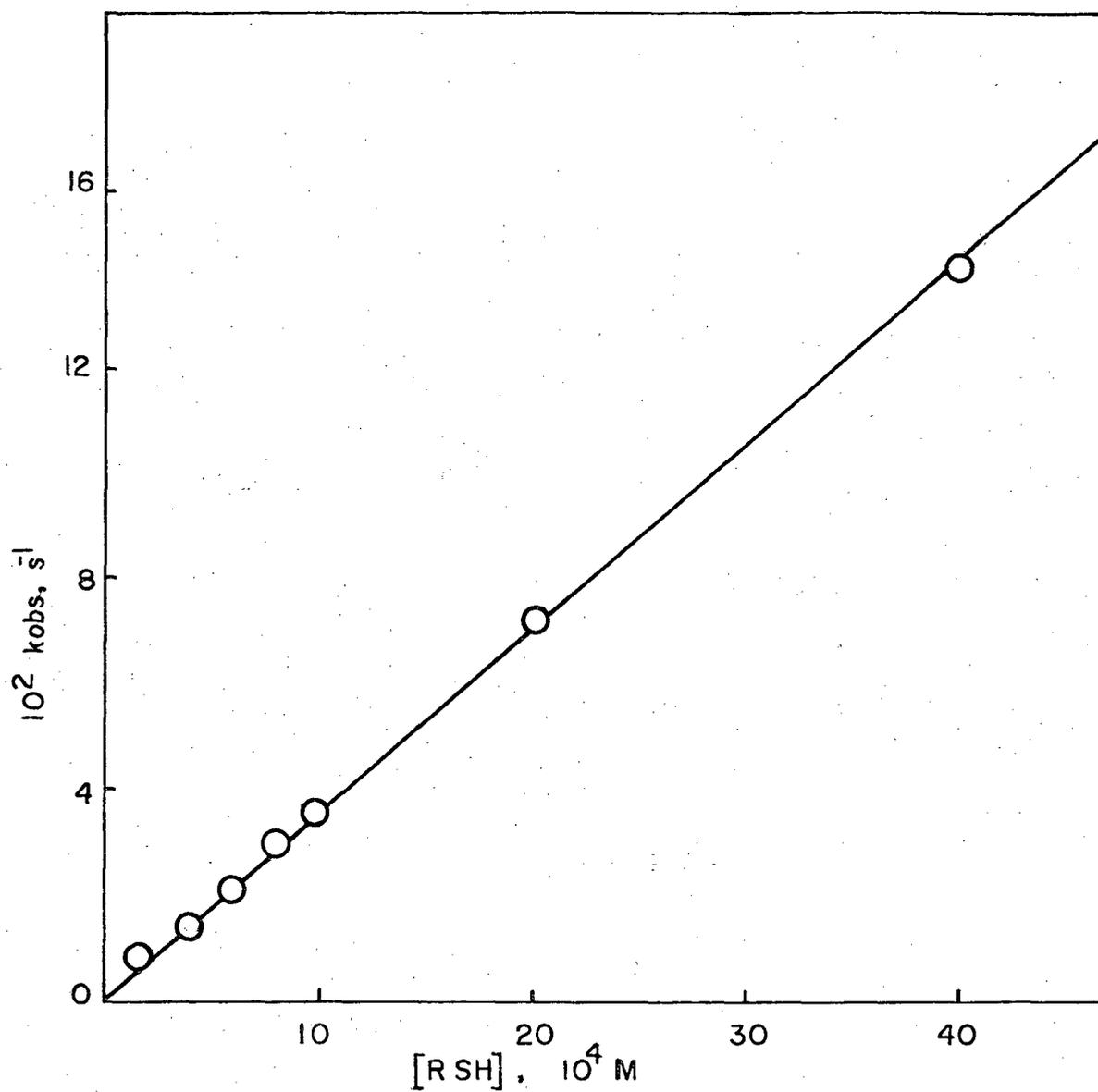


FIGURA 10 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de tiouréia à 25°C, para a reação com o complexo $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$.

TABELA IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Ni}(\text{III})(\text{TH})(\text{T})]^{2+}$ em HClO_4 0,1 M a 25°C , $I = 0,1$ M, e a diferentes concentrações de tiouréia.

10^2 RSH , M	10^3 k_{obs} , s^{-1}
1,0	$1,1 \pm 0,04$
2,5	$2,6 \pm 0,1$
5,0	$5,0 \pm 0,3$
7,5	$8,6 \pm 0,4$
10,0	$10,5 \pm 0,4$

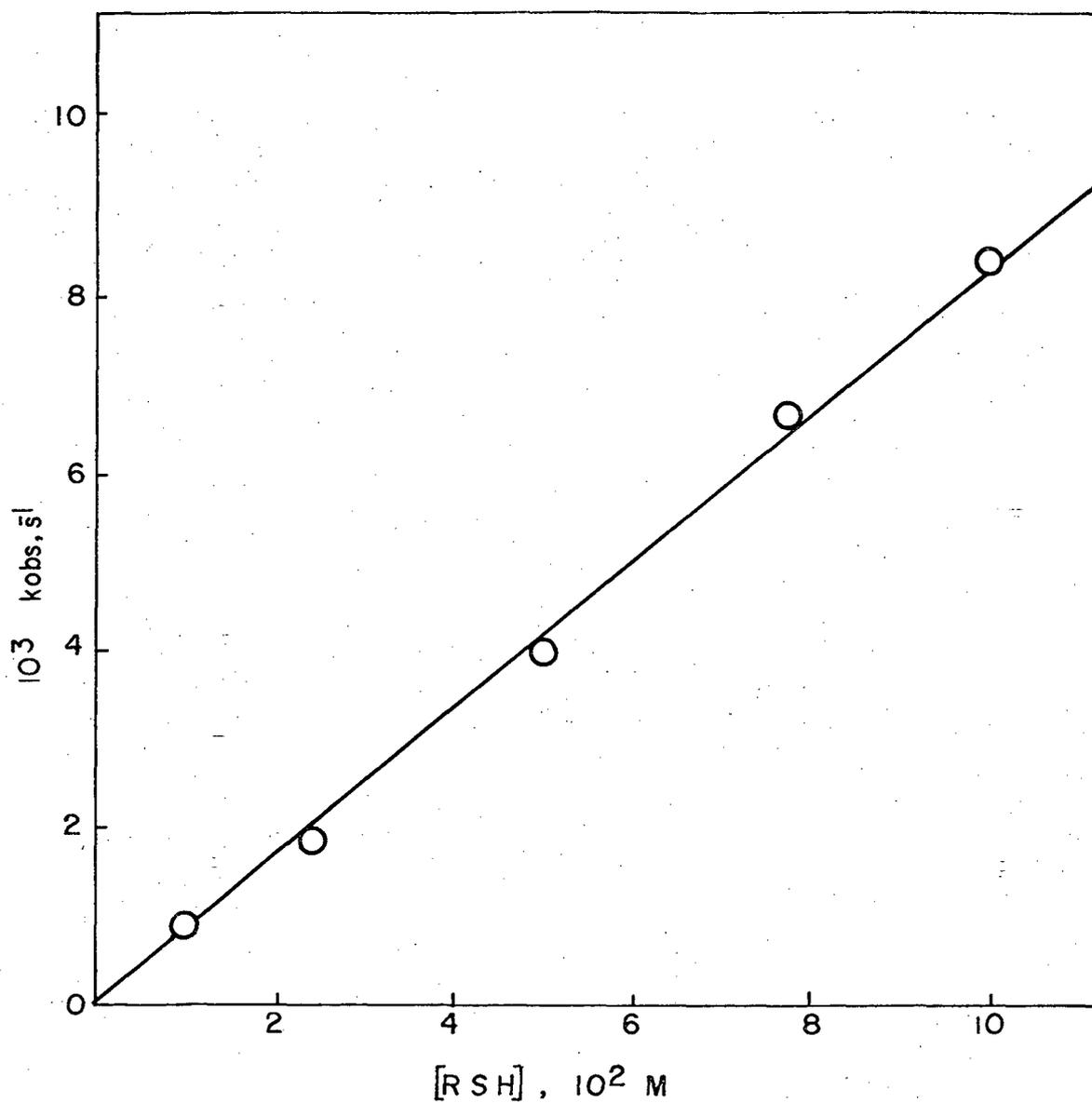


FIGURA 11 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem versus a concentração de tiouréia à 25°C, para a reação com o complexo $[Ni(III)(TH)(T)]^{2+}$.

TABELA V - Constantes de velocidade de segunda ordem para a oxidação da tiourêia, obtidas a partir das constantes de velocidade observadas.

$$k_{12} = 92,5 \pm 4,5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{13} = 36,4 \pm 1,4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{14} = 0,11 \pm 0,005 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

(O índice (1) refere-se ao redutor comum tiourêia e os índices (2), (3) e (4) aos oxidantes $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ e $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ respectivamente).

3.3 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A OXIDAÇÃO

DA TIOURÉIA ATRAVÉS DOS IONS COMPLEXOS $|\text{Fe(III)(phen)}_3|^{3+}$,
 $|\text{Fe(III)(bpy)}_3|^{3+}$ e $|\text{Ni(III)(TH)(T)}|^{2+}$.

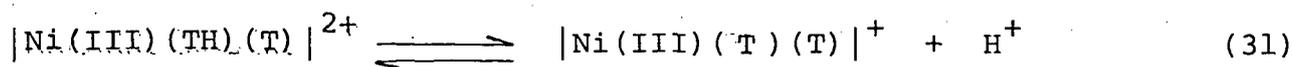
Os parâmetros de ativação, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger , foram obtidos a partir das constantes de velocidade específicas (k) determinadas em várias temperaturas na faixa de 15°C a 40°C. As tabelas de 6 a 8 e os gráficos de $\ln(k/T)$ versus $1/T$ (figuras 12 a 14), mostram uma dependência linear (correlação 0,99), em concordância com a equação de Eyring (equação 21).

Os valores dos parâmetros de ativação estão incluídos nas tabelas de 6 a 8.

3.4 - DEPENDÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO

Para os oxidantes $|\text{Fe(III)(phen)}_3|^{3+}$ e $|\text{Fe(III)(bpy)}_3|^{3+}$ a cinética de oxidação da tiouréia mostrou-se independente da $|\text{H}^+|$ em concentrações menores que 0,05 N (pH = 1,3) e 0,5 N (pH = 0,3) respectivamente⁴⁷. No entanto para concentrações maiores de H^+ ocorre uma diminuição da velocidade da reação conforme mostra a tabela IX.

Para a reação de oxidação da tiouréia através dos complexos de níquel (III) monoprotonado, $|\text{Ni(III)(TH)(T)}|^{2+}$ e de protonado $|\text{Ni(III)(T)}_2|^+$, a cinética mostrou uma dependência sensível da concentração de ácido na faixa de pH 1 a 9, conforme mostram os dados experimentais resumidos na tabela X. Esta diferença de reatividade das espécies de níquel (III) permitiram a determinação cinética da constante de equilíbrio ácido-base (equação 31), para o próton do grupamento oxima (pKa = 5,4) conforme mostra o gráfico da constante de velocidade específica versus o pH, (figura 15).



Este resultado está em excelente concordância com o valor obtido através de medidas espectrofométricas ($\text{pK}_a = 5,57$), conforme mostram os resultados obtidos (tabela XI e figura 16).

Na oxidação da tiouréia através do complexo de níquel (IV) ($|\text{Ni(IV)(T)}_2|^{2+}$), o qual existe apenas na forma deprotonada mesmo em soluções fortemente ácidas^{27,40,48}, foram obtidos resultados cinéticos idênticos com aqueles obtidos com o complexo de níquel (III)-monoprotonado ou seja em condições de $\text{pH} < 5,57$, demonstrando claramente ser o $|\text{Ni(III)(TH)(T)}|^{2+}$ a espécie reativa na etapa determinante da reação. Estes resultados aparecem resumidos na tabela XII e também estão plotados na figura (15) (Δ).

Em condições de pH acima de 5,57, a reação torna-se bifásica sendo a primeira etapa aproximadamente 500 vezes mais rápida, (k_{1^a} etapa = $0,42 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e k_{2^a} etapa = $0,8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

3.5 - DEPENDÊNCIA DA FORÇA IÔNICA

Variando-se a força iônica com diferentes sais na faixa de $I = 0,75$ a $2,20 \text{ M}$ e mantendo-se constante a concentração do ácido, constatou-se que não houve nenhuma influência na velocidade da reação, o que é esperado, pois o redutor (tiouréia) é uma molécula neutra. Os resultados para as reações de oxidação da tiouréia com os complexos $|\text{Fe(III)(phen)}_3|^{3+}$ (k_{12}) e $|\text{Fe(III)(bpy)}_3|^{3+}$ (k_{13}) estão resumidos na tabela XIII.

TABELA VI - Constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, em H_2SO_4 - 0,25 M, $I = 0,75$ M e $[\text{RSH}] = 6 \times 10^{-4}$ M.

$T^{\circ}\text{C}$	$k_{12}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
15	39,5
20	64,4
25	92,8
30	120,6
35	167,6

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

$$\Delta S_{12}^{\ddagger} = -5,66 \quad \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} = 14,82 \quad \text{kcal mol}^{-1}$$

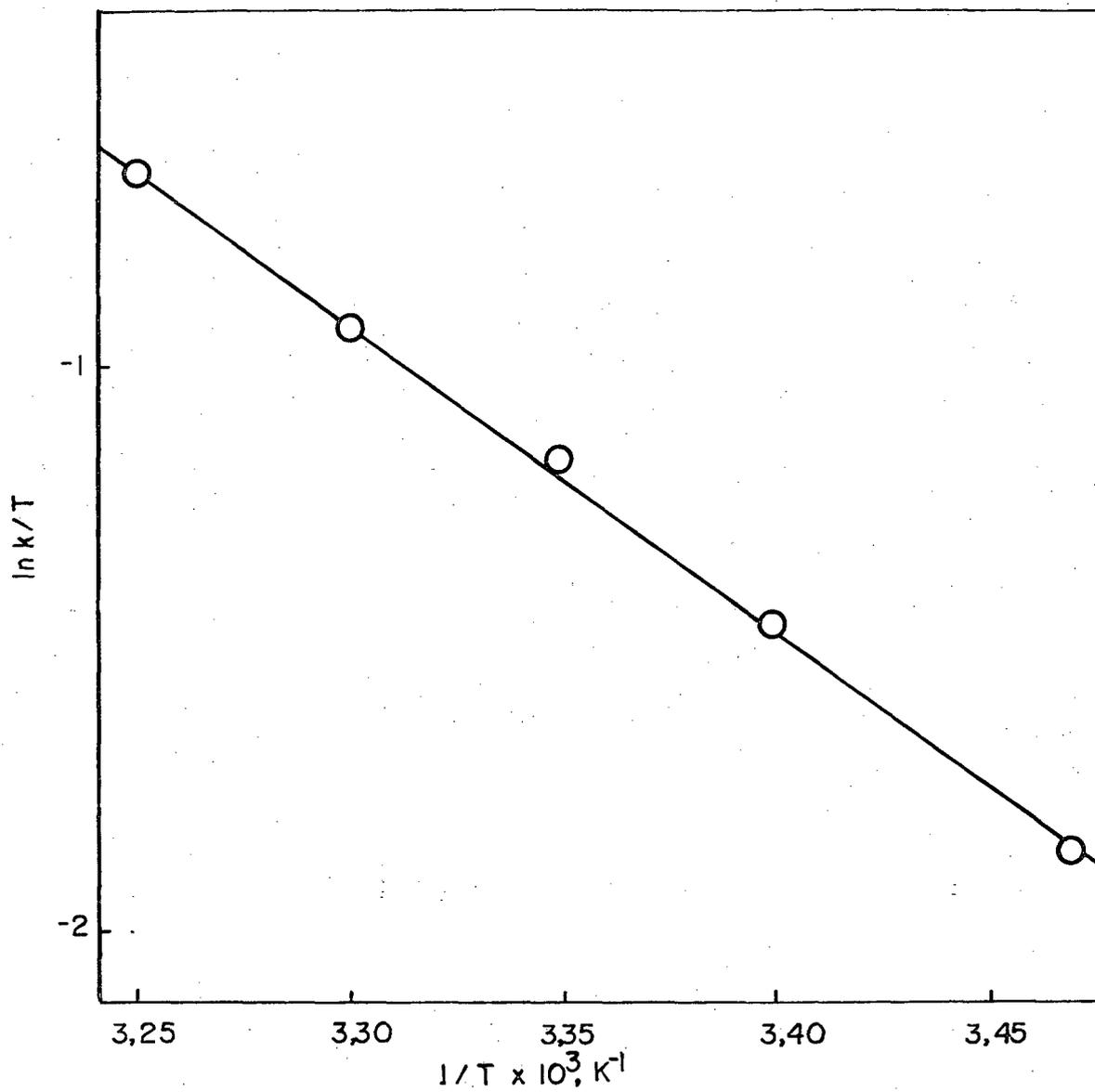


FIGURA 12 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da tiouréia pelo $[\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3]^{3+}$.

TABELA VII - Constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação da tiouréia pelo complexo de $[\text{Fe(III)bpy}]_3^{3+}$, em H_2SO_4 0,25 M, $I = 0,75$ M e $[\text{RSH}] = 6 \times 10^{-4}$ M.

$T^{\circ}\text{C}$	$k_{13}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
15	17,9
20	24,4
25	36,9
30	59,5
35	84,2

$$\Delta H_{13}^{\ddagger} = 15,04$$

$$\text{kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{13}^{\ddagger} = 0,9$$

$$\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{13}^{\ddagger} = 15,30$$

$$\text{kcal mol}^{-1}$$

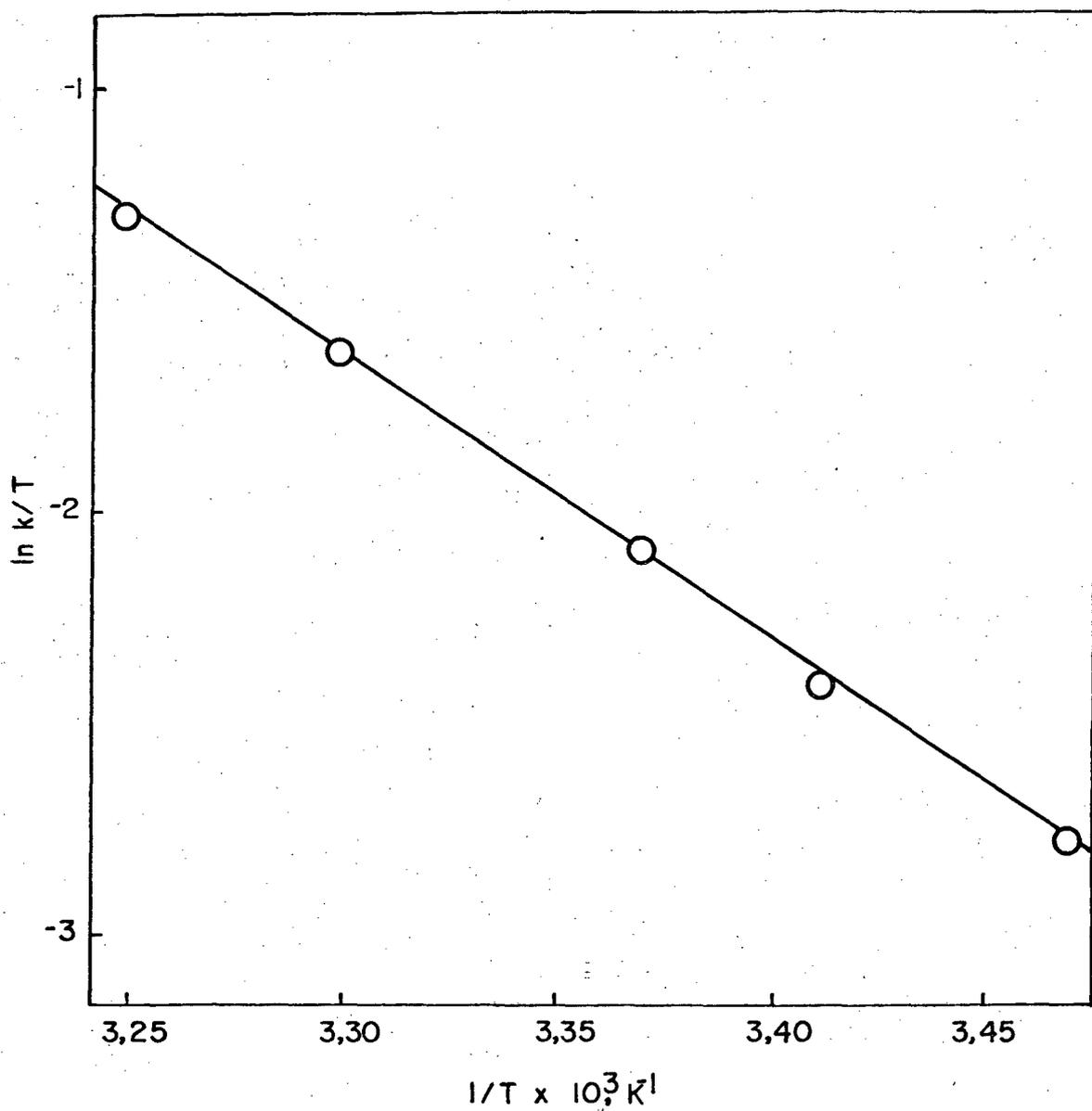


FIGURA 13 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da tiouréia pelo $[\text{Fe}(\text{III})\text{bpy}]_3^{3+}$.

TABELA VIII - Constantes de velocidade de segunda ordem em diferentes temperaturas e parâmetros termodinâmicos de ativação para a oxidação de tiouréia pelo complexo de $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$, em H_2SO_4 0,25 M, $I = 0,75$ M e $[\text{RSH}] 5 \times 10^{-2}$ M.

$T^{\circ}\text{C}$	$10^2 k_{14}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
20,9	8,6
25,0	12,0
27,2	14,4
29,8	17,6
35,3	26,8
40,2	39,2

$$\Delta H_{14}^{\ddagger} = 13,8 \quad \text{kcal mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{14}^{\ddagger} = -16,4 \quad \text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{14}^{\ddagger} = 18,7 \quad \text{kcal mol}^{-1}$$

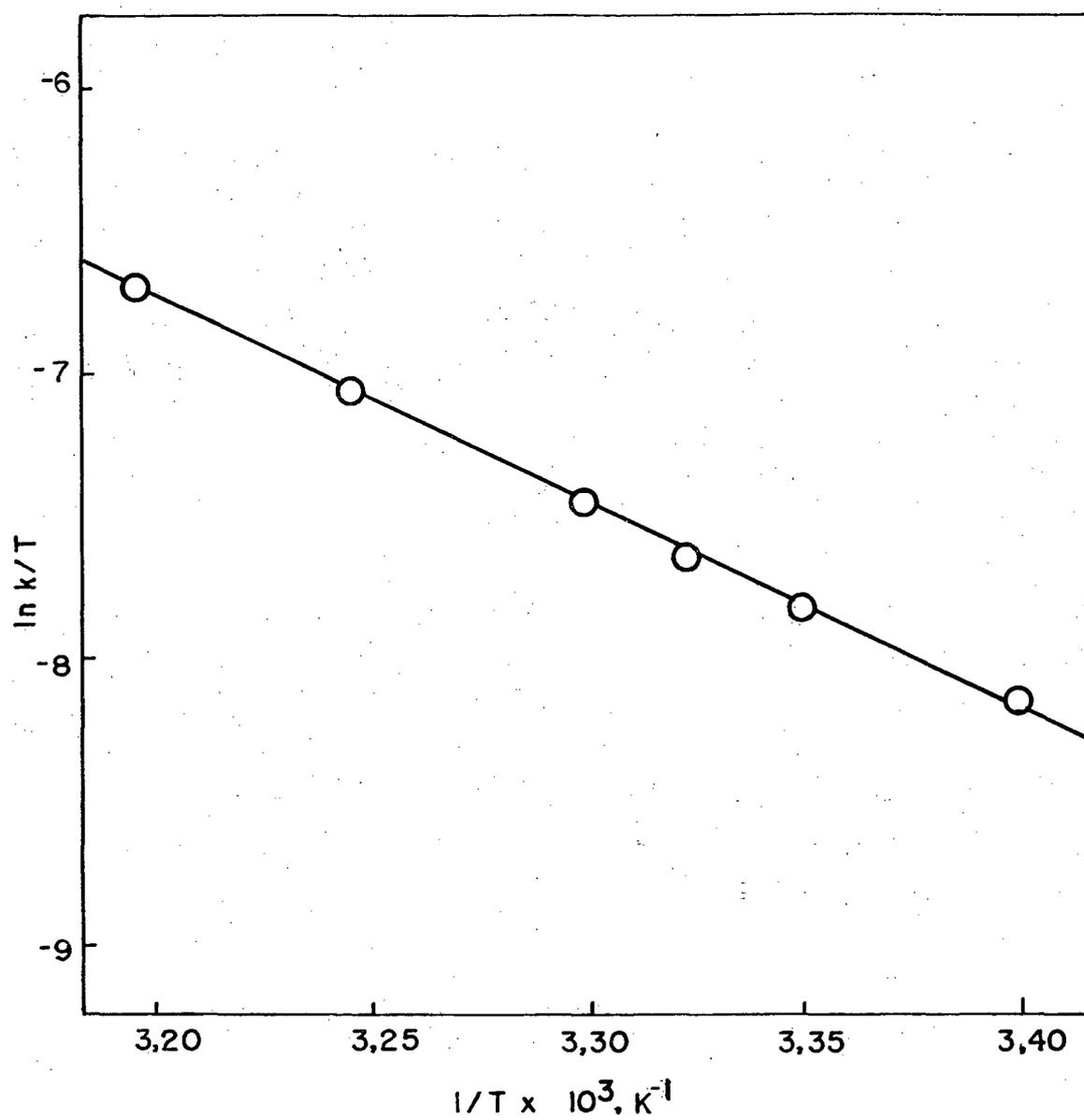


FIGURA 14 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função da temperatura, para a oxidação da tiouréia pelo $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$.

TABELA IX - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem com a concentração de ácido, para a oxidação da tiouréia através dos complexos de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$, a 25°C e $[\text{RSH}] 6 \times 10^{-4} \text{ M}$.

$10^1 \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{ N}$	pH	$k_{12}, \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{13}, \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
1,0	0,0	66,2	29,2
6,3	0,2	79,8	31,7
5,0	0,3	92,5	36,4
2,5	0,6	99,7	36,9
1,2	0,9	109,5	36,1
1,0	1,0	115,8	37,6
0,5	1,3	122,7	39,0
0,2	1,7	121,2	36,8
0,1	2,0	125,1	37,3
0,03	2,5	126,7	37,8
0,02	2,7	124,0	36,8
0,01	3,0	131,0	37,7

TABELA X - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem da concentração de ácido, para a oxidação da tiouréia através dos complexo de níquel (III), a 25°C, $|RSH| = 0,1M$, $I = 0,1 M$ ($NaClO_4$), tampão ácido acético/acetato de sódio ($2,5 \times 10^{-2} M$) e borax^a.

pH	$10^3 k, M^{-1}s^{-1}$
1,00	110,0
1,97	108,0
3,00	104,0
4,04	92,0
4,92	68,0
5,58	44,0
5,98	34,0
6,93	3,6
8,00 ^a	0,8
9,29 ^a	0,8

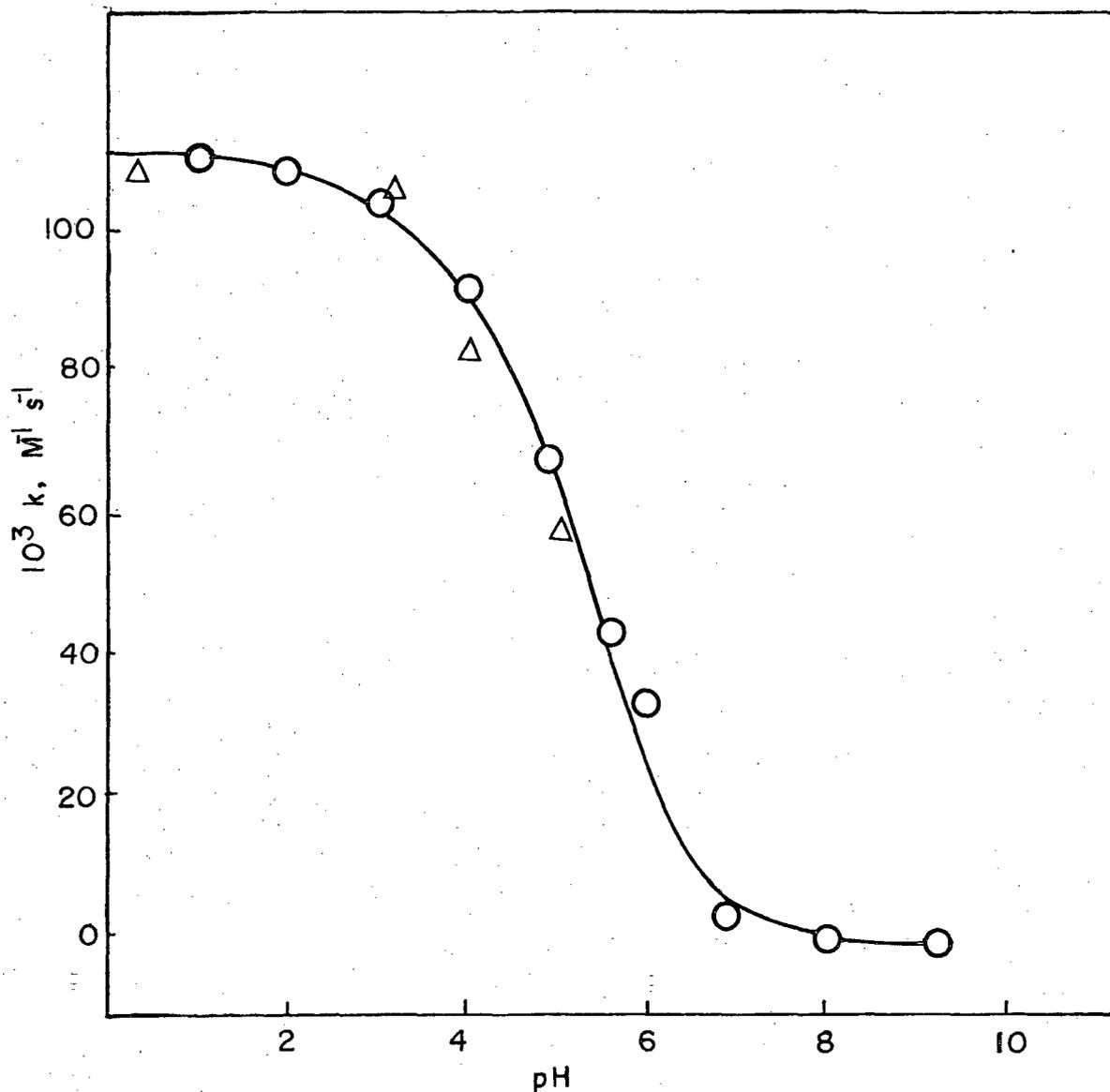


FIGURA 15 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem em função do pH à 25°C, para a oxidação da tiouréia através dos complexos de níquel:

○ - partindo-se de níquel (III)

Δ - partindo-se de níquel (IV)

TABELA XI - Absorbância do níquel(III) em diferentes pHs, I = 0,1M (NaClO₄), tampão ácido acético/acetato de sódio (2,5 x 10⁻² M), em pH = 0,99 somente HClO₄.

pH	Abs
0,99	0,219
3,70	0,223
4,08	0,237
4,52	0,255
5,03	0,317
5,62	0,402
5,97	0,449
6,75	0,540
6,90	0,540

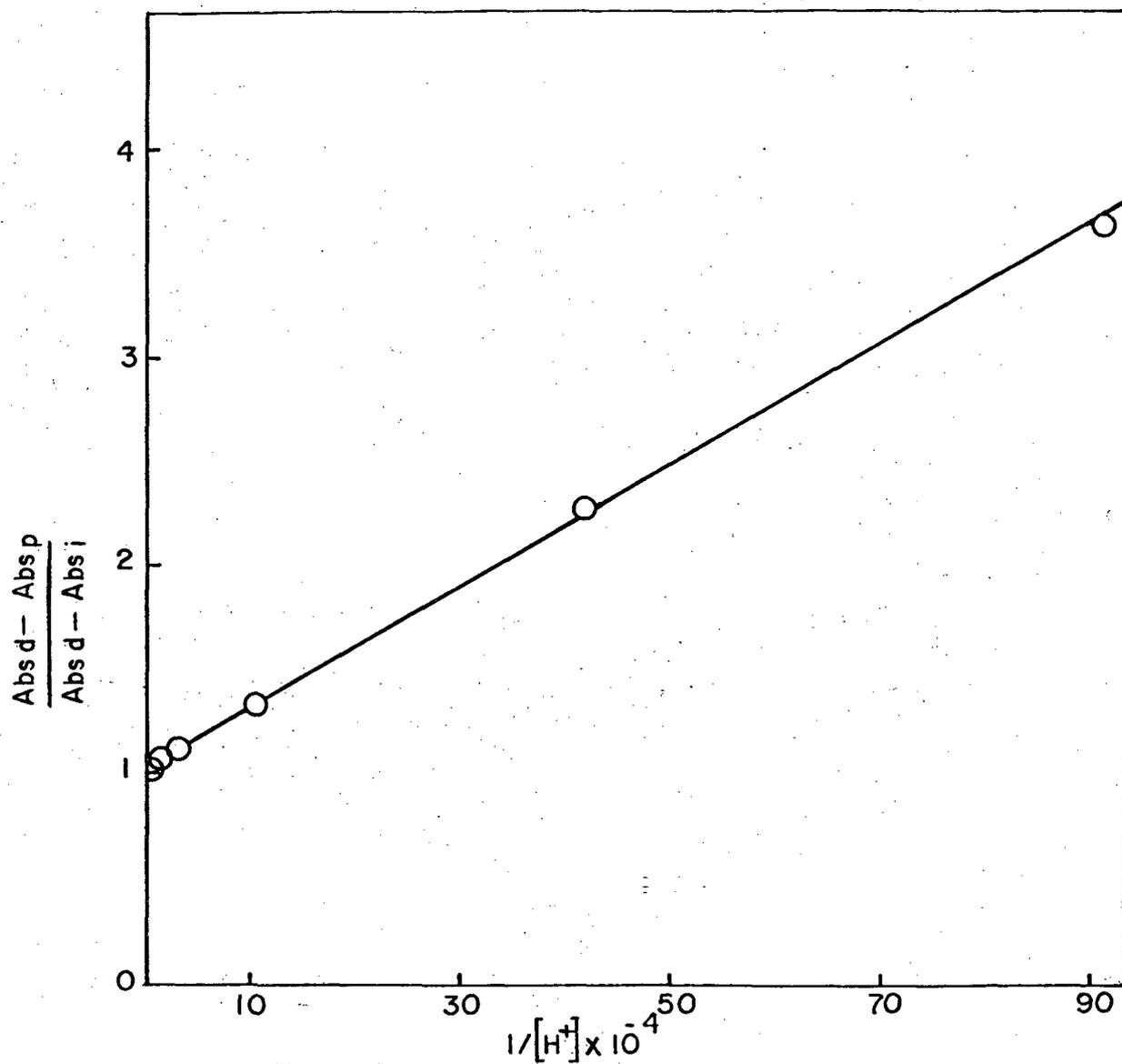


FIGURA 16 - Determinação espectrofotométrica da constante de equilíbrio para o $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$.

TABELA XII - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem com a concentração de ácido para a oxidação da tiouréia através do complexo de $[\text{Ni(IV)(T)}_2]^{2+}$, a 25°C , $I = 0,75 \text{ M}$ (Na_2SO_4), $|\text{RSH}| = 0,1 \text{ M}$, tampão ácido acético/acetato de sódio ($2,5 \times 10^{-2} \text{ M}$) em $\text{pH} = 0,3$ somente H_2SO_4 $0,25 \text{ M}$.

pH	$k \cdot 10^3, \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,30	108,0
2,00	108,0
3,12	105,0
4,02	82,0
5,03	58,0

TABELA XIII - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem com a força iônica para a oxidação da tiouréia através dos complexos $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ (k_{12}) e $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ (k_{13}), a 25°C , $[\text{RSH}] = 6 \times 10^{-4}$ M e H_2SO_4 0,25 M.

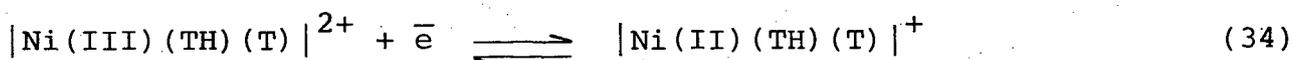
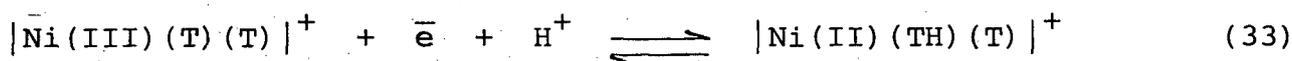
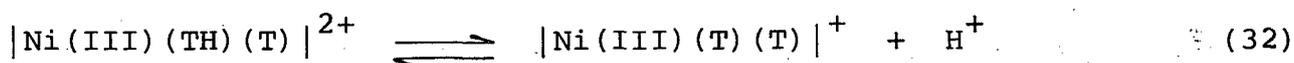
$[\text{Li}_2\text{SO}_4], \text{M}$	$[\text{Na}_2\text{SO}_4], \text{M}$	I, M	$k_{12}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{13}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,15		1,20	90,0	35,8
0,35		1,80	98,2	38,5
		0,75 ^a	92,5	36,4
	0,15	1,20	86,8	35,2
	0,35	1,80	91,7	35,0
	0,50	2,20	108,0	38,3

a) Sômente H_2SO_4 0,25 M

3.6 - CÁLCULO DO POTENCIAL REDOX DO NÍQUEL III/II MONOPROTONADO

Devido a rápida decomposição do complexo de $|\text{Ni(II)(TH)}_2|^{2+}$ em meio ácido ($0,16 \text{ s}^{-1}$), e a espécie monoprotionada existir apenas em pHs acima de 7,8, a determinação do seu potencial redox (equação 35) não é possível por medidas diretas de voltametria cíclica.

Contudo utilizando-se o pKa do níquel (III) monoprotonado (equação 32) determinado neste trabalho e potencial redox da equação 33 é possível estimar o potencial conforme feito anteriormente por Chakravorty e Colaboradores⁴⁰. Utilizando-se o esquema abaixo (equação 32, 33, 34),



podemos escrever que:

$$\log K_a = |(E_{298}^{\circ})_{33} - (E_{298}^{\circ})_{34}| / 0,059 \quad (35)$$

onde o índice após os parenteses indica o número da equação no texto.

Utilizando $\text{pK}_{a32} = 5,57$, $(E_{298}^{\circ})_{33} = 0,905 \text{ V}$ (versus NHE)⁴⁰ e substituindo na equação 35, obtemos o valor de $(E_{298}^{\circ})_{34} = 0,576 \text{ V}$ (versus NHE).

CAPÍTULO IV

4 - DISCUSSÃO

4.1 - Oxidação da Tiouréia com $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$

A mudança de absorção observada durante a reação entre $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ ($\lambda = 510 \text{ nm}$), $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ ($\lambda = 522 \text{ nm}$) e o redutor comum tiouréia mostra que os complexos de Fe(III) são completamente reduzidos para os correspondentes complexos de Fe(II).

A diferença de reatividade das duas espécies pode ser justificada utilizando-se a equação de Marcus aplicada para duas reações com o redutor comum tiouréia (equação 36).

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = \left(\frac{k_{22} K_{12}}{k_{33} K_{13}} \right)^{1/2} \quad (36)$$

As constantes k_{22} e k_{33} representam as constantes de velocidade de auto-troca do elétron para os pares de espécies $[\text{Fe(phen)}_3]^{3+/2+}$ - $k_{22} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $[\text{Fe(bpy)}_3]^{3+/2+}$ - $k_{33} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente^{49,50,51}. As constantes K_{12} e K_{13} representam a constante de equilíbrio para as reações cruzadas k_{12} e k_{13} as quais podem ser calculadas a partir dos potenciais redox $[\text{Fe(phen)}_3]^{3+/2+}$ - $E_{22}^{\circ} = 1,06 \text{ V}$ e $[\text{Fe(bpy)}_3]^{3+/2+} = 0,97 \text{ V}$ e a equação 37.

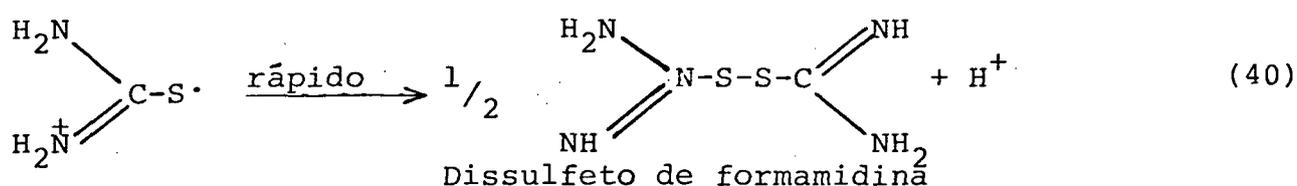
$$\log K = \log \left(\frac{K_{12}}{K_{13}} \right) = (E_{22}^{\circ} - E_{33}^{\circ}) / 0,059 \quad (37)$$

Desta forma a equação 36 pode ser transformada para 38.

$$\frac{k_{12}}{k_{13}} = (K_{23})^{1/2} \quad (38)$$

O valor de $k_{12}/k_{13} = 5,8$ calculado a partir da equação 38 esta em boa concordância com o valor obtido experimentalmente $k_{12}/k_{13} = 2,6$. Conforme mostram estes resultados, a diferença de reatividade dos dois íons complexos pode ser atribuída essencialmente as diferenças de potenciais dos dois reagentes. O desvio do valor encontrado experimentalmente em relação ao valor calculado é um indício de que as constantes de velocidade de auto-troca dessas espécies não são determinadas acuradamente, podendo ser assumidos valores na faixa de $10^7 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 3,23,26,49,50,52.

A concordância desses valores, o fato das reações serem independentes da concentração de H^+ ($\text{pKa RSH} = -1,51$) e a identificação dos produtos das reações representam fortes argumentos para o mecanismo de esfera externa no qual a formação do cation radical ($\text{RSH}^{\cdot+}$) é determinante (equação 39 e 40).



Na verdade o mecanismo proposto apresenta precedentes para as reações de tiouréia e tiocianato com $\text{Cu(II)(dmphen)}_2^{2+}$ ³⁵ (dmphen = 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina). Recentemente, Laranjeira e Oliveira ³ também propuseram um mecanismo semelhante para a redução dos íons complexos $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$ com cisteína utilizando inclusive o mesmo critério para avaliar a relação das constantes de velocidades calculadas com aquelas obtidas experimentalmente.

4.2 - Cálculo do Potencial Redox e Constante de Auto-Troca para RSH^+/RSH .

De acordo com a teoria de Marcus ⁵³ para reações de transferência de elétrons de esfera externa, a energia livre de ativação para a reação cruzada (ΔG_{12}^\ddagger) varia com a energia livre padrão (ΔG_{12}^0) na etapa determinante (ket), como mostram as equações 41 e 42).

$$\Delta G_{12}^\ddagger = W_{12} + \lambda_{12} (1 + \Delta G_{12}^0/\lambda_{12})^2/4 \quad (41)$$

$$\lambda_{12} = 2 (\Delta G_{11}^\ddagger - W_{11} + \Delta G_{22}^\ddagger - W_{22}) \quad (42)$$

Onde ΔG_{11}^\ddagger e ΔG_{22}^\ddagger são as energias livres de ativação para as reações de auto-troca, e W_{11} , W_{22} , representam os termos trabalho envolvidos na mesma reação; W_{12} é o trabalho necessário para aproximar os reagentes no complexo ativado. Os termos trabalho podem ser avaliados através da equação 17.

Conforme a teoria de Marcus ⁵³, o parâmetro λ_{12} é igual a $\lambda_0 + \lambda_i$, onde λ_0 é um termo relacionado com a reorganização do solvente (esfera externa) e λ_i é a energia relacionada com

as variações na esfera interna, tais como, comprimento e ângulos de ligação nas moléculas.

Como λ_i é muito pequeno (aproximadamente zero) como ocorre com o $|\text{Ru}(\text{bpy})_3|^{3+/2+}$ ⁵⁴, o mesmo também pode ser negligenciado para os complexos $|\text{Fe}(\text{phen})_3|^{3+/2+}$ e $|\text{Fe}(\text{bpy})_3|^{3+/2+}$.

Desta forma $\lambda_{12} = \lambda_0$, o qual pode ser representado pela equação 43.

$$\lambda_0 = \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{Ds} \right) (e)^2 \quad (43)$$

Onde r_1 e r_2 são os raios dos reagentes, r_{12} é a menor distância entre os centros dos íons reagentes no complexo ativado e considera-se como sendo aproximadamente $(r_1 + r_2)$, n é o índice de refração do meio, Ds é a constante dielétrica estática e (e) é a carga do elétron.

Utilizando-se a equação $4\pi r^3/3 = M/dN$, onde, d é a densidade, M a massa molecular e N é o número de Avogadro obteve-se $r_1 = 2,8 \times 10^{-8}$ cm para o raio da tiouréia; e utilizando-se $r_2 = 5,85 \times 10^{-8}$ cm para o $|\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3|^{3+}$ ⁵⁵, $r_3 = 5,0 \times 10^{-8}$ cm para o $|\text{Fe}(\text{III})(\text{bpy})_3|^{3+}$ obtido através de modelos moleculares, $n = 1,336$ ⁵⁶, $Ds = 78,5$ ⁵⁷, e $e = 4,802 \times 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{3/2}$, os valores de $\lambda_0 = \lambda_{12}$ assim obtidos foram 27,0 e 27,3 kcal mol⁻¹ respectivamente. Os termos W_{12} e W_{11} são zero devido a carga neutra da tiouréia, W_{22} é muito pequeno, aproximadamente 8×10^{-2} kcal mol⁻¹.

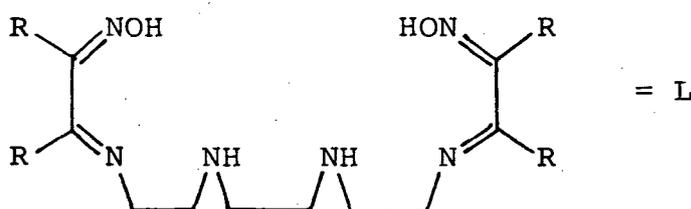
Utilizando-se $\lambda_0 = \lambda_{12}$, $\Delta G_{12}^\ddagger = 14,82$ kcal mol⁻¹ para $|\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3|^{3+}$ e $\lambda_0 = \lambda_{13}$, $\Delta G_{13}^\ddagger = 15,30$ kcal mol⁻¹ para o $|\text{Fe}(\text{III})(\text{bpy})_3|^{3+}$ na equação 41 obtém-se os valores de $\Delta G_{12}^0 = 13,01$ kcal mol⁻¹ e $\Delta G_{13}^0 = 13,57$ kcal mol⁻¹. A partir dos valores de ΔG^0 obtidos é possível estimar o potencial redox do cátion radical tiouréia RSH^+/RSH utilizando-se $\Delta G^0 = -nF(\Delta E^0)$, (equação 44).

Usando-se $E_{22}^O = 1,06 \text{ V}$, $E_{33}^O = 0,97 \text{ V}^{44}$, os valores dos potenciais padrão de redução de cátion radical foram estimados como sendo 1,62 e 1,56 V ($\bar{E}_{11}^O = 1,58 \text{ V}$) respectivamente.

Utilizando-se E_{22}^O , $k_{12} = 92,5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{22} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁵¹ para o $|\text{Fe(III)(phen)}_3|^{3+}$ e E_{33}^O , $k_{13} = 36,4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{33} = 3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁵¹ para o $|\text{Fe(III)bpy)}_3|^{3+}$, os respectivos potenciais calculados para o cátion radical (1,62 e 1,56 V) pode-se estimar a constante de velocidade de auto-troca para a tiouréia (k_{11}), a partir da equação de Marcus ¹⁵, obtendo-se $k_{11} = 3,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ com o $|\text{Fe(III)(phen)}_3|^{3+}$ e $2,9 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ com o $|\text{Fe(III)(bpy)}_3|^{3+}$, cujo valor médio é $\bar{k}_{11} = 3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, o qual concorda com os resultados obtidos para as constantes de velocidade de auto-troca de uma série de reações entre radicais orgânicos ⁵⁸.

4.3 - Oxidação da tiouréia com $|\text{Ni(III)(TH)(T)}|^{2+}$ e $|\text{Ni(III)(T)}_2|^{+}$

A constante de equilíbrio ácido-base ($\text{pK}_{a1} = 5,57$) para a espécie $|\text{Ni(III)(TH)(T)}|^{2+}$ obtida por dois métodos independentes é comparável ao valor obtido cineticamente para o correspondente complexo $|\text{Ni(III)(LH)}|^{2+}$ com o ligante L-hexadentado, estruturalmente similar ($\text{pK}_{a1} = 4,05$) ⁴³.



De acordo com o que foi postulado por Mcauley ⁵⁰ através de estudos preliminares de raio-x, este pK_a corresponde à protonação do pri

meio grupo oximato no complexo $[\text{Ni(III)(LH)}]^{2+}$.

A protonação do segundo grupo oximato apenas é possível em condições fortemente ácidas - $\text{pK}_{a2} < 0$ ^{50,59}. Um comportamento similar também ocorre com o complexo de níquel (III) aqui utilizado $\text{pK}_{a2} \approx -0,8$. Na verdade, os parâmetros cristalográficos obtidos para os complexos Ni(IV) e Ni(II) vem a reforçar a similaridade de estruturas destes compostos com os dois ligantes, demonstrando que a geometria das moléculas, bem como os comprimentos e ângulos de ligação são aproximadamente os mesmos^{42,52}.

Conforme pode ser observado na figura XII a protonação do íon complexo $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ resulta num aumento substancial da velocidade de oxidação da tiouréia. Um comportamento semelhante pôde ser observado por Lappin e Laranjeira⁴³ estudando as reações de oxidação de $[\text{Co(II)(phen)}_3]^{2+}$ através dos íons $[\text{Ni(III)(L)}]^+$ e $[\text{Ni(III)(LH)}]^{2+}$.

Utilizando os potenciais redox para as espécies monoprotonada $[\text{Ni(TH)(T)}]^{2+/+} - E_{14}^{\text{O}} = 0,576 \text{ V}$ e deprotonada $[\text{Ni(T)}_2]^{+/0} - E_{15}^{\text{O}} = 0,315 \text{ V}$ ⁴⁰ pode-se fazer uma avaliação da diferença de reatividade das duas espécies com o auxílio da equação 38 ($k_{14}/k_{15} = (K_{45})^{1/2}$). O valor de $k_{14}/k_{15} = 162$ assim obtido, está em excelente concordância com o valor obtido experimentalmente a partir dos dados cinéticos $k_{14}/k_{15} = 138$ sugerindo que as constantes de velocidade de auto-troca de elétron para $[\text{Ni(T)}_2]^{+/0}$ e $[\text{Ni(TH)(T)}]^{2+/+}$ são idênticas. Tendo em vista o que foi discutido anteriormente (a similaridade das estruturas dos complexos de níquel com os ligantes tridentado e hexadentado) e o fato das constantes de velocidades de auto-troca corrigidas (efeitos eletrostáticos) do elétron para $[\text{Ni(III)(L)}]^{+/0}$ e $[\text{Ni(III)(LH)}]^{2+/+}$ serem idênticas ($k = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁵⁹ vem a reforçar os resultados encontrados neste trabalho: Dessa forma $k_{44} [\text{Ni(TH)(T)}]^{2+/+} = k_{55} [\text{Ni(T)}_2]^{+/0} = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e a diferença de reatividade com a tiouréia pode ser atribuída exclusi

vamente à diferença de potenciais das duas espécies reativas. Haja visto que estes complexos de níquel (III) são relativamente inertes nessas condições experimentais e que os resultados obtidos são compatíveis com aqueles previstos pela teoria de Marcus, é sugerido que também neste caso o mecanismo mais provável é o de esfera externa (equações 39 e 40) sendo a formação do cátion radical (RSH^\dagger) a etapa determinante da reação.

De forma idêntica à realizada para $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$ e $[\text{Fe(III)bpy)}_3]^{3+}$ é possível se fazer uma avaliação do potencial redox para $\text{RSH}^\dagger/\text{RSH}$. Utilizando-se as equações 41, 43 e 44 e $\Delta G_{14}^\ddagger = 18,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta G_{15}^\ddagger = 21,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, $r_1 = 2,8 \text{ \AA}$, $r_4 = r_5 = 5,52 \text{ \AA}$ ⁵² se obtém um valor médio para o potencial redox - $E^0 = 1,30\text{V}$, em relativa boa concordância com o valor de $\bar{E}_{11}^0 = 1,58 \text{ V}$ obtido usando-se os complexos de $[\text{Fe(III)(L)}_3]^{3+}$.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

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

1 - A oxidação da tiouréia pelos complexos de $[\text{Fe(III)(phen)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(III)(bpy)}_3]^{3+}$, $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ e $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ procede em duas etapas. Na primeira etapa, a oxidação da tiouréia (RSH), ocorre a transferência do elétron (etapa determinante), com a formação de um cátion radical (RSH^+). A segunda etapa é a dimerização do cátion radical RSH^+ (rápida).

2 - A tiouréia na faixa de pH = 1-9 não se coordena na esfera de coordenação do íon metálico.

3 - Os complexos de níquel(III) monoprotonado e de protonado apresentam sensível dependência da $[\text{H}^+]$, com o primeiro pKa em 5,57.

4 - Utilizando-se o modelo de Marcus estimou-se o potencial redox (1,58 V) e a constante de velocidade de auto-troca do elétron ($3 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para o par RSH^+/RSH .

5 - A concordância entre as razões das velocidades obtidas experimentalmente e através da equação de Marcus, conduz para a hipótese de que as constantes de velocidade de auto-troca do elétron dos complexos $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ e $[\text{Ni(III)(T)}_2]^+$ são semelhantes e assumem o valor de $10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 43,59.

6 - Os valores positivos e elevados de ΔG^\ddagger bem como o potencial redox estimado para o par RSH^+/RSH (1,58 V) indicam que as reações são endergônicas, ou seja termodinamicamente desfavorecidas ($K_{-1} \gg K_1$).

7 - Os resultados cinéticos idênticos obtidos na oxidação da tiouréia pelos complexos de $[\text{Ni(III)(TH)(T)}]^{2+}$ e

$[\text{Ni}(\text{IV})(\text{T})_2]^+$, demonstram claramente ser o níquel(III) a espécie reativa na etapa determinante da reação.

8 - O provável mecanismo de transferência de elétrons para os sistemas estudados é de esfera externa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARCUS, R. A. Ann. Rev. Phys. Chem., 15: 155, 1964.
2. RORABAKER, D. B. & ENDICOTT, J. F. Mecanistic aspects of inorganic reactions. Washington, American Chemical Society, 1982, p. 105-23.
3. OLIVEIRA, N. S. W. Tese (M.Sc). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1985.
4. MARCUS, R. A. J. Chem. Phys., 24: 966. 1956; 43: 679, 1965.
5. KIMURA, M.; YAMABE, S. & MINATO, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 54: 1699, 1981.
6. BROWN, G. M., KRENTZIEN, H. J., TAUBE, H. Inorg. Chem., 18 : 3375, 1979.
7. LITTLER, J. S. Essays on free-radical chemistry special publications n° 24. London, The Chemical Society Burlington Houn, 1970, p. 383.
8. WILKINS, R. G. The study of kinetics and mecanism of reactions of transition metal complexes. Boston, Allyn and Bacon, 1974.
9. BALZANI, V. et alii. Top. Curr. Chem., 75(1): 14-21, 1978.
10. HUCK, H. & WIEGHARDT, K. Inorg. Chem., 19: 3688, 1980.
11. HAIM, A., MIRALLES, A. J. & ARMSTRONG, R. E. J. Amer. Chem. Soc., 99: 5, 1416, 1977.
12. TAUBE, H.; MEYERS, H. & RICH, R. L. J. Amer. Chem. Soc., 75, 4118, 1953.
13. TAUBE, H. & KING, E. J. Amer. Chem. Soc., 76: 4053, 1954.
14. NEVES, ADEMIR; HERMANN, WILLY & WIEGHARDT, KARL. J. Amer. Chem. Soc., 23. 3435, 1984.

15. MARCUS, R. A. Tunneling in biological systems. New York, Academic Press, 1979. p. 109-27.
16. SUTIN, N. Ann. Rev. Phys. Chem., 17: 119, 1966.
17. SUTIN, N. Tunneling in biological systems. New York, Academic Press, 1979. p. 201-27.
18. DEVAULT, D. C. Quantum mechanical tunnelling in biological systems. Illinois, Cambridge University Press, 1981.
19. MARCUS, R. A. J. Chem. Phys., 24: 966, 1956.
20. SUTIN, N. Ann. Rev. Nucl. Sci., 12: 285, 1962.
21. TOMA, H. Química Nova, 7: 305, 1984.
22. HUHEEY, J. E. Química inorgânica. princípios de estrutura y reatividade. México, Harla, 1981.
23. MENTASTI, E. & PELIZZETTI, E. Int. Chem. Kin., 9: 215, 1977.
24. HENRY, P. Can. J. Chem., 55: 2900, 1977.
25. KIMURA, M., YAMABE, S. & MINATO, T. Bull. Chem. Soc. Jpn., 54: 1699, 1981.
26. PELIZZETTI, E. & MENTASTI, E. Z. Phys. Chem., 105: 21, 1977.
27. CHAKRAVORTY, A. et alii. J. Indian Chem. Soc., 54: 219, 1977.
28. DRAGO, R. S. & BAUCOM, E. I. J. Amer. Chem. Soc., 93: 6469, 1971.
29. TAYLOR, T. W. J. & BAKER, W. The organic chemistry of nitrogen. Oxford, Clarendon Press, 1949. p. 290-2.
30. ZAIDI, S. A. A. & SIDDIQI, Z. A. J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1806, 1975.
31. TISSIER, C. & TISSIER, M. Bull. Soc. Chim. Fr., 5: 2109, 1972.

32. MARTEL, A. E. & SMITH, R. M. Critical stability constants.
New York, Plenum Press, 1977.
33. GUTTERMAN, D. & GRAY, H. B. Inorg. Chem., 11: 1727, 1972.
34. BATISTA, A. A. Tese (D. Sc.). Instituto de Química, USP, São Paulo, 1982.
35. DAVIES, G.; HIGGINS, R. & LOOSE, D. J. Inorg. Chem., 15, 694, 1976.
36. MCAULEY, A. & GOMWALK, U. D. J. Chem. Soc. A, 977, 1969.
37. GOMWALK, U. D. & MCAULEY, A. J. Chem. Soc. A, 2948, 1968.
38. SOLOMONS, T. W. & GRAHAN. Organic chemistry, 3^o ed., New York, J. Wiley, 1984. p. 705.
39. ABLOV, A. V.; BELICHUK, N. I. & KAFTANAT, V. N. Russ. J. Inor. Chem., 17: 392, 1972.
40. SINGH, A. et alii. Inorg. Chem., 16: 2597, 1977.
41. MOHANTY, J. G.; SINGH, R. P. & CHAKRAVORTY, A. Inor. Chem., 14: 2178, 1975.
42. KORVENRANTA, J.; SAARINEN, H. & NÄSÄKKÄLÄ, M. Inorg. Chem., 21: 4296, 1982.
43. LAPPIN, A. G. & LARANJEIRA, MAURO C. M. J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 1861, 1982.
44. SUTIN, N. & FORD-SMITH, H. J. Amer. Chem. Soc., 83: 1830, 1961.
45. BRANDT, W. W. & GULLSTROM, D. K. J. Amer. Chem. Soc., 74: 3532, 1952.
46. PRIESLER, P. W. & BERGER, L. J. Amer. Chem. Soc., 69, 322, 1947.
47. SCHILT, A. A. Anal. Chem., 35: 1599, 1963.
48. MOHANTY, J. G. & CHAKRAVORTY, A. Inorg. Chem., 15: 2912, 1976.
49. RUFF, I. & ZIMANYL, M. Elet. ACTA, 18: 515, 1973.

50. MACARTNEY, D. H. & MCAULEY, A. Can. J. Chem., 61: 103, 1983.
51. LARSEN, D. W. & WAHL, A. C. J. Chem. Phys., 43: 3765, 1965.
52. SAARINEN, H. & KORVENRANTA, J. ACTA Chem. Scand., A34: 443 ,
1980.
53. MARCUS, R. A. J. Phys. Chem., 72: 891, 1968.
54. SUTIN, N. & BROW, G. M. J. Amer. Chem. Soc., 101: 883, 1979.
55. BAKER, J.; ENGELHARDT, L. M.; FIGGIS, B. N. & WITC, A.H.
J. Chem. Soc. Dalton, 530, 1974.
56. CRC Handbook of chemistry and physics. 64^a ed., Boca Raton ,
Florida, CRC, 1983/84.
57. ABERLOF, G. J. Amer. Chem. Soc., 54: 4126, 1932.
58. MEISEL, D. Chem. Phys. Lett., 34: 263, 1975.
59. LAPPIN, A. G.; MARTONE, D. P. & OSVATH, P. Inorg. Chem., 24:
4189, 1985.