

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SANTA CATARINA**

*Curso de Pós-Graduação em Físico-Química  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.*

**REAÇÕES COM TRANSFERÊNCIA DE  
ELÉTRONS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
ELETROQUÍMICA DE COMPLEXOS DE  
NÍQUEL(II) E FERRO(II)  
PIRIDIL-IMINO-OXIMA**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.**

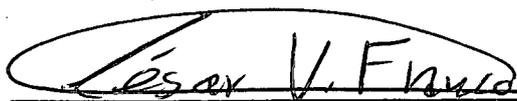
**Noel Massinhan Levy**

**FLORIANÓPOLIS  
Fevereiro de 1988**

REAÇÕES COM TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E ELETROQUÍMICA DE COMPLEXOS DE NÍQUEL  
(II) E FERRO (II) PIRIDIL - IMINO - OXIMA.

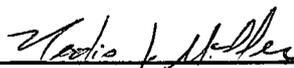
NOEL MASSINHAN LEUY

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



PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO.

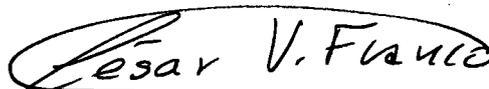
Orientador.



PROF. DR. NÉLIO JOSÉ MÜLLER.

Coordenador.

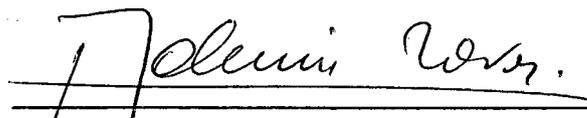
Banca Examinadora:



PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO.



PROF. DR. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA



PROF. DR. ADEMIR NEVES.

**À MIRNA, esposa, companheira e  
amiga e às minhas filhas NOELLE  
e EMANUELLE, queridas e lindas.**

*"A Essência Divina nos infunde no estudo e na ciência, iluminando e mostrando-nos o caminho das conclusões que nos conduzem a verdade e a luz".*

## AGRADECIMENTOS

- Aos Professores Ademir Neves, numa primeira etapa e César Vitorio Franco, que demonstraram, mais que a orientação competente e formal, uma grande amizade, possibilitando a concretização deste trabalho com alto grau de satisfação e realização;
- Ao Prof. Faruk José Nome, pela sua incansável prestesa e dedicação nos momentos de decisão, bem como pela sua participação na banca examinadora;
- Aos Professores Eduardo Stadler, Mauro C. M. Laranjeira, Wilson Erbs, Bruno Spoganicz, pelo apoio e colaboração prestados e pela amizade confiada;
- Aos Professores Maria Nazaré de M. Sanches, Alfredo T. Pires, pelo apoio técnico e amizade;
- Aos colegas e amigos de curso e em especial do Laboratório Q-6, pelo companheirismo, solidariedade e amizade, que em suas companhias nos elevamos, obtendo força de prosseguir e de vencer;
- Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação, Departamento de Química e Bibliotecárias, sempre prestativos e alegres;
- A Universidade Federal de Santa Catarina, tão acolhedora;
- A Universidade Estadual de Maringá, pelo apoio prestado através do Plano de Capacitação Docente da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação;
- Aos amigos do Departamento de Química da UEM, pelo incentivo e apoio recebidos;
- Ao PICD/CAPES pela bolsa de estudos;
- Aos meus Sogro e Sogra, irmãos e cunhados, os quais direta ou indiretamente incentivaram ou colaboraram para possibilitar a conclusão desta dissertação;
- Aos meus pais, razão de minha existência....

**O MEU MUITO OBRIGADO!!**

## ABREVIACÕES

<b>dipic</b>	- Dipicolinato.
<b>ox</b>	- Oxalato.
<b>EDTA</b>	- Ac. Etilenodiaminotetracético.
<b>Hppk</b>	- 2-Acetilpiridina oxima.
<b>O-phen</b>	- Orto-fenantrolina.
<b>(E9I ane H<sub>3</sub>)</b>	- 1,4,7-Triazaciclononano.
<b>Dapd</b>	- 2,6-diacetilpiridina dioxima.
<b>H<sub>2</sub>L, H<sub>2</sub>RR'L</b>	- 3,14-dimetil-4,7,10,13-tetrazahexadeca-3,13-dieno- 2,15-diona dioxima.
<b>HT</b>	- N-β-aminoetilisonitroso quetimina.
<b>HY</b>	- 3-metil-4,7,10,13,16-pentaazaoctadodeca-3-eno-2-ona monoxima.
<b>DPMH</b>	- 2-Oximino-3-metil-4-aza-5-α-piridil-Δ <sup>3</sup> -penteno.
<b>DPEH</b>	- 2-Oximino-3-metil-4-aza-6-α-piridil-Δ <sup>3</sup> -hexeno.
<b>Ox</b>	- Oxidante.
<b>Red</b>	- Redutor.
<b>pr</b>	- Prdton.
<b>e<sup>-</sup> ou e<sup>-</sup></b>	- Elétron.
<b>NHE</b>	- Eletrodo Normal de Hidrognio.
<b>V</b>	- Volt.
<b>vs</b>	- Versus
<b>IR</b>	- Infra-Vermelho.
<b>UV-VIS</b>	- Ultra violeta - visível.
<b>K</b>	- Kelvin.
<b>°C</b>	- Grau Celcius.
<b>s</b>	- Segundo.
<b>nm</b>	- Nanmetro.
<b>µA</b>	- Micro Ampére.
<b>L</b>	- Litro.
<b>M</b>	- Mol.L <sup>-1</sup> .
<b>TC</b>	- Transferência de Carga (Banda).
<b>e</b>	- Eletroquímico.
<b>p</b>	- Potenciométrico.

**CAPITULO I****1. INTRODUÇÃO.**

1.1 - OBJETIVOS.....	01
1.2 - SISTEMAS MODELOS EM BIOINORGANICA.....	06
1.3 - ESPÉCTROSCOPIA.....	09
1.4 - QUIMICA DE COORDENAÇÃO.....	12
1.4.1 - <i>Transições Eletrônicas d-d</i> .....	15
1.4.2 - <i>Bandas de Transferências de Carga (TC.)</i> .....	19
1.5 - POTENCIOMETRIA.....	22
1.6 - VOLTAMETRIA CICLICA.....	26
1.6.1 - <i>Determinação de parâmetros eletroquímicos em meio prático</i> .....	35
1.6.2 - <i>Voltamogramas cíclico teórico</i> .....	36
1.6.3 - <i>Determinação teórica de parâmetros eletroquímicos</i> .....	38
1.7 - QUIMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO PIRIDIL-IMINO-OXIMA.....	40
1.8 - QUIMICA DOS COMPLEXOS DE NIQUEL PIRIDIL-IMINO-OXIMA.....	46

**CAPITULO II****2. PARTE EXPERIMENTAL.**

2.1 - INSTRUMENTAL.....	53
2.1.1 - <i>Medidas espectroscópicas</i> .....	53
2.1.2 - <i>Medidas potenciométricas</i> .....	53
2.1.3 - <i>Medidas eletroquímicas</i> .....	54
2.1.4 - <i>Outras medidas</i> .....	54
2.1.5 - <i>Tratamento de dados</i> .....	54
2.2 - MATERIAIS.....	56

2.3 - MÉTODOS.....	57
2.3.1 - <i>Tampões</i> .....	57
2.3.2 - <i>Potenciometria</i> .....	57
2.3.3 - <i>Voltametria cíclica</i> .....	59
2.3.4 - <i>Montagem de Voltamograma tetrado</i>	61
2.4 - SÍNTESE.....	62
2.4.1 - <i>Ligante DPMH</i> .....	62
2.4.2 - <i>Ligante BPEH</i> .....	62
2.4.3 - <i>Complexo <math>[Ni^{II}(DPNH)_2]^{2+}</math></i> .....	63
2.4.4 - <i>Complexo <math>[Ni^{IV}(DPN)_2]^{2+}</math></i> .....	63
2.4.5 - <i>Complexo <math>[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}</math></i> .....	64
2.4.6 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPNH)_2]^{2+}</math></i> .....	64
2.4.7 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPNNO)_2]^{2+}</math></i> .....	64
2.4.8 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPEH)_2]^{2+}</math></i> .....	66
2.5 - CARACTERIZAÇÃO.....	67
2.5.1 - <i>Complexo <math>[Ni^{II}(DPNH)_2]^{2+}</math></i> .....	67
2.5.2 - <i>Complexo <math>[Ni^{IV}(DPN)_2]^{2+}</math></i> .....	72
2.5.3 - <i>Complexo <math>[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}</math></i> .....	74
2.5.4 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPNH)_2]^{2+}</math></i> .....	76
2.5.5 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPNNO)_2]^{2+}</math></i> .....	77
2.5.6 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+</math></i> .....	81

## **CAPÍTULO III**

### **3. RESULTADOS.**

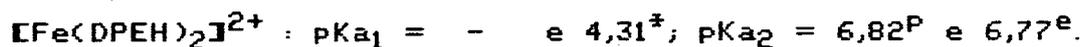
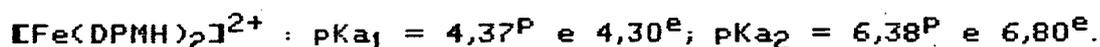
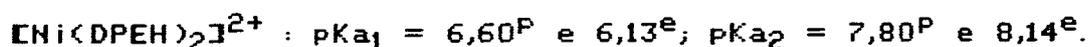
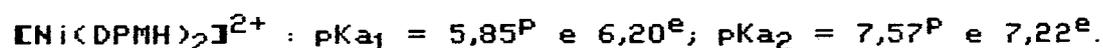
3.1 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.....	89
3.1.1 - <i>Complexo <math>[Ni^{II}(DPNH)_2]^{2+}</math></i> .....	89
3.1.2 - <i>Complexo <math>[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}</math></i> .....	91
3.1.3 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPNH)_2]^{2+}</math></i> .....	93
3.1.4 - <i>Complexo <math>[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+</math></i> .....	95

<b>3.2 - VOLTANETRIA CICLICA</b> .....	97
3.2.1 - $E_{1/2}$ vs. pH e $E^{0,298}$ .....	97
I - $[Ni^{II}(DPNH)_2]^{2+}$ .....	99
II - $[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ .....	109
III - $[Fe^{II}(DPNH)_2]^{2+}$ .....	119
IV - $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^{2+}$ .....	127
3.2.2 - Determinação dos pKa's pelo processo eletroquímico .....	138
3.2.3 - Separação das contribuições das transferências de prótons e elétrons no $E^{0,298}$ e cálculo de $\Delta G^{0,298}$ ...	142
<b>3.3 - TESTE DE DIMERIZAÇÃO.</b> .....	143
 <b><u>CAPITULO IV.</u></b>	
<b>4. DISCUSSAO.</b>	
4.1 - COMPLEXOS DE NIQUEL: $[Ni^{II}(DPNH)_2]^{2+}$ e $[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ .....	149
4.2 - COMPLEXO $[Ni^{IV}(DPN)_2]^{2+}$ .....	161
4.3 - COMPLEXOS DE FERRO: $[Fe^{II}(DPNH)_2]^{2+}$ e $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+$ .....	162
4.4 - COMPLEXO $[Fe^{II}(DPNNO)_2]^{2+}$ .....	171
4.5 - CONSIDERAÇÕES GERAIS. ....	174
 <b><u>CAPITULO V.</u></b>	
<b>5. CONCLUSAO.</b> .....	175
 <b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	181

## RESUMO

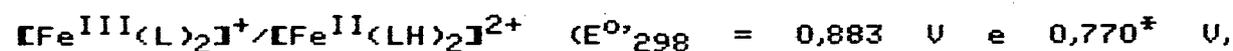
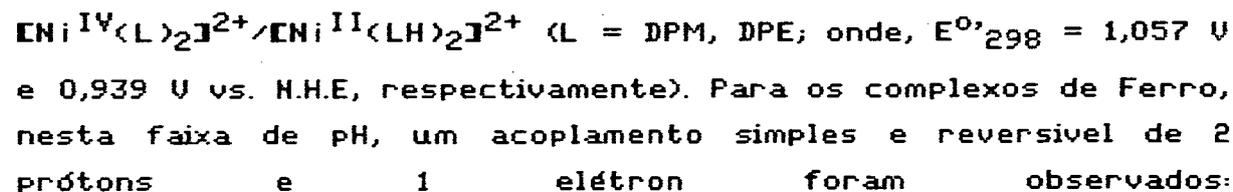
Os ligantes: **DPMH** - Diacetilmonoxima Piridil Metilimina e **DPEH** - Diacetilmonoxima Piridil Etilimina, foram sintetizados em meio de éter Diisopropílico e caracterizados com dados da literatura. Os complexos de Níquel foram isolados em meio alcohólico a partir de uma mistura de 1:2 de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$  e ligante, respectivamente. Os complexos de Ferro foram preparados analogamente, porém em meio aquoso. Ambos foram caracterizados através de Análise Elementar, Espectroscopia de IV, Ultra-Violeta e Visível.

A determinação das constantes de protonação para ambos os complexos foi feita através de titulação potenciométrica e comprovados eletroquimicamente, através da técnica de voltametria cíclica. Os valores encontrados foram:



(\*) - Valor teórico através de técnica eletroquímica.

O comportamento redox dos complexos tridentados de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$ , onde L = DPM e DPE, foram estudados em meio tamponado sobre uma larga faixa de pH, usando a técnica de voltametria cíclica. Para os complexos de Níquel, a  $\text{pH} < 5$ , um acoplamento simples e reversível de 2 prótons e 2 elétrons foram observados:



respectivamente) foram observados. A  $\text{pH} > 6$ , dois distintos processos reversíveis foram observados para os complexos de Níquel. Um deles não envolveu a transferência de prótons:  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{L})_2]^{2+}/[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+$  com  $E^{\circ}_{298} = 0,794\text{V}$  e  $0,699\text{V}$  (respectivamente). O segundo acoplamento envolveu a transferência de dois prótons e um elétron:  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  com  $E^{\circ}_{298} = 1,354\text{V}$  e  $1,254\text{V}$  (na mesma ordem). Em  $\text{pH} \sim 7$ ,  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})(\text{L})]^+$  tem  $E^{\circ}_{298} = 0,983\text{V}$  e  $0,920\text{V}$ . Enquanto para o acoplamento  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})(\text{L})_2]^+$  tem  $E^{\circ}_{298} = 0,646\text{V}$  e  $0,578\text{V}$ , respectivamente. O acoplamento  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]$ , tem  $E^{\circ}_{298} = 0,549\text{V}$  e  $0,468\text{V}$ , respectivamente. Finalmente  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2]$  tem  $E^{\circ}_{298} = 0,246$  e  $0,186\text{V}$ , respectivamente. A transição observada de um acoplamento numa única etapa com a transferência de 2 elétrons para dois acoplamentos de um elétron cada com o aumento do  $\text{pH}$ , pode ser racionalizado com base na alta afinidade por prótons da espécie de Níquel (II).

Finalmente, pode ser estabelecida uma relação empírica entre os complexos de Níquel e Ferro, ou seja:

$$(E^{\circ}_{298})_{\text{Ni}} \sim (E^{\circ}_{298})_{\text{Fe}} + 0,36 \pm 0,07\text{V}.$$

Foi importante observar que a existência de somente um carbono na cadeia intermediária, pode ter sido o fator responsável pelo maior potencial dos complexos  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  em relação aos complexos  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  e os similares existentes na literatura.

## ABSTRACT

A series of ligands has been prepared in diisopropyl ether medium. The ligands: **DPMH** (Diacetylmonoxime  $\beta$ -Pyridyl Methylimine) and **DPEH** (Diacetylmonoxime  $\beta$ -Pyridyl (2)-Ethylimine), was obtained by condensation of Diacetyl monoxime and 2-(aminoethyl) pyridine for DPEH and 2-(aminomethyl) pyridine for DPMH. The complexes bis (oxime-pyridyl-imine) of nickel (II):  $[\text{Ni}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  and  $[\text{Ni}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , have been prepared and isolated from alcoholic medium, the iron complexes  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  and  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , from aqueous solution. Both complexes have been characterized by Elemental Analysis and IR, UV-Vis Spectroscopy and Cyclic Voltametry.

The protonation constants have been determined by potentiometric titration and the found values for pKa's are in close agreement for both techniques. At pH < 5, a single reversible two-electron, two-proton couple,  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{L})_2]^{2+}/[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  ( $E^{\circ}_{298} = 1.057 \text{ V}$  and  $0.939 \text{ V}$  vs. NHE),  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LH})_2]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  ( $E^{\circ}_{298} = 0.883 \text{ V}$  and  $0.770 \text{ V}$  vs. NHE) is observed. At pH > 6, two distinct reversible one-electron processes are observed, for  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{L})_2]^{2+}/[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+$  ( $E^{\circ}_{298} = 0.794 \text{ V}$  and  $0.699 \text{ V}$  vs. NHE). A second couple for nickel was found and involves a two proton and one-electron transfer,  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  ( $E^{\circ}_{298} = 1.354 \text{ V}$  and  $1.254 \text{ V}$  vs. NHE). At pH ~ 7.0  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})(\text{L})]^+$  ( $E^{\circ}_{298} = 1.057 \text{ V}$  and  $0.939 \text{ V}$  vs. NHE),  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})(\text{L})]^+$  ( $E^{\circ}_{298} = 0.646 \text{ V}$  and  $0.578 \text{ V}$  vs. NHE). At last a single one-electron couple have been found for  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{L})_2]$  ( $E^{\circ}_{298} = 0.549 \text{ V}$  and  $0.468 \text{ V}$  vs.

NHE) and  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2]^+ / [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2]$  ( $E^{\circ}_{298} = 0.246 \text{ V}$  and  $0.186 \text{ V}$  vs. NHE). The observed transition of the single two-electron couple into two one-electron couple as the pH is raised can be rationalized on the basis of the higher proton affinity of the Nickel (II) species.

## CAPITULO I

### 1 - INTRODUÇÃO.

#### 1.1 - OBJETIVOS.

Metais de transição com estados de oxidação mais elevados, como Ferro (III), Níquel (III), Níquel (IV), têm sido alvo de atenção por parte de pesquisadores em todo o mundo (1-5), devido a relativa dificuldade em estabilizá-los na forma de complexos. Alguns são intermediários em reações redox de processos químicos e bioquímicos<sup>(6)</sup>, portanto a obtenção dos mesmos, é de grande interesse.

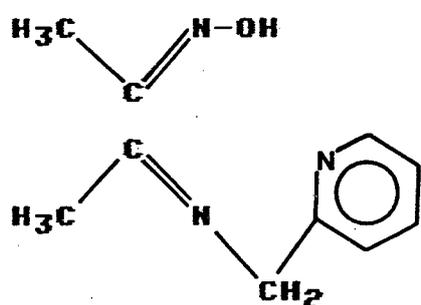
Muitos complexos de metais de transição são essenciais para regular o metabolismo de organismos vivos<sup>(7)</sup>, havendo particular interesse nos complexos de Ferro, Níquel, Cobre, Cobalto, Vanádio, em reações de transferência de elétrons e prótons, a exemplo de reações a nível intra-celular, onde os íons dos metais estão ligados a sítios ligantes que produzem prótons dissociáveis.

No presente trabalho foram sintetizados ligantes similares ao ligante tridentado N- $\beta$ -Aminoetilisonitroso Quetimina,

proposto por Chakravorty e colaboradores<sup>(8)</sup>, através de reações do tipo base de Schiff, conforme o esquema:

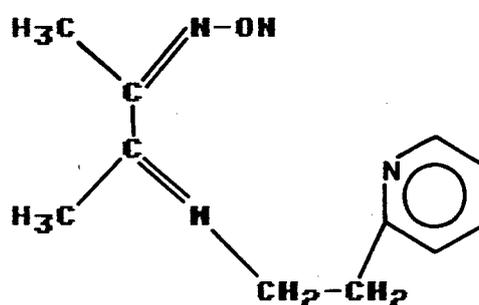


Com base neste esquema sintético, foram sintetizados três ligantes: **Diacetilmonooxima-β-Piridil-(2)-Metilimina (DPMH)**<sup>(9)</sup> (Estrutura I); **Diacetilmonooxima-β-Piridil-(2)-Etilimina (DPEH)**<sup>(10)</sup> (Estrutura II) e **Diacetilmonooxima-β-Tienil-(2)-Metilimina (DTMH)** (Estrutura III), a partir do reagente Diacetilmonooxima com os reagentes 2-(Aminometil) piridina, 2-(2-Aminoetil) piridina e 2-Tiofenometilamina, respectivamente.



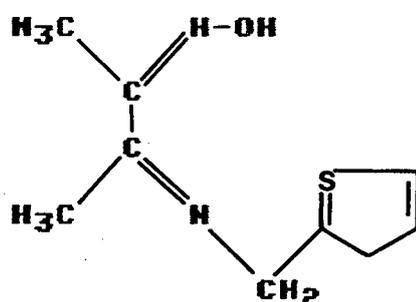
**DPMH**

Estrutura (I)



**DPEH**

Estrutura (II)

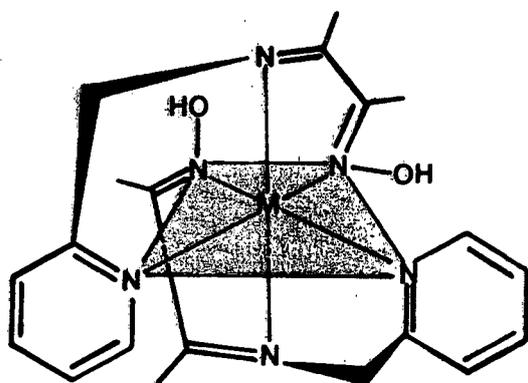


**DTMH**

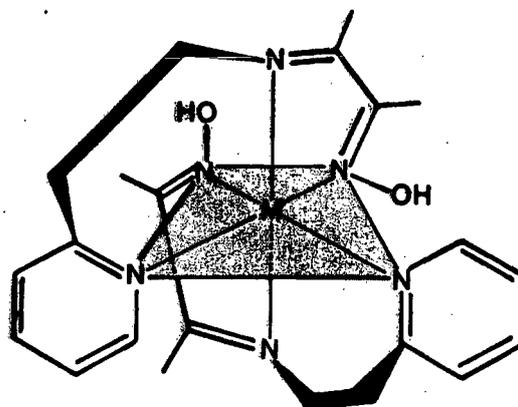
Estrutura (III)

Com o intuito de comparar complexos com ligantes de estrutura similar e com núcleos metálicos distintos, foram sintetizados complexos com os ligantes BPMH e BPEH com Níquel (II) e Ferro (II). Os complexos de Níquel,  $[Ni^{II}(DPMH)_2]^{2+}$  (Estrutura IV) e  $[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}$  (Estrutura V), foram isolados a partir da solução alcoólica de 2 moles de BPMH e BPEH para cada mol de  $[Ni(OH_2)_6](NO_3)_2$ . Foi isolado, também o complexo  $[Ni^{IV}(DPH)_2]^{2+}$  (Estrutura VI), proveniente da espécie  $[Ni^{II}(DPMH)_2]^{2+}$ , através de um tratamento químico com  $HNO_3$  concentrado. Apesar de sua baixa estabilidade em meio aquoso foi possível obter alguns dados espectrofotométricos. Os complexos de Ferro,  $[Fe^{II}(DPMH)_2]^{2+}$  (Estrutura IV) e  $[Fe^{II}(DPEH)_2]^{2+}$  (Estrutura V), foram isolados a partir da suspensão aquosa de 2 moles de BPMH e BPEH para cada mol  $[Fe(OH_2)_4Cl_2]$ . A partir da espécie  $[Fe^{II}(DPMH)_2]^{2+}$ , foi isolado um outro complexo de Ferro com diferentes características espectrofotométricas. Uma suposição é de que tenha ocorrido conjugações das duplas ligações devido a perda dos prótons das oximas, originando-se um complexo mais estável, identificado por  $[Fe^{II}(DPMNO)_2]^{2+}$  (Estrutura VII). Por outro lado, o mesmo fenômeno não foi observado para o complexo  $[Fe^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ , provavelmente devido a presença de mais um carbono na cadeia principal, impedindo a ressonância das duplas ligações com o anel piridínico.

Os complexos com o ligante DTMH não foram possíveis isolar, mesmo sintetizando-os em meio cetônico<sup>(5)</sup>, devido a elevada instabilidade, não havendo possibilidade de estudá-los em meio aquoso.

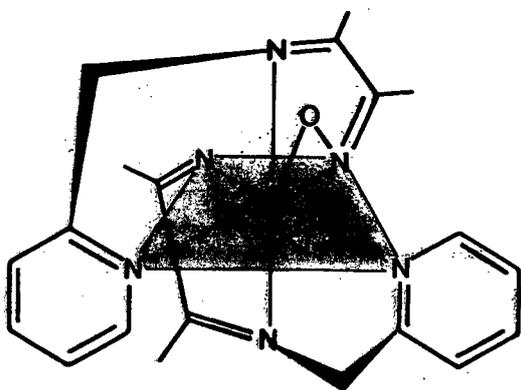


Estrutura (IV)

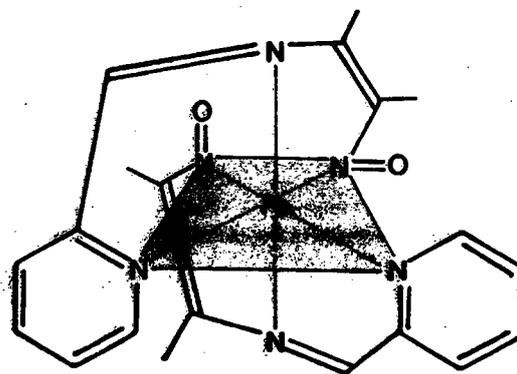


Estrutura (V)

onde, M = Ferro e Níquel.



Estrutura (VI)



Estrutura (VII)

Todos os complexos isolados foram caracterizados através de análise elementar de CHN e de estudos de espectrofotometria de infra-vermelho (IV), ultra-violeta e visível.

O objetivo fundamental deste trabalho, foi o de determinar parâmetros potenciométricos e eletroquímicos, com o fim de avaliar o potencial de reatividade destes novos complexos.

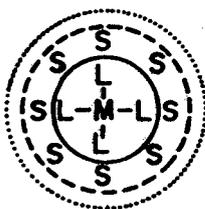
## 1.2 - SISTEMAS MODELO EM BIOINORGÂNICA.

Os elementos inorgânicos desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de oxigênio e gás carbônico, armazenamento de energia, transporte de elétrons e fornecimento de íons para manutenção do equilíbrio osmótico e dos mecanismos de ativação da membrana celular. Sua importância se estende ainda à estabilidade conformacional de biomoléculas, além de proporcionarem centros de reatividade extremamente versáteis em enzimas. Formam, assim, as estruturas de sustentação da vida<sup>(11)</sup>.

No estudo da química dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos, a compreensão das propriedades e do papel desses elementos constitui um ponto fundamental. Para isso torna-se importante conhecer as características estruturais dos elementos em biomoléculas, os fatores termodinâmicos e cinéticos relacionados com o processo de coordenação e os mecanismos que regem a transferência de elétrons.

O papel dos elementos metálicos, assim como os mecanismos de extração, transporte e incorporação biológica, estão diretamente relacionados com sua natureza química. Refletem, em primeiro plano, propriedades que têm origem na configuração eletrônica e espacial, influenciando a afinidade por centros coordenantes e o comportamento redox.

Os íons metálicos nunca se encontram livres na natureza<sup>(12)</sup>. O ambiente químico que os cerca é constituído pelos ligantes que definem a esfera interna de coordenação (Figura 1.1). Nessa esfera, os ligantes representados por íons ou moléculas que podem ser do próprio solvente, interagem diretamente com o íon metálico central e se orientam em função de requisitos eletrônicos e estéricos. A esfera mais externa (delimitada pela linha tracejada) é menos orientada. Nela predominam moléculas do solvente interagindo por meio de forças dipolares e de pontes de hidrogênio com a primeira esfera de coordenação.



**Figura (1.1)** - Esfera interna (linha cheia) e externa (tracejada) de coordenação.

No desenvolvimento dos estudos da Química Bioinorgânica, os ligantes diimínicos ocupam um espaço importante como modelos biológicos<sup>(13)</sup>, sobre os quais as pesquisas avançam com o intuito de desvendar, nas cadeias de reações químicas intracelulares, alguns processos bioinorgânicos como por exemplo a transferência de elétrons.

O campo da química de coordenação dos compostos com funções diimínicas, principalmente em complexos macrocíclicos tem sofrido um crescimento espetacular durante os últimos 25 anos.

Este desenvolvimento tem ocorrido devido ao grande número e variedades de sínteses de macrocíclicas sintéticas as quais comportam-se como ligantes para íons metálicos. O desenvolvimento do campo da química bioinorgânica tem sido também um importante fator estimulante de crescimento de interesse nos complexos bioinorgânicos, visto que tem sido reconhecido que alguns complexos que contém ligantes macrocíclicas sintéticas servem como modelo para espécies biologicamente importantes, os quais possuem íons metálicos em ligantes macrocíclicos naturais<sup>(14)</sup>.

No caso deste trabalho, não se trata exatamente de um composto macrocíclico do anel fechado, porém está perfeitamente enquadrado como um modelo bioinorgânico e que sobre ele procurou se determinar seus potenciais de reatividade.

A utilidade e a natureza de um modelo é relativo a complexidade do sistema e do campo da ciência sob investigação. Alguns problemas são praticamente intratáveis, porém uma aproximação simplificada é capaz de produzir informações úteis que permitirão um entendimento de sistema real<sup>(15)</sup>.

O entendimento das funções de um sistema natural pode indicar uma regra para um sistema modelo, ou alguns de seus derivados, revelando alguns princípios fundamentais, os quais podem ser aplicados de uma outra maneira não conhecida em outros processos, como reações de interesse industrial ou simplesmente teóricas. Um exemplo, são os estudos da clorofila que permitiram, não só uma melhor compreensão dos sistemas fotossintéticos, como de natureza de seu estado excitado e o processo de transferência de energia em geral, revelando ser um sistema de alta complexidade<sup>(14)</sup>.

### 1.3 - ESPECTROSCOPIA.

Ao se examinar funções de onda radiais para o metal e os átomos ligantes, se pode observar que deve existir um "overlap" de orbitais e em consequência intervirem certas ligações covalentes. O fato de não se conhecerem funções de onda mais exatas para os elementos mais pesados, desperta ainda, certas dúvidas com respeito a importância destes "overlaps"<sup>(16,17)</sup>.

O que se obtém, são provas indiretas de existência de elétrons compartilhados entre os ligantes e o íon metálico central a partir do *Efeito Nefelauxético* (ou expansão da nuvem). Se tem encontrado que a repulsão elétron-elétron nos complexos é um pouco menor que no íon livre. Se pode estabelecer uma série nefelauxética para diversos íons metálicos e ligantes que indique a ordem de aumento no efeito nefelauxético. A diminuição nas repulsões elétron-elétron se pode atribuir ao incremento na distância entre os elétrons e em consequência, a um aumento real no tamanho dos orbitais. O efeito nefelauxético total de um complexo  $MX_n$  é proporcional ao produto  $h \times K_n$ , onde os valores de  $h$  e  $K$  são tabelados<sup>(17)</sup>.

As interações elétron-elétron se expressam comumente em termos dos parâmetros de Racah que se podem obter a partir dos espectros dos íons livres, gasosos. A repulsão intereletrônica que produz as diferenças na energia

entre  ${}^4F$ ,  ${}^4P$  e outros termos, se expressa mediante os parâmetros de Racah B e C. O parâmetro B é suficiente para calcular a diferença entre os estados de mesma multiplicidade de spin (como exemplo, a diferença entre os estados  ${}^4F$  e  ${}^4P$  no íon livre é de  $15 B$ ). Os dois parâmetros são necessários para termos com diferentes multiplicidades<sup>(16,17)</sup>.

O valor real de B num complexo é sempre menor que num íon livre, atribuído pela delocalização dos elétrons do metal sobre os orbitais moleculares que compreendem não só ao metal mas também aos ligantes. Como consequência desta delocalização ou expansão da nuvem, a importância da repulsão interelétrica se reduz e B' (que representa B no complexo) é menor. A relação nefelauxética, g, é dada por:

$$g = B' / B \quad (1.1)$$

g é sempre menor que um e diminui ao aumentar a delocalização. Se pode obter valores de g a partir dos parâmetros nefelauxéticos  $h_X$  para o ligante e  $K_M$  para o metal:

$$(1-g) = h_X \cdot K_M \quad (1.2)$$

Se são observáveis as três transições, é possível determinar um valor para B' através da equação:

$$15 B' = \nu_3 + \nu_2 + \nu_1 \quad (1.3)$$

onde  $\nu_1$  é a absorção de menor frequência.

Quando não for possível calcular  $B'$  por não se conhecer o valor das três transições, pode-se calculá-lo a partir da Equação (1.2).

Para espécies octaédricas  $d^8$  de alto spin, pode-se utilizar as Equações (1.4), (1.5) e (1.6), para determinar as energias de transições, eventualmente encobertas por uma banda de Transferência de Carga.

$$v_1 = A_{2g} - T_{2g} = 10 Dq. \quad (1.4)$$

$$v_2 = A_{2g} - T_{1g}(F) = 7,5B' + 15Dq - 1/2(225B'^2 + 100Dq^2 - 180B'Dq)^{1/2} \quad (1.5)$$

$$v_3 = A_{2g} - T_{1g}(P) = 7,5B' + 15Dq + 1/2(225B'^2 + 100Dq^2 - 180B'Dq)^{1/2} \quad (1.6)$$

Utilizando-se estas equações, se podem efetuar cálculos mais exatos das transições e ajustar o espectro de uma maneira mais adequada<sup>(16,17)</sup>.

#### 1.4 - QUÍMICA DE COORDENAÇÃO.

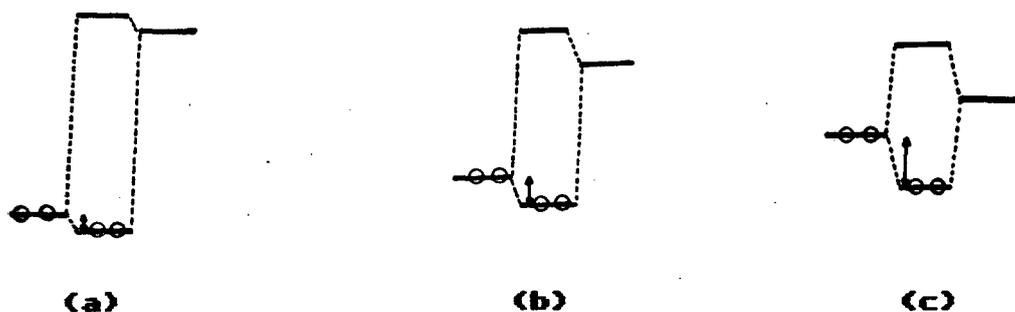
Segundo a teoria de Lewis o íon metálico é considerado como ácido, por ser receptor de pares de elétrons, enquanto os ligantes se comportam como base por serem doadores de elétrons. Porém pode haver um caráter "anfótero" ocorrendo em alguns casos, uma retrodoação ("back-donation"), característico de sistemas que apresentam orbitais  $\pi$ , nos quais o metal, ao receber elétrons  $\sigma$  do ligante, transfere simultaneamente elétrons  $\pi$  para o mesmo ligante<sup>(11)</sup>.

As ligações químicas nos complexos decorrem de contribuições eletrostáticas (coulômbicas), covalentes e de solvatação, podendo ser expressas como:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{cov}} + E_{\text{solv}} \quad (1.7)$$

A descrição efetuada por Klopman<sup>(18)</sup>, para o problema das interações ácido-base<sup>(19)</sup> é importante para racionalizar as contribuições iônicas e covalentes que existem no sistema. Quando duas espécies apresentam orbitais apropriados, sendo um o doador (preenchido) e o outro, receptor (vazio), com energias próximas, a interação entre eles possibilita a redistribuição da densidade eletrônica, formando um orbital molecular. A ligação apresenta assim, um caráter covalente. A Figura (1.2) ilustra bem o efeito da diferença de energia dos orbitais que estão se combinando, sobre a estabilização (indicada pela seta) do orbital

molecular que está sendo formado. Aumentando-se a separação energética, a combinação dos orbitais doadores e receptores torna-se pouco efetiva. A interação metal-ligante passa então a ser controlada pela atração eletrostática, adquirindo caráter tipicamente iônico.



**Figura (1.2)** - Estabilização do orbital molecular, em função da separação energética dos orbitais, representando: a) interação fraca; b) interação média e c) interação forte.

As interações covalentes são portanto controladas pelos chamados orbitais de fronteira, representados pelos orbitais preenchidos de energia mais alta (no doador) e pelos orbitais vazios de menor energia (no receptor). As espécies que interagem dessa maneira são classificadas como "moles" (soft) na notação de Pearson<sup>(20)</sup>. As características mais comuns dessas espécies são:

- alta polarizabilidade;
- baixo estado de oxidação;
- facilidade de ganhar ou perder elétrons;
- capacidade retrodoadora.

As interações de natureza eletrostática são controladas basicamente pela carga iônica ou dipolar das espécies, denominadas "duras" (hard), tendo como características gerais:

- baixa polarizabilidade;
- estado de oxidação relativamente alto;
- pouca tendência a ganhar ou perder elétrons.

**Tabela (L1) - Ácidos e Bases Duros e Moles**

D u r o s	$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ , $Cs^+$ , $Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $VO^{2+}$ , $UO_2^{2+}$ , Lantanídeos <sup>3+</sup> , $Ce^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Si^{4+}$ , $Sn^{4+}$ $CO_2$ , $RCO^+$ , $SO_3$ , $RSO_2^+$ .	$H_2O$ , $OH^-$ , $O_2^-$ , $ROH$ , $RO^-$ , $R_2O$ , $CH_3COO^-$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ .
I n t e r m.	$Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , $Rh^{3+}$ , $Ir^{3+}$ , $Ru^{3+}$ , $Os^{3+}$ , $Sb^{3+}$ , $Bi^{3+}$ .	$NH_3^+$ , $RNH_2^+$ , $H_2H_4^+$ , $ArNH_2$ , $py$ , $N_3^-$ , $N_2$ , $SCN^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{2-}$ , $Br^-$ , imidazol, $C_6H_5^-$ , $NH_2$ .
M o l e s	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Hg^+$ , $Tl^+$ , $Hg^{2+}$ , $CH_3Hg^+$ , $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Ru^{2+}$ , $Os^{2+}$ , $Co(CN)_5^{3-}$ , $Fe(CN)_5^{3-}$ , e $\pi$ -aceptores.	$H^-$ , $R^-$ , $CN^-$ , $I^-$ , $SCN^-$ , $R_2S$ , $RS^-$ , $S_2O_3^{2-}$ , $R_3P$ , $(RO)_3P$ , $R_3As$ , $C_2H_4$ , $RNC$ , $CO$ , $C_6H_6$ .

(e) - Também classificados como duro.

De modo geral, os íons duros reagem preferencialmente com ligantes duros, ao passo que íons moles combinam-se com ligantes moles.

A formação de um complexo em solução pode ser escrita da seguinte maneira:



No caso de complexos com interação iônica, a reação é dirigida pela atração eletrostática entre as espécies, porém, praticamente toda a energia coulômbica é gasta na reorganização das moléculas do solvente que são liberadas no processo.

#### 1.4.1 - *Transições Eletrônicas d-d.*

Registrando a intensidade da luz absorvida, em função da frequência ou comprimento de onda, obtemos o espectro eletrônico do composto. Este deveria mostrar apenas uma banda de absorção, com máximo numa frequência (energia) igual a  $10 Dq$ . Na realidade, os espectros eletrônicos de íons  $d^1$  (Figura 1.3), mostram uma banda de absorção composta, evidenciando a existência de outros estados excitados. De fato, os íons  $d^1$  não são rigorosamente octaédricos. Em virtude da distorção Jahn-Teller, é possível mais de uma transição numa simetria  $D_{4h}$ .

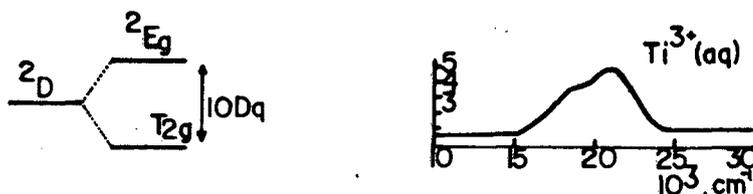


Figura (1.3) - Transição d-d para o íon  $Ti^{3+}$ .

Para os íons de configuração  $d^n$ , o desdobramento dos termos espectroscópicos pelo campo cristalino pode ser deduzido por meio da teoria de grupo. As energias dos estados são descritas por equações em função de  $10 Dq$ , e dos parâmetros  $B$  e  $C$  de Racah. Entretanto, para fins práticos, é conveniente utilizar diagramas<sup>(21)</sup>, como os de Tanabe-Sugano.

Nem todas as transições previstas com base no diagrama de Tanabe-Sugano são observadas experimentalmente. Os mecanismos que regem a interação da radiação eletromagnética com a matéria estabelecem que as transições entre estados de diferentes multiplicidades de spin são proibidas ou entre estados de mesma paridade, isto é, g-g (funções pares) e u-u (funções ímpares).

As restrições de spin são severas no caso dos íons da primeira série de transição. Em decorrência, as transições são sempre muito fracas, com  $\epsilon$  (absortividade molar) inferiores a  $0,1 M^{-1}cm^{-1}$ . As restrições de paridade fazem parte de uma restrição mais geral de simetria, e podem ser parcialmente superadas sob a influência dos modos vibracionais na molécula. As bandas d-d são pouco intensas, porque as transições envolvidas são de um

orbital centrossimétrico a outro, com  $\epsilon$  geralmente inferiores a  $100 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , sendo frequentes valores da ordem de  $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

Por meio dos espectros eletrônicos (d-d) é possível avaliar a provável simetria ao redor do íon metálico e, ao mesmo tempo, obter os parâmetros  $Dq$  e  $B$ . Os valores de  $Dq$  calculados a partir do espectro são muito diferentes dos calculados teoricamente dentro do formalismo da teoria de campo cristalino, puramente eletrostática. O emprego de resultados experimentais confere um valor mais realístico ao parâmetro  $Dq$ , introduzindo implicitamente efeitos de covalência que não são levados em conta no modelo teórico. Esse tipo de consideração é parte da chamada teoria de campo ligante.

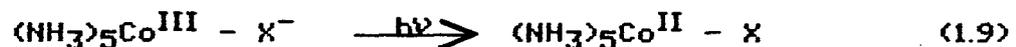
Na teoria de campo ligante, os valores de  $Dq$  refletem a influência de interações de vários tipos. Os ligantes de elevado poder receptor  $\pi$  ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{CO}$ ) ou doador  $\sigma$  ( $\text{H}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ) produzem um campo forte e com características covalentes. Os ligantes do tipo "duro" e os doadores  $\pi$  ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ) produzem um campo fraco. Esses efeitos são compreendidos mais facilmente através dos diagramas de orbitais moleculares apresentados na Figura (1.4).

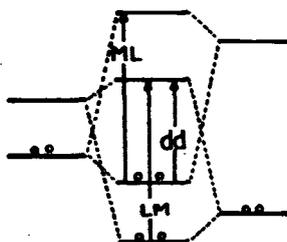


O ligante fluoreto apresenta o maior valor de  $B$ , formando complexos tipicamente iônicos, ao contrário do iodeto.

#### 1.4.2 - *Bandas de Transferência de Carga (TC).*

Os espectros eletrônicos além das bandas d-d, apresentam outras bandas que só podem ser interpretadas em termos de transições que envolvem excitação de elétrons do metal para orbitais do ligante, e vice-versa. A ocorrência das bandas TC depende da existência de orbitais de simetria apropriadas no metal e no ligante, com energias semelhantes, e capazes de interagir entre si com uma integral de sobreposição diferente de zero. Essas transições, representadas no diagrama de orbitais moleculares na Figura (1.5), recebem o nome de transferência de carga (TC), metal-ligante (ML) ou ligante-metal (LM). Ao contrário das transições d-d, as transições TC dão origem a bandas intensas e largas encobrendo frequentemente as primeiras. Enquanto as transições d-d fornecem informações sobre a estrutura eletrônica do íon metálico, as transições TC são sensíveis aos substituintes nos ligantes e ao estado de oxidação do metal, sendo úteis para um estudo global das interações que atuam sobre o complexo. Além disso, as transições TC têm sido comparadas com processos redox fotoinduzidas, pois envolvem a passagem de elétrons de um doador para um receptor. Por exemplo:





**Figura (1.5) - Transições TC em complexos metálicos.**

Empiricamente, a energia de uma transição TC pode ser expressa por:

$$E_{TC} = PI_D - AE_A - C \quad (1.10)$$

onde,  $PI_D$  corresponde ao potencial de ionização do doador,  $AE_A$  a afinidade eletrônica do receptor e  $C$  a energia coulômbica resultante da separação de carga no estado excitado.

Alterando-se a natureza das espécies doadoras e receptoras, é possível distinguir entre uma transição M-L ou L-M. Assim, grupos substituintes tais como  $NO_2$ ,  $CHO$ ,  $CN$ ,  $CONH_2$ , aumentam a afinidade eletrônica de ligantes aromáticos provocando diminuição nas energias das transições TC nos complexos. Isso seria indicativo de excitação metal---ligante<sup>(11)</sup>.

Nos complexos  $(\text{NH}_3)_5\text{CoX}^{2+}$ , onde  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , são observadas transições TC em 36.000 e 16.100  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, as quais portanto, seguem a ordem dos potenciais de ionização dos íons haletos. A conclusão imediata é que elas indicam excitação ligante metal, isto é,

$$\text{X} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} \text{ (II)}$$

## 1.5 - POTENCIOMETRIA.

A técnica potenciométrica é especialmente útil para se determinar a constante de dissociação de compostos ácidos ou alcalinos. No caso particular, onde metais de transição são ligados a sítios ligantes que detêm prótons dissociáveis, esta é uma técnica bastante eficiente, e que aliada a programas versáteis que processam os dados em microcomputadores a tornam bastante acessíveis nos laboratórios de química<sup>(12)</sup>.

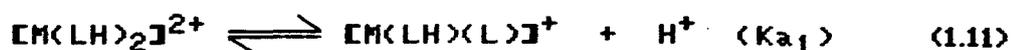
Uma eficiente determinação de uma série completa de sucessivas constantes de protonação de um ligante multidentado, ou uma base polifuncional, é necessária para a caracterização das propriedades ácido-base dos compostos sob investigação. Os algoritmos foram eficientemente desenvolvidos<sup>(23)</sup> para se determinar equilíbrios mono e oligopróticos através de simples operação, como: cálculos algébricos diretos, soluções gráficas de equações e outras. Existem metodologias para a determinação das constantes de protonação que incluem o refinamento de concentração inicial, através da inclusão de reações paralelas com sucessivas aproximações e computadorização de um método gráfico padrão<sup>(24)</sup>. A determinação mais comum de sucessivas constantes de protonação, emprega de preferência um programa no qual tem sido utilizado um refinamento das constantes de formação metal-ligante. As versões mais conhecidas são: LEAST<sup>(25)</sup>, LETAGROP<sup>(26)</sup>, SCOGS<sup>(27)</sup>, MINIQAD<sup>(28)</sup>, LETAGROP

VRID<sup>(29)</sup>, EQUIL<sup>(30)</sup>, COMICS<sup>(31)</sup> E GAUSS<sup>(32,33)</sup>. O uso destes programas indicam que a determinação das constantes de protonação representam uma parte de um problema mais geral que envolvem a interação de um ligante poliprótico com íons metálicos. Porém estas determinações são suficientemente importantes, por três razões: 1) Para um sistema poliprótico a determinação das constantes de protonação quase sempre envolvem, simultaneamente, a determinação de mais constantes de equilíbrio que o real, e que sejam necessárias para descrever os sistemas metal-ligante que foram investigados subsequentemente após estas constantes de protonação serem conhecidas (Ex. O EDTA possui 4 constantes de protonação, enquanto que seus complexos são descritos por uma ou duas constantes de formação<sup>(34)</sup>); 2) A precisão com o qual estas constantes de protonação são conhecidas, afetam diretamente alguns cálculos subsequentes os quais utilizam estas constantes como parâmetros (Ex. cálculo do potencial padrão teórico nos processos eletroquímicos, constantes de formação, distribuição de espécies ou curvas de formação, etc.); 3) As equações são bem adaptadas para um tratamento analítico matemático exato, exigido pelo processo de refinamento na computação dos dados experimentais<sup>(22)</sup>.

O algoritmo utilizado para a obtenção das constantes de protonação deste trabalho tem duas alterações importantes<sup>(22)</sup>: 1) O parâmetro computado a cada volume de titulação é o pH e o parâmetro minimizado é a soma da média do quadrado dos desvios entre os valores de pH's observados e calculados; 2) O refinamento final das constantes de protonação é baseado sobre uma média algébrica dos desvios de cada

intervalo no qual o equilíbrio de protonação é considerado dominar a reação. Todos os outros programas empregados<sup>(22)</sup>, computam e minimizam os desvios na titulação, isto é, o volume de base que deve ser adicionada para atingir o pH observado, ou a soma dos quadrados residuais de uma ou mais, das equações de balanceamento de massa, enquanto o refinamento dos parâmetros calculados são baseados em procedimentos tais como: técnicas de análise numérica padrão para otimização de coeficientes, técnicas gradiente e estratégia Gaussiana<sup>(22)</sup>.

Para um complexo genérico, as constantes de protonação podem ser expressas de acordo com as seguintes equações:



onde, M = Ni e Fe e L = DPM e DPE.

As constantes de equilíbrio são dadas por:

$$K_{a1} = \frac{[M(LH)(L)^+] [H^+]}{[M(LH)_2^{2+}]} \quad (1.13)$$

$$K_{a2} = \frac{[M(L)_2] [H^+]}{[M(LH)(L)^+]} \quad (1.14)$$

Combinando-se as equações (1.13) e (1.14), facilmente pode-se derivar as relações:

$$[M(LH)_2^{2+}] = C(1 + K_{a1}/[H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}/[H^+]^2)^{-1} \quad (1.15)$$

$$[M(LH)(L)^+] = [M(LH)_2^{2+}] \cdot K_{a1} / [H^+] \quad (1.16)$$

$$[M(L)_2] = [M(LH)_2^{2+}] \cdot K_{a1} \cdot K_{a2} / [H^+]^2 \quad (1.17)$$

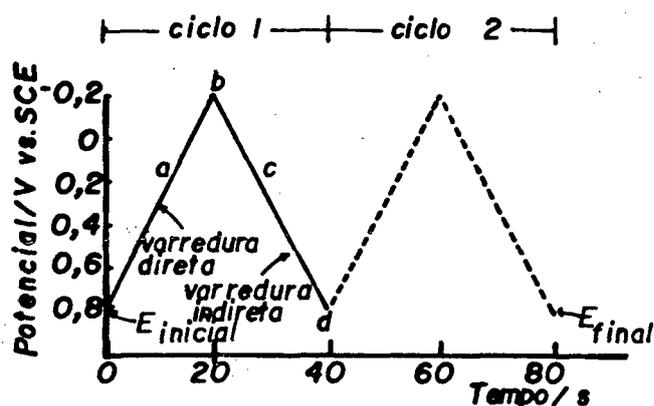
onde,  $C$  é a concentração total do complexo da equação de balanceamento de massa. As equações de (1.15) a (1.17) são muito úteis para se determinar a concentração de cada espécie envolvida num determinado pH.

## 1.6 - VOLTAMETRIA CÍCLICA.

Existe uma grande variedade de técnicas eletroquímicas que basicamente se fundamentam na medida da corrente que se desenvolve ao se submeter uma cela eletroquímica a um determinado potencial, chamadas de processos voltamétricos<sup>(35)</sup>.

A voltametria cíclica que é um caso particular de técnica eletroquímica, é uma técnica moderna que tem sido utilizada por pesquisadores das diversas áreas da química. No caso específico da Química Inorgânica, esta técnica é muito útil para estudar o efeito da coordenação no potencial redox do íon metálico central, elucidando mecanismos de reação além de se obter parâmetros termodinâmicos e cinéticos<sup>(35)</sup>.

A eficiência da voltametria cíclica se deve em grande parte à sua habilidade para descrever o comportamento redox de espécies eletroativas dentro de uma extensa faixa de potencial. A técnica se baseia em registrar a corrente que surge num eletrodo (eletrodo de trabalho - ET), imerso na solução em estudo, quando esta é submetida a uma varredura contínua e cíclica de potencial, que é monitorado contra um eletrodo de referência. O potencial aplicado, também chamado de sinal de excitação é função linear do tempo, apresentando uma forma de onda triangular<sup>(36)</sup> (Figura 1.6).



**Figura (1.6)** - Sinal de excitação típica para voltametria cíclica.  
Forma de onda triangular para o potencial.

A Figura (1.6) mostra que a varredura do potencial é cíclica, partindo de um potencial inicial ( $E_i$ ), atingindo um potencial de inversão ( $E_j$ ) e chegando a um potencial final ( $E_f$ ), numericamente igual ao inicial. Os valores destes potenciais são convenientemente escolhidos de acordo com o sistema em estudo, de forma a fornecerem linhas de base anódica e catódica bem definidas<sup>(35)</sup>.

Para extrairmos o maior número de informações sobre a técnica, é preciso entender os fatores que influenciam a forma do voltamograma cíclico. Para um processo monoeletrônico reversível tem-se:



Uma vez que o processo é reversível, isto é, a reação é rápida em ambos os sentidos, a relação entre as concentrações das espécies oxidada e reduzida ( $[Ox] / [Red]$ ) obedece a equação de Nernst. A corrente que se desenvolve (anódica), no entanto, não cresce indefinidamente, devido a concentração da espécie Red diminuir gradualmente nas proximidades da superfície do eletrodo de trabalho, implicando numa queda de corrente que se reflete no pico (d) e no trecho (d  $\longrightarrow$  g) do voltamograma. É importante notar que este pico anódico é resultado de um balanço ou compensação de dois fatores que atuam em sentidos opostos. Por um lado, o aumento progressivo do potencial ou sobrevoltagem, que tende a aumentar a corrente e por outro, a diminuição da concentração das espécies Red que tende a abaixar a corrente. Inicialmente o primeiro fato predomina, mas a partir de um certo ponto a corrente passa a ser limitada pela taxa de difusão da espécie Red para o eletrodo, isto é, a aplicação do potencial gera um gradiente de concentração entre a superfície do eletrodo e o seio da solução e desta forma a conversão de Red em Ox passa a depender da velocidade de difusão de Red. Assim, a corrente é chamada de corrente de difusão. Em (f), a varredura é invertida. Neste ponto o potencial é ainda suficientemente positivo para manter o processo de oxidação. Quando o eletrodo de trabalho se torna suficientemente negativo, dá-se o processo inverso, ou seja de redução:



Este é evidenciado pelo aumento de corrente (catódica) no trecho (i  $\longrightarrow$  j). Analogamente o decréscimo da concentração da espécie Ox nas vizinhanças do eletrodo, leva a queda da corrente, gerando o pico (j) e o trecho (j  $\longrightarrow$  k)<sup>(35)</sup>.



O único mecanismo de transporte de massa presente na voltametria cíclica e que tem interesse é o da difusão. Os outros mecanismos existentes, há necessidade de eliminá-los, ou sejam:

- Convecção: É o movimento de camadas de material numa solução sob agitação mecânica.

- Migração: É o movimento de partículas carregadas, íons, sob a ação de um campo elétrico.

Para eliminar o transporte de massa por convecção, simplesmente mantemos a solução em repouso, sem agitação mecânica. O transporte por migração iônica é eliminado introduzindo-se um sal inerte em alta concentração (eletrólito suporte). Desta forma o campo elétrico que atua no eletrodo é dissipado sobre todos os íons da solução e não somente sobre o material eletroativo<sup>(35)</sup>.

Para que o processo de transferência de elétrons ocorra exclusivamente a nível de eletrodo, a solução e o eletrodo devem estar em completo repouso durante a varredura do potencial, devendo a solução ser desoxigenada através do borbulhamento de um gás inerte a fim de evitar ondas no voltamograma, características do oxigênio<sup>(35)</sup>.

O fluxo da espécie eletroativa à superfície do eletrodo pode ainda ser influenciado pelo fenômeno da adsorção. Este geralmente, torna as reações eletroquímicas mais complexas. Tanto a espécie inicial quanto o produto podem ser adsorvidos em diversos graus de intensidade de acordo com a isoterma de adsorção. Em alguns casos, o eletrodo é impregnado

por adsorção com algum material que tanto pode facilitar o processo de transferência de carga, como impedi-lo completamente<sup>(35)</sup>.

O voltamograma cíclico fornece parâmetros experimentais que são utilizados em equações semi-empíricas que diferem uma das outras no que tange a cada tipo de processo de eletrodo<sup>(35)</sup>.

Considerando um voltamograma cíclico para um processo monoeletrônico reversível, pode-se obter através dele algumas informações, como:

- Intensidade de corrente do pico anódico ( $i_{pa}$ );
- Intensidade de corrente do pico catódico ( $i_{pc}$ );
- Potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ );
- Potencial de pico catódico ( $E_{pc}$ );
- Potencial de meia-onda ( $E_{pa/2}$ ,  $E_{pc/2}$ );
- Potencial formal de Redução ( $E_{1/2} = 1/2(E_{pa} + E_{pc})$ );
- N. de elétrons transferidos ( $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \sim 0,059/n$ ).

$E_{1/2}$  corresponde ao potencial para o qual a corrente é igual a 85,17% da corrente de pico. A definição de  $E_{1/2}$  provém do método polarográfico<sup>(35)</sup>.

$$E_{1/2} = E^{0,298} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

- onde,
- $E^{\circ}_{298}$  = potencial padrão de redução;
  - $D_{Red}$  e  $D_{Ox}$  são os coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente;
  - "n" é o número de elétrons no processo redox;
  - R é a constante universal dos gases;
  - T é a temperatura absoluta;

A existência de linhas base bem definidas é condição essencial para uma medida correta das correntes de pico. No entanto, nem sempre é possível, particularmente em sistemas mais complicados. Nicholson<sup>(37)</sup> propôs um método muito utilizado para análise de voltamogramas que não possuem linhas base bem definidas, discutido mais detalhadamente na Seção (1.6.2). Através dele, determina-se a relação  $i_{pa}/i_{pc}$ , mediante a expressão:

$$i_{pa}/i_{pc} = (i_{pa})_0/(i_{pc})_0 + 0,485 \cdot (i_{pa})_0/(i_{pc})_0 + 0,086 \quad (1.19)$$

A corrente resultante de varredura de potencial depende além do transporte de massa, da velocidade com que os elétrons são transferidos do eletrodo para a solução ou vice-versa. É a chamada transferência de carga. São três os tipos de processos de eletrodo:

- REVERSÍVEIS: São aqueles cuja velocidade depende apenas da velocidade de difusão ou aqueles cujo processo ocorre a uma velocidade suficientemente rápida em ambos os

sentidos de modo a estabelecer um equilíbrio entre as espécies oxidadas e reduzidas na superfície do eletrodo.

- IRREVERSIVEIS: São os processos cuja velocidade é limitada pela velocidade de transferência de carga, ou ainda processos onde a transferência eletrônica é muito lenta. A reação ocorre em um potencial muito afastado do potencial padrão.

- QUASE-REVERSIVEIS: São aqueles que ocorrem em sistemas onde a velocidade de reação depende tanto da transferência de carga como do mecanismo de difusão<sup>(35)</sup>.

Os principais critérios que permitem diagnosticar o tipo de processo de eletrodo são:

#### REVERSIVEIS:

- a) O potencial de pico ( $E_p$ ) independe da velocidade de varredura ( $v$ );
- b)  $E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 59/n$  mV, a 25°C, quando o potencial de inversão ( $E_I$ ) superar de mais de  $100/n$  (mV) o potencial de pico anódico para qualquer velocidade de varredura;
- c) A razão  $I_p/v^{1/2}$  independe da velocidade de varredura;
- d)  $i_{pc}/i_{pa} = 1$ , independe da velocidade;
- e)  $E_p - E_{1/2} = +/- 0,0285/n$ , sendo (+) para o segmento anódico e (-) para o segmento catódico;
- f)  $i_p = 602.n^{3/2}.A.D^{1/2}.v^{1/2} . C . 0,4463$ , onde:

A = Área do eletrodo (cm<sup>2</sup>);

**D**= Coeficiente de difusão da espécie eletroativa

( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );

**C**= Concentração molar da espécie eletroativa;

**n**= Número de elétrons;

**v**= Velocidade de varredura ( $v$  ou  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

#### IRREVERSÍVEIS:

a)  $E_{pa}$  desloca-se em  $30/(1-\alpha)$  mV para potenciais mais anódicos para cada incremento de 10 vezes na velocidade de varredura.

O mesmo acontece para  $E_{pc}$  no sentido catódico.

$\alpha$  = coeficiente de transferência;

b) A razão  $i_p/v^{1/2}$  independe da velocidade;

c) Geralmente não se observa o pico de retorno;

d)  $i_p = 602 \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_\alpha)^{1/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C \cdot 0,4958$ , onde,

$n$  = número de elétrons envolvidos na etapa determinante da velocidade de reação, que envolve  $n$  elétrons.

#### PSEUDO-REVERSÍVEIS:

a)  $E_p$  aumenta com o aumento da velocidade;

b)  $|E_{pa} - E_{pc}|$  aproxima-se de  $60/n$  (mV) à medida que a velocidade decresce, e cresce quando a velocidade cresce;

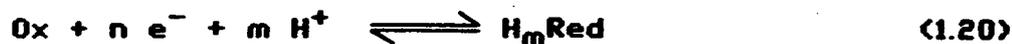
c)  $i_p/v^{1/2}$  independe da velocidade;

d)  $i_{pa}/i_{pc} = 1$ , quando  $\alpha = 0,5$ ;

e) O sistema tende à irreversibilidade à medida que a velocidade aumenta<sup>(35)</sup>.

1.6.1 - *Determinação de parâmetros eletroquímicos em meio prático.*

Em meio ácido, prótons são frequentemente envolvidos nas reações de acoplamento que acontecem na superfície do eletrodo. Para uma reação geral reversível do eletrodo<sup>(38)</sup>:



a equação de Harnst pode ser facilmente deduzida, obtendo-se:

$$E_{1/2} = E^{0,298} - \frac{0,059}{n} \log(D_{Ox}/D_{Red})^{1/2} - 0,059(m/n) pH \quad (1.21)$$

onde,  $E_{1/2}$  é o potencial médio,  $E^{0,298}$  é o potencial padrão de redução a 298 K e  $D_{Ox}$  e  $D_{Red}$  são respectivamente os coeficientes de difusão do Oxidante e do Redutor. Derivando-se a Equação (1.21), assumiu-se que a concentração de prótons na superfície do eletrodo é igual a de toda a solução. Visto que a difusão de prótons deva ser muito rápida num meio bem tamponado<sup>(38)</sup>, pode-se assumir usualmente que  $D_{Ox}$  é aproximadamente igual a  $D_{Red}$ . Sendo conhecido<sup>(37)</sup> que os picos catódicos e anódicos são respectivamente  $28,5/n$  mV menor e  $29,5/n$  maior que  $E_{1/2}$ , a Equação (1.21) pode ser reduzida a:

$$E^{0,298} = E_{1/2} + 0,059 (m/n) \cdot pH \quad (1.22),$$

onde,

$$E_{1/2} = 1/2(E_{pc} + E_{pa}) \quad (1.23).$$

Para ser mais exata a Equação (1.22), deveria ter um termo adicional igual a  $-0,5/n$  mV no segundo membro, porém o mesmo pode ser desprezado, pois é menor que a precisão com que os potenciais dos picos podem ser localizados<sup>(38)</sup>.

No caso particular, onde prótons não são envolvidos ( $m = 0$ ) na reação do eletrodo, a Equação (1.22) fica:

$$E^{0,298} = E_{1/2} \quad (1.24).$$

A partir da Equação (1.22), facilmente podemos obter o valor do número de prótons envolvidos ( $m$ ), quando o número de elétrons ( $n$ ) é conhecido, através da relação<sup>(38)</sup>:

$$m = \langle n / 0,059 \rangle \cdot (\Delta E_{1/2} / \Delta pH) \quad (1.25),$$

onde,  $\Delta E_{1/2}$  é a diferença entre os  $E_{1/2}$  devido a mudança de pH.

### 1.6.2 - Voltamograma cíclico teórico.

É possível gerar um voltamograma cíclico teoricamente e compará-lo ao experimental obtido. De acordo com Nicholson e Shain<sup>(37)</sup>, a corrente pode ser expressa segundo a equação:

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot C_R (D_R \cdot a)^{1/2} \cdot \pi^{1/2} \cdot x(at) \quad (1.26)$$

onde, (a) é uma função da velocidade:  $a = n \cdot F \cdot v / RT$ . e (at) é adimensional e proporcional ao potencial  $(E_1 - E)^{(37)}$ . Assim,

$$at = n \cdot F \cdot v \cdot t / RT = n \cdot F (E_1 - E) / RT \quad (1.27).$$

Os valores de  $\pi^{1/2} \cdot x(at)$  foram tabelados por Nicholson e Shain<sup>(37)</sup> para diferentes processos de eletrodo como função de  $E - E_{1/2}$  conforme a Tabela (1.2).

A Equação (1.26), pode ser escrita como:

$$i = k \cdot \pi^{1/2} \cdot x(at) \quad (1.28)$$

Desta forma, sabendo-se o valor de  $E_{1/2}$ , podemos obter com a ajuda da Tabela (1.2), os valores teóricos da corrente e do correspondente potencial.

**Tabela (1.2)** - Funções de corrente  $\pi^{1/2} \cdot x(at)$ , para processos reversíveis

$(E - E_{1/2})n$ (mV)	$\pi^{1/2} \cdot x(at)$	$(E - E_{1/2})n$ (mV)	$\pi^{1/2} \cdot x(at)$
120	0,009	-5	0,400
100	0,020	-10	0,418
80	0,042	-15	0,432
60	0,084	-20	0,441
50	0,117	-28,50	0,4463
40	0,160	-30	0,446
35	0,185	-35	0,443
30	0,211	-40	0,438
25	0,240	-50	0,421
20	0,269	-60	0,399
15	0,298	-80	0,353
10	0,328	-100	0,312
5	0,355	-120	0,280
0	0,380	-150	0,245

### 1.6.3 - Determinação teórica de parâmetros eletroquímicos.

Como na reação de equilíbrio (Equação 1.20), elétrons e prótons são envolvidos simultaneamente, sendo de considerável interesse ver se tais equilíbrios termodinâmicos observados podem ser reconstruídos a partir de dois equilíbrios termodinâmicos separados, um envolvendo somente a transferência de elétrons e o outro a de prótons<sup>(39,40)</sup>, ou seja:



A variação de Energia Livre Padrão ( $\Delta G^{\circ}_{298}$ ) da Equação (1.22) é dada por:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = - n . F . E^{\circ}_{298} \quad (1.31)$$

Uma expressão similar, pode ser obtida da Equação (1.29), onde a variação de Energia Livre e o Potencial Padrão serão designados respectivamente como  $(\Delta G^{\circ}_{298})_{el}$  e  $(E^{\circ}_{298})_{el}$ .

A variação de Energia Livre em (1.30) pode ser escrita como<sup>(39)</sup>:

$$(\Delta G^{\circ}_{298})_{pr} = - R . T . \ln K_a \quad (1.32)$$

onde,  $K_a$  é a constante de protonação da espécie  $H_mRed$  ( $K_a$  é o inverso da constante de equilíbrio da Equação (1.30))<sup>(39)</sup>.

A equação do balanceamento da Energia Livre Total pode ser dada por:

$$\langle \Delta G^{\circ}_{298} \rangle_T = \langle \Delta G^{\circ}_{298} \rangle_{el} + \langle \Delta G^{\circ}_{298} \rangle_{pr} \quad (1.33)$$

Combinando-se as equações (1.31), (1.32) e (1.33), obtém-se:

$$E^{\circ}_{298} = \langle E^{\circ}_{298} \rangle_{el} + \langle 0,0592/n \rangle \cdot pK_a \quad (1.34)$$

$E^{\circ}_{298}$  e  $\langle E^{\circ}_{298} \rangle_{el}$  se referem aos Equilíbrios (1.20) e (1.29), respectivamente. Existem reações onde ocorrem a transferência de dois ou de um próton, em ambos os casos o valor de  $pK_a$  (Equação 1.34), pode ser expresso respectivamente como  $(pK_{a1} + pK_{a2})$  e  $pK_{a2}$  conforme as Equações (1.11) e (1.12)<sup>(39)</sup>.

A partir das considerações do balanceamento de Energia Livre, facilmente pode-se deduzir que:

$$E^{\circ}_{298} = 1/2 \langle \langle E^{\circ}_{298} \rangle_{el1} + \langle E^{\circ}_{298} \rangle_{el2} + 0,059(pK_{a1} + pK_{a2}) \rangle \quad (1.35),$$

onde,  $E^{\circ}_{298}$  trata-se de um potencial para um acoplamento de dois prótons,  $\langle E^{\circ}_{298} \rangle_{el1}$  e  $\langle E^{\circ}_{298} \rangle_{el2}$  são os potenciais redox para cada elétron acoplado. Os valores de  $\Delta G^{\circ}_{298}$  foram obtidos através das relações (1.31), (1.32) e (1.33)<sup>(39,40)</sup>.

## 1.7 - QUÍMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO PIRIDIL-IMINO-OXIMA.

A exemplo de outros complexos com forte campo ligante<sup>(39,41,42)</sup>, os quais promovem o emparelhamento dos elétrons, os complexos de Ferro(II) estudados neste trabalho, apresentam certamente, uma configuração eletrônica  $d^6$  de baixo spin, cujo estado fundamental é dado pelo termo singlete  $^1A_1$ , se desdobrando devido a anexação dos ligantes, em vários termos, dos quais só um tem maior importância<sup>(17)</sup>. Este termo, o  $^1A_{1g}$ , é estabilizado principalmente devido ao campo dos ligantes. Ao valor de  $10 Dq/B = 20$ , se sucede o emparelhamento dos spins que a partir daí o termo  $^1A_{1g}$  constitui o estado fundamental com transições esperadas entre ele e, teoricamente, entre os outros termos de mesma multiplicidade de spin ( $^1T_{1g}$ ,  $^1T_{2g}$ ,  $^1E_g$ ,  $^1A_{2g}$  e  $^1A_{1g}$ ) (Figura 1.8). Seriam esperadas duas transições  $d-d$ :  $^1A_{1g} - ^1T_{1g}$  e  $^1A_{1g} - ^1T_{2g}$ , permitidas por spin, na ausência das bandas de Transferência de Carga.

Uma característica muito importante dos ligantes com função oximato é a existência de uma concentração localizada de carga negativa, sobre o átomo metálico central e pela formação de uma forte ligação  $\sigma$  metal-ligante<sup>(43)</sup>. São poucos os ligantes oximatos conhecidos. Com o elemento Ferro foram realizados

trabalhos com alguns ligantes tais como: Hexadentado, 3,14-dimetil-4-7-10-13-tetraazahexadeca - 3-14-dieno-2,15-diona dioxima (H<sub>2</sub>L) por Chakravorty<sup>(40)</sup>, Lappin e Laranjeira<sup>(42)</sup>, Laranjeira e Medeiros<sup>(42)</sup> (Figura 1.9) e o tridentado, N-β-aminoetilisonitroso quetimina (HT)<sup>(8)</sup> (Figura 1.9). Além destes, encontra-se na literatura, estudos espectroscópicos, estrutural e eletroquímico sobre complexo de Ferro-bis(dimetil glioximato)<sup>(13,44)</sup>.

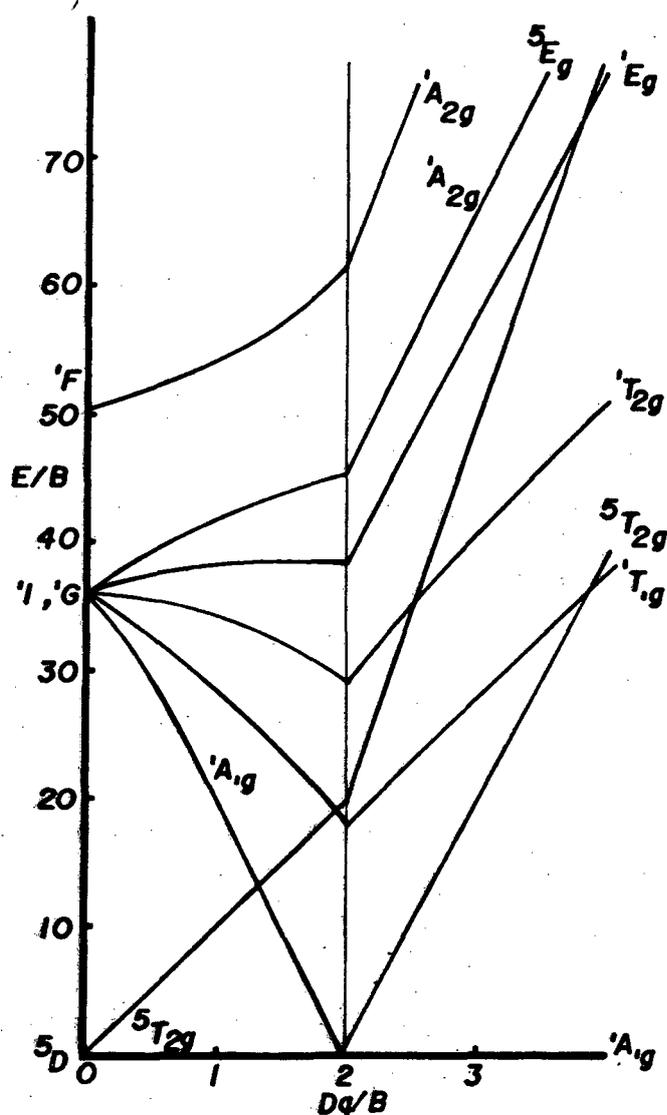


Figura (1.8) - Diagrama de Tanabe-Sugano<sup>(17)</sup>.

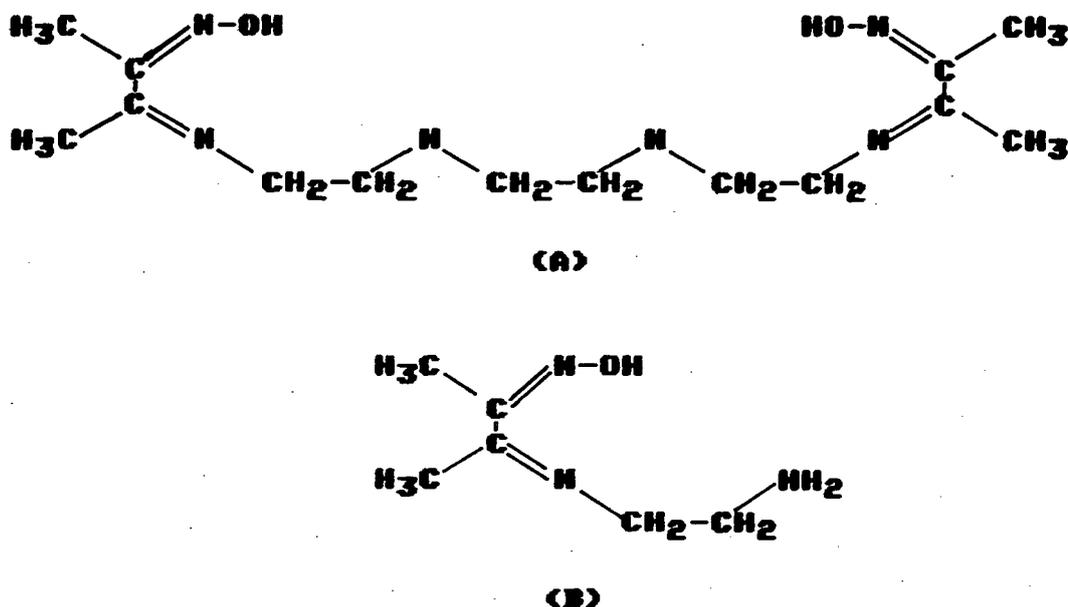


Figura (1.9) - Ligantes imino-oximatos: A)  $H_2L$  e B)  $HT$ .

A importância destes ligantes é a de formar, geralmente, complexos octaédricos termodinamicamente estáveis. Chakravorty e outros<sup>(8,39,43)</sup>, realizaram estudos termodinâmicos detalhados com o  $[Fe^{II}H_2L]^{2+}$ , o qual apresentou propriedades diamagnéticas, exibindo duas bandas eletrônicas em meio aquoso a 515 nm ( $\epsilon = 6330 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) e um ombro em 434 nm ( $\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), tendo atribuído a primeira transição a uma transferência de carga metal-ligante. Foram determinadas também, as duas constantes de protonação para o ligante hexadentado, sendo igual a  $pK_{a1} = 4,75$  e  $pK_{a2} = 7,45$ , através do método potenciométrico<sup>(39)</sup> e pelo processo espectrofotométrico obteve-se os valores de  $pK_{a1} = 4,97$  e  $pK_{a2} = 7,83$ <sup>(42)</sup>, conforme as seguintes equações de equilíbrio:



As experiências com voltametria cíclica<sup>(8)</sup>, revelaram uma dependência do pH, conforme as reações:



Os valores dos potenciais para os acoplamentos acima são dados na Tabela (1.3), os quais foram medidos em solução 0,1 M de NaCl.

Tendo sido determinado o pKa da espécie  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{HL}]^{2+}$  como sendo 2,43, foi calculado o potencial redox como segue:



+



Através da relação:

$$\Delta E^{\circ}_{298} = (X - 0,59 \text{ V}) \quad (1.44)$$

e da relação termodinâmica dos potenciais com a constante de equilíbrio ( $K_a$ ), temos:

$$\log K_a = \Delta E^{\circ}_{298} / 0,059 \quad (1.45)$$

(como  $pK_a = 2,43$ , portanto:  $-\log K_a = 2,43$ )

Da Equação (1.44) temos que  $X = 0,45 \text{ V}$  <sup>(39)</sup>.

Os estudos da reação entre os complexos,  $[Ni^{IV}L_3]^{2+}$  e  $[Fe^{II}H_2L]^{2+}$  <sup>(33)</sup>, mostraram resultados estequiométricos consistentes com a equação <sup>(38)</sup>:

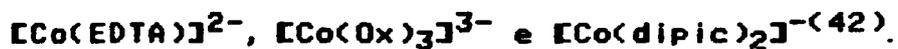


Tabela (1.3) - Potenciais dos pares redox do complexo Ferro-oxima-imino-amino (U vs. ENH, a 298 K).

Par Redox	$E^{\circ}_{298} / \text{V}$
$[Fe^{III}L]^{+} / [Fe^{II}H_2L]^{2+}$	0,90
$[Fe^{III}L]^{+} / [Fe^{II}HL]^{+}$	0,59
$[Fe^{III}L]^{+} / [Fe^{II}L]$	0,12
$[Fe^{III}HL]^{2+} / [Fe^{II}HL]^{+}$	0,45 <sup>a</sup>

(a) UIC estimado pela combinação das Eqs. (1.41), (1.42) e (1.45)

Os primeiros trabalhos cinéticos com o ligante  $H_2L$ , foram realizados por Laranjeira e Lappin<sup>(41,42)</sup>, através da reação de transferência de elétrons, entre o complexo hexadentado com complexo de níquel do mesmo ligante e com complexos de Cobalto:



Outro fator que ressaltou a dupla protonação das espécies de Ferro(II), foi a verificação da dependência de pH em estudos cinéticos, aparecendo uma inflexão levemente acentuada, correspondente a primeira protonação seguida de outra inflexão, fortemente acentuada, a qual corresponde a segunda protonação<sup>(41)</sup>.

## 1.8 - QUÍMICA DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL PIRIDIL-IMINO-OXIMA.

A química do Níquel conhecida contém todos os estados de oxidação de -1 a +4<sup>(4)</sup>, apesar de ser +2 o seu estado de oxidação mais comum. Os estados de oxidação +1, +3 e +4 não muito comuns, porém de uns 25 anos para cá têm merecido muita atenção pelos químicos. Em geral todos estes estados de oxidação são altamente reativos atuando sobre a oxidação ou redução de uma variedade de substratos orgânicos<sup>(4)</sup>. Historicamente, a primeira notícia de um estado de oxidação incomum do níquel foi dado por Hall que descreveu sobre um heteropolimolibdato de níquel quadrivalente, em 1907. Artigos mais recentes de um complexos de Níquel (I) vem de 1913 na forma de um complexo ciano vermelho,  $K_4Ni_2(CN)_6$ . No mesmo ano foi mostrado que um ligante OXIMA poderia estabilizar altos estados de oxidação do níquel. Em 1936, Jensen<sup>(36)</sup> isolou cristais violeta-escuro de  $Ni(PEt_3)_2Br_3$  contendo níquel trivalente.

Quando um íon metálico combina-se com um ligante, ocorrem redistribuições de cargas de acordo com o princípio da eletroneutralidade. No caso de um metal com alto estado de oxidação, é imperativo que o ligante deva ter uma alta densidade eletrônica e possivelmente uma ou mais cargas negativas. Estas cargas fluiriam do ligante para o metal, mas este processo não procederia ao limite desta extensão, pois então ocorreria uma

oxidação do ligante. Enfim a eletronegatividade do ligante teria que ser muito alta<sup>(46)</sup>. Neste caso, uma descrição mais correta seria a da formação de uma forte ligação  $\sigma^*(e_g^*)$  instável, os quais no Níquel (II), são duplamente ocupados. A fácil perda de elétron(s)  $e_g^*$  pode então, originar as espécies Níquel (III) ou Níquel (IV)<sup>(5)</sup>.

Ligantes oximas tem sido utilizados com o fim de estabilizar altos estados de oxidação de Níquel por longo período de tempo<sup>(4)</sup>. Quando uma solução fortemente alcalina de dimetilglioxima com sal de Níquel (II) é oxidada, há o desenvolvimento de intensa cor vermelha, que foi utilizada por Feigl<sup>(47)</sup> para estimar quantitativamente a concentração do complexo. Esta cor vermelha é também obtida por outros ligantes pertencentes ao grupo geral das  $\alpha$ -dioximas.

Os ligantes piridina-oxíma, Hppk e H<sub>2</sub>dapd (Figura 1.11), estabilizam Níquel (III) e Níquel (IV), respectivamente<sup>(5,48)</sup>.

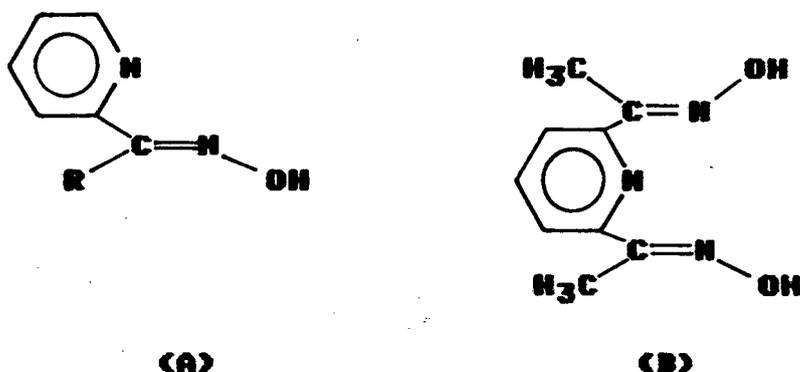


Figura (1.11) - (A)= Hppk e (B)= H<sub>2</sub>dapd.

Ambos são preparados pela oxidação da espécie Níquel (II) com persulfato de amônio em solução alcalina. O complexo  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{dapd})_2]^{2+}$  forma agulhas de cor violeta intensa e é indefinidamente estável como sólido e em solução<sup>(5)</sup>.

A espécie Níquel (IV) pode ser muito bem estabilizada pela forma abrangente do ligante hexadentado 3,14-dimetil - 4-7-10-13-tetraazohexadeca-3,14-dieno-2,15-diona dioxima ( $\text{H}_2\text{L}$ ) (Figura 1.10). Cristais violeta escuro e diamagnéticos, resultam da oxidação por  $\text{HNO}_3$  concentrado do complexo marrom de Níquel(II)<sup>(40,43)</sup>. Enquanto a espécie Níquel (IV) é indefinidamente estável em vácuo, em solução aquosa atua como um oxidante de dois elétrons, como exemplificado pela reação:



A dependência do valor de pH sobre o equilíbrio redox do complexo de Níquel (IV) foi mostrada no estudo de voltametria cíclica<sup>(38,40)</sup>. Abaixo de pH 5, somente o acoplamento reversível  $\text{A}_1$ : Níquel (IV) / Níquel (II), está presente. Acima de pH 5, dois acoplamentos discretos de um elétron  $\text{B}_1$  e  $\text{C}_1$ , começam a aparecer: Níquel (IV) / Níquel (III) e Níquel (III) - Níquel (II). Finalmente acima de pH  $\sim 8,5$ ,  $\text{C}_1$  torna-se independente de pH ( $\text{D}_1$ )<sup>(38)</sup>.



(Os potenciais são dados versus SCE).

Os valores de  $\Delta E_p$  e  $\Delta E_{1/2p}/\Delta pH$  (mV) para os acoplamentos são:  $A_1$ :  $\Delta E_p = 30-40$  mV,  $\Delta E_{1/2p}/\Delta pH = 60$  mV;  $B_1$ :  $60-70$  mV,  $0$  mV;  $C_1$ :  $70-75$  mV,  $60$  mV e  $D_1$ :  $70-75$  mV,  $0$  mV.

O caráter Nernstiano das reações dos eletrodos é uma boa indicação que somente o menor reajustamento estereoquímico é necessário durante o processo redox, isto quer dizer que uma esfera de coordenação  $NiN_6$  está implicada para todos os estados de oxidação. Os dois acoplamentos  $B_1$  e  $C_1$  de um elétron torna-se num simples acoplamento de dois elétrons  $A_1$  a baixos pH's por causa da grande afinidade por prótons do complexo reduzido. Como o pH é reduzido, a espécie  $[Ni^{II}(L)]$  vai para  $[Ni^{II}(HL)]^+$  e finalmente para  $[Ni^{II}(H_2L)]^{2+}$ , enquanto que a espécie Níquel (III) e Níquel (IV) permanecem deprotonadas. Com o decréscimo do pH o valor de  $E_{1/2p}$  do acoplamento  $C_1$ , mudou progressivamente para mais perto do potencial invariante  $E_{1/2p}$  referente ao acoplamento  $B_1$ . Uma superposição ocorre a  $pH \sim 5$

e abaixo dele somente uma etapa simples de transferência de elétrons é possível. Isto vem demonstrar que a energia livre total trocada nos acoplamentos  $A_1$  e  $C_1$  é a soma das contribuições individuais da transferências de elétrons e prótons<sup>(38)</sup>.

O ligante tridentado N- $\beta$ -aminoetilisonitroso quetimidna (HT) (Figura 1.10) produz um complexo bis de Níquel (IV), muito parecido com o anterior hexadentado. Os acoplamentos são inteiramente análogos aos anteriormente observados  $A_1$ ,  $B_1$  e  $C_1$ . A maior diferença entre os dois sistemas é o fato de que em soluções ácidas os voltamogramas mostram uma corrente anódica relativamente pequena devido a decomposição do complexo de Níquel (II) após ter sido gerado da espécie Níquel (IV), exemplificada pela equação<sup>(8)</sup>:



A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, para uma transferência de elétrons entre complexo metálico-eletrodo ( $k_f$ ) é igual a  $0,16 \text{ s}^{-1}$  (283 K), calculada por dados voltamétricos<sup>(8,37)</sup>. Os dados comprovaram evidências inequívocas da formação das espécies de Níquel (III) com os ligantes  $H_2L$  e HT. Entretanto, NENHUMA ESPÉCIE PURA PODE SER ISOLADA NO ESTADO CRISTALINO<sup>(8)</sup>.

Por outro lado, o complexo de Níquel (II) com o ligante hexadentado (HY) (Figura 1.12) é oxidado por persulfato ao complexo de Níquel (III), paramagnético (2,1 BM) e isolado como cristais vermelhos escuros<sup>(49)</sup>. Nenhuma espécie de Níquel (IV) pôde ser preparada. Em experimentos de voltametria cíclica somente uma simples reação quase-reversível é observada:



Nenhuma evidência eletroquímica para a formação de Níquel (IV) pôde ser obtida<sup>(49)</sup>.

É significativo notar que em sistemas onde a espécie Níquel (IV) é estabilizada, há a presença de dois grupos oximatos por átomo de Níquel como nos complexos  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{L})]^{2+}$ <sup>(38)</sup> e  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{T})_2]^{2+}$ <sup>(8)</sup>. O ligante hexadentado amino-imino-oxima HY, com somente uma função oxima, parece ser incapaz de suportar uma oxidação com dois elétrons do Níquel (II), embora as espécies Níquel (III) são facilmente formadas<sup>(49)</sup>. Sabe-se através da literatura<sup>(4)</sup>, que para cada novo grupo oxima que for introduzido no ligante do tipo amina-imino-oximas, em complexos de Níquel, consegue-se aumentar uma unidade no estado de oxidação do metal (além de +2). Esta generalização concorda com a conjectura de que cargas negativas sobre o oxigênio oximato, representa uma importante regra na estabilização de altos estados de oxidação do Níquel através da doação  $\sigma$  e transmissão indutiva<sup>(4,38)</sup>.

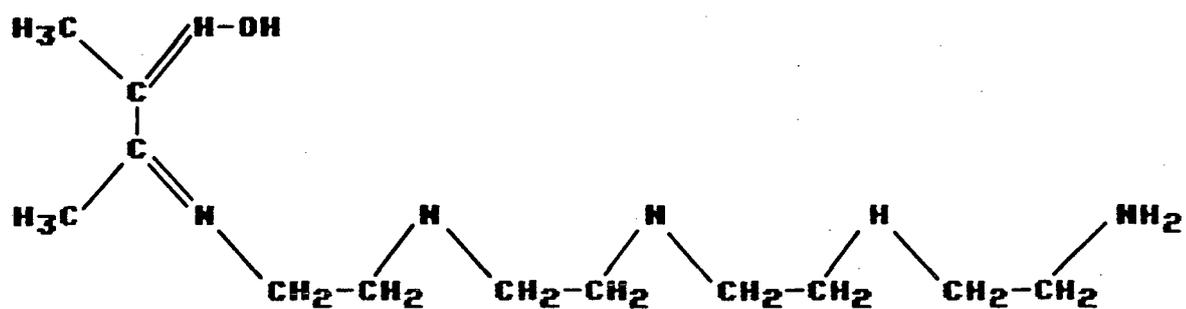


Figura (1.12) - Ligante Amino-imino-oximato: HY.

## CAPÍTULO II

### 2 - PARTE EXPERIMENTAL.

#### 2.1 - INSTRUMENTAL.

##### 2.1.1 - *Medidas Espectroscópicas.*

Os espectros eletrônicos no visível e ultra-violeta e alguns testes de cinética de reação, foram realizadas num espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-190 (Duplo feixe) equipado com registrador RB 101 da E.C.B (Equipamentos Científicos do Brasil) e utilizadas celas de quartzo com caminho ótico de 1 (um) centímetro de percurso ótico.

Os espectros de infravermelho foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 781.

##### 2.1.2 - *Medidas Potenciométricas.*

As constantes de protonação  $K_{a1}$  e  $K_{a2}$  dos complexos foram determinadas por titulação potenciométrica utilizando-se de um pH-metro da Micronal, modelo B 375 de três casas decimais, num recipiente de vidro de parede dupla termostatizado à  $298 \pm 0,1$  K, sob atmosfera inerte de Nitrogenio.

### **2.1.3 - Medidas Eletroquímicas.**

Os dados eletroquímicos foram obtidos num voltímetro cíclico da Bioanalytical System Inc., modelo CV-27, acoplado a um plotador X-Y da Houston Instruments, modelo Omnigraphic 100. Foi utilizado um sistema de três eletrodos: o de trabalho constituído de Carbono vítreo, o de referência Ag/AgCl e um auxiliar de platina. Os potenciais medidos foram referenciados ao *eletrodo normal de Hidrogenio*, adicionando-se 0,204 V<sup>(82)</sup> aos potenciais obtidos experimentalmente. Os voltamogramas cíclicos reversíveis, foram medidos diretamente das curvas, corrente versus potencial<sup>(37)</sup>.

### **2.1.4 - Outras medidas.**

As pesagens foram realizadas numa balança analítica eletrônica Metler, modelo AE 100 e numa modelo H31 AR. Quando exigiu-se cinco casas decimais foi utilizada uma modelo H51.

As medidas dos pH's foram efetuadas num pH-metro microneal modelo B 375.

### **2.1.5 - Tratamento de Dados.**

Os dados obtidos para a determinação das constantes  $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$  foram processados com auxílio de um programa

denominado PKAS, desenvolvido por Martell e Motekaitis<sup>(22)</sup> na Texas A & M University, num computador IBM 4341. Os demais dados, quando necessário, foram processados nos micro-computadores TK 3000 //e da Microdigital e PC-XT da Edisa.

## 2.2 - MATERIAIS.

Os reagentes: Diacetilmonoxima, Nitrato de Níquel (II), Hidróxido de Sódio, Ácido Acético, Ácido Pirogálico, Ftalato de Potássio, Nitrato de Sódio, Nitrato de Potássio, Alcool Etílico, Éter Etílico e Acetona, todos de Grau PA, foram adquiridos da Vetec. Ácido Clorídrico, Ácido Nítrico, Ácido Perclórico, Cloreto de Ferro (II), Glicina, Perclorato de Sódio, Hidróxido de Potássio, Éter Diisopropílico, foram de procedência Merck. 2-(Aminometil) piridina, 2-(2-Aminoetil) piridina e 2-Tiofenometilamina, foram de procedência da Aldrich. O Ácido Cloroacético da Riedel e Nitrato de Potássio da Reagen. O Nitrogênio e o Argônio ultra-puro, foram adquiridos da White Martins.

## 2.3 - MÉTODOS.

### 2.3.1 - *Tampões.*

Todos os tampões foram preparados de maneira usual<sup>(50,51,52,53)</sup> na concentração de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M, ou sejam: Ácido Cloroacético/ Hidróxido de Potássio (pH 2,00 a 3,00); Acetato de Sódio / Ácido Acético (pH 3,00 a 5,00); Ftalato de Potássio/ Hidróxido de Sódio (pH 5,00 a 6,20); Imidazol/Ácido Clorídrico (pH 6,20 a 7,80); Glicina/Hidróxido de Potássio (pH 8,60 a 10,60); Tetraborato de Sódio/Ácido Clorídrico (pH 7,80 a 9,20); Tetraborato de Sódio/ Hidróxido de Potássio (pH 9,30 a 11,00) e Fosfato Monoácido de Sódio/Fosfato Diácido de Potássio (pH 5,00 a 8,00). O valor do pH de cada amostra tamponada, foi medido experimentalmente, imediatamente após a obtenção dos voltamogramas.

### 2.3.2 - *Potenciometria.*

Com a finalidade de determinar os valores das constantes de protonação dos complexos ( $K_{a1}$  e  $K_{a2}$ ), foi utilizada a técnica de titulação potenciométrica<sup>(38)</sup>.

As titulações potenciométricas foram realizadas num recipiente de vidro de parede dupla em atmosfera inerte de Nitrogênio, o qual foi pré-purificado por borbulhamento em pirogalol alcalino e em solução de Hidróxido de Potássio 1 N. Num

volume de 40ml de solução com força iônica 0,1 M de  $\text{KNO}_3$ , foi dissolvido aproximadamente 2 mM dos complexos, termostaticando-se a  $298,0 \pm 0,1$  K. Como titulante foi utilizado uma solução 0,08686 Normal de Hidróxido de Potássio isenta de carbonatos através de uma bureta automática de precisão de 0,01 ml.

Os valores das constantes,  $\text{pK}_{a1}$  e  $\text{pK}_{a2}$ , dos complexos foram determinados através do Programa PKAS<sup>(22)</sup>, que é uma nova forma de computar sucessivas constantes de protonação em complexos metálicos.

As curvas de formação quantificando as concentrações das espécies di, mono e deprotonadas (Figuras 3.2, 3.4, 3.6, 3.8 e 3.22) foram obtidas a partir das equações de equilíbrio (1.11) e (1.12).

Ao efetuar o plote, sugerido pelas Equações (1.15), (1.16) e (1.17), do valor da concentração de cada espécie versus pH, tomou-se o cuidado de corrigir o valor de  $[\text{H}^+]$ <sup>(54)</sup>, uma vez que as determinações foram realizadas em soluções com força iônica igual a 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ . Calculando-se a força iônica ( $\mu$ ), através da relação:

$$\mu = \frac{1}{2} \cdot \sum M_i \cdot Z_i^2 \quad (2.1)$$

onde, M = molaridade e Z = carga do íon, obteve-se o valor de  $\mu = 0,1$  M, utilizado na relação:

$$-\log \gamma_{+-} = \frac{0,5 \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} - 0,10 \mu \quad (2.2)$$

onde  $Z_1$  e  $Z_2$  são as cargas +1 e -1. Obteve-se então um valor de  $\gamma = 0,7760$  ou  $-\log \gamma = 0,1101$ . Finalmente corrigiu-se cada valor de pH através da relação:

$$\log [EH^+] = -pH - \log \gamma_{+-} \quad (2.3)$$

Todos os dados foram tratados em microcomputador através do Programa Basic (2.1) (Ver apêndice no final deste capítulo).

### 2.3.3 - Voltametria Cíclica.

Todos os voltamogramas foram obtidos na temperatura de 298 K em atmosfera inerte de Argônio ultra-puro a várias velocidades de varredura. Em casos especiais onde a velocidade de hidrólise dos complexos foi muito elevada (pH fortemente ácido), a velocidade de varredura foi sempre alta em torno de 200 mV/s.

Através dos traçados voltamétricos puderam ser determinados diretamente os valores de  $E_{1/2}$  (Potencial médio),  $\Delta E_p$  (diferença entre os potenciais de pico, catódico e anódico),  $i_{pc}/i_{pa}$  (razão entre as intensidades dos picos catódico e anódico) e indiretamente, pelo valor de  $\Delta E_p$ , o valor de  $n$  (número de elétrons envolvidos) que é igual a  $59/n$  mV<sup>(37)</sup>, informando sobre

a reversibilidade das reações dos acoplamentos, corroboradas pelos valores de  $i_{pc}/i_{pa}$  que deve ser de aproximadamente igual a um<sup>(37)</sup>.

Dois métodos foram utilizados para se determinar os valores de  $E^{0,298}$ :

I) Através das Equações (1.22 ou 1.24 e 1.25), obteve-se para cada pH, o potencial padrão. Para valores constantes de  $m$ , calculou-se a média para o respectivo acoplamento<sup>(38)</sup>.

II) Plotou-se  $E_{1/2}$  vs pH, sugerido pela Equação:

$$E_{1/2} = E^{0,298} - 0,059 \left( \frac{m}{n} \right) \text{ pH} \quad (2.4)$$

onde obteve-se do coeficiente linear o valor de  $E^{0,298}$  e do angular a razão entre o número de prótons e elétrons  $m/n$ <sup>(55)</sup>. Como  $n$  pôde ser determinado pelos valores de  $\Delta E_p$ , os valores de  $m$  foram facilmente obtidos.

Através dos gráficos obtidos pelo método (II), puderam ser determinados, pela intersecção das retas (Figuras 3.10, 3.12, 3.14, 3.15 e 3.16), o valor das constantes de protonação ( $pK_{a1}$  e  $pK_{a2}$ ), neste caso pelo processo eletroquímico, que serão discutido oportunamente.

### 2.3.4 - Montagem de um voltamograma teórico.

A fim de comprovar a independência dos voltamogramas de cada acoplamento: Ni(II)/Ni(III) e Ni(III)/Ni(IV) e a comprovação teórica do resultado obtido experimentalmente, construiu-se um voltamograma utilizando as equações de Nicholson e Shain<sup>(37)</sup>, através de um programa plotador denominado "Lotus 1 2 3" e "Printgraph" no micro-computador PC-XT da Edisa, cujos resultados serão discutidos oportunamente.

Todos os demais dados obtidos no estudo de voltametria cíclica, foram processados no micro-computador TK 3000 //e, através do Programa Basic 2.1 (ver apêndice no final deste capítulo).

## 2.4 - SÍNTESE.

### 2.4.1 - Ligante DPMH.

O ligante 2-Oximino-3-metil-4-aza-5- $\alpha$ -piridil -

$\Delta^3$ -penteno (Diacetilmonoxima- $\beta$ -Piridil-(2)-Metilimina)<sup>(9)</sup> (DPMH) foi preparado através da dissolução de 5 g (49,5 mmoles) (pequeno excesso) de Monoxima-2,3-butanodiona (Diacetilmonoxima) em 20 ml de éter Diisopropílico com 4,7 ml (5 g - 46,2 mmoles) de 2-(Aminoetil) piridina. A mistura foi refluxada por 1 hora e resfriada a 273 K. Os cristais formados foram filtrados, lavados com Alcool Etilico e recristalizado no mesmo solvente, obtendo-se cristais incolores em forma de agulhas<sup>(9)</sup> que foram filtrados, lavados com éter Etilico e então dissecados sob vácuo. O composto foi acondicionado em frasco bem vedado para evitar a ocorrência de hidrólise devido a umidade.

### 2.4.2 - Ligante BPEH.

O ligante 2-oximino-3-metil-4-aza-6- $\alpha$ -piridil- $\Delta^3$ -hexeno (Diacetilmonoxima- $\beta$ -piridil-(2)-Etilimina)<sup>(10)</sup> (BPEH) foi preparado através da dissolução de 5 g (49,5 mmoles) (pequeno excesso) de Monoxima-2,3-butanodiona (Diacetilmonoxima) em 20 ml de éter Diisopropílico com 4,9 ml (5g - 40,9 mmoles) de 2-(2 Aminoetil) piridina. A mistura foi refluxada por 1 hora e resfriada a 273 K

por 24 horas. Os cristais formados, foram filtrados e lavados com Alcool Etílico, obtendo-se cristais incolores em forma de placas alongadas<sup>(10)</sup> que foram filtrados, lavados com éter Etílico e dissecados sob vácuo. O composto foi acondicionado em frasco bem vedado para evitar a ocorrência de hidrólise devido a umidade.

#### 2.4.3 - Complexo $[Ni^{II}(DPMH)_2](NO_3)_2$ :

O presente complexo foi preparado adicionando-se 0,3g (1 mmol) de  $[Ni^{II}(OH_2)_6](NO_3)_2$  a uma solução etandlica (5 ml) de 0,4 g (2 mmol) de DPMH sob agitação constante<sup>(9)</sup>. A solução mudou de cor, formando imediatamente um precipitado amorfo de cor marrom, o qual foi filtrado, lavado com Alcool Etílico e éter Etílico, secado em vácuo e acondicionado em frasco escuro sob refrigeração. De modo similar foi isolado o complexo com o contra-íon  $ClO_4^-$ , apresentando as mesmas características.

#### 2.4.4 - Complexo $[Ni^{IV}(DPM)_2](ClO_4)_2$ :

A exemplo de outros trabalhos<sup>(38)</sup>, quando o ligante DPMH foi tratado com  $HNO_3$  concentrado, ocorreu uma violenta reação liberando gás nitroso. A solução obtida também não apresentou propriedades quelantes sobre íons metálicos,

comprovando a destruição do ligante livre pelo  $\text{HNO}_3$  concentrado.

Foi tratada uma amostra de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2](\text{NO}_3)_2$ , em temperatura levemente superior à ambiente, com Ácido Nítrico concentrado<sup>(38)</sup>, com o aparecimento de uma cor vermelha intensa, seguido de um rápido resfriamento em banho de gelo, não havendo evolução de gás nitroso. Ao ser adicionado  $\text{NaClO}_4$  houve a formação de um precipitado vermelho escuro, o qual foi filtrado, lavado com Alcool Etílico e Éter Etílico, secado em vácuo e acondicionado em frasco escuro sob refrigeração. Outros agentes oxidantes tais como: Persulfato de Amônio e Peróxido de Chumbo, foram também examinados, porém não mostraram a mesma eficiência do Ácido Nítrico concentrado.

O complexo isolado, mesmo em meio refrigerado, mudou lentamente para um sólido de coloração idêntica ao complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2](\text{NO}_3)_2$ , a exemplo do que ocorreu com o complexo hexadentado amino-imino-oxima<sup>(38)</sup>. Em solução aquosa essa mudança foi mais rápida.

#### 2.4.5 - Complexo $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2](\text{NO}_3)_2$ :

O presente complexo foi preparado adicionando-se 0,3 g (1 mmol) de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_6](\text{NO}_3)_2$  a uma solução etanólica (5 ml) de 0,42g (2 mmoles) de DPEH sob agitação constante<sup>(10,56)</sup>. Gradualmente a solução passou para uma cor marrom

avermelhada, formando após 24 horas, cristais em forma de longas agulhas de mesma coloração, que após filtrados e lavados com Álcool Etílico e éter Etílico foi secado em vácuo e acondicionado em frasco escuro sob refrigeração. De modo similar foi isolado o complexo com o contra-íon  $\text{ClO}_4^-$ , porém os cristais formados apresentaram formatos cúbicos.

#### 2.4.6 - Complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2](\text{ClO}_4)_2$

O presente complexo foi preparado adicionando-se 0,26 g (1,3 mmol) de  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2]$  a uma suspensão aquosa (5 ml) de 0,5 g (2,6 mmoles) de DPMH sob agitação constante<sup>(9)</sup>. Gradualmente a solução passou para uma cor vermelha intensa. Finalmente adicionou-se 0,5 g de  $\text{NaClO}_4$  (em excesso) formando imediatamente um precipitado amorfo vermelho escuro, que após filtrado e lavado com Álcool Etílico e éter Etílico, foi secado em vácuo e acondicionado em frasco escuro sob refrigeração.

#### 2.4.7 - Complexo $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMNO})_2](\text{ClO}_4)_2$

O presente complexo foi preparado a partir do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]\text{Cl}_2$ , deixado em repouso até que permanecesse constante o valor do comprimento de onda no espectro eletrônico visível em 570 nm (solução aquosa) e 580 nm (solução etanólica). Após a adição de  $\text{NaClO}_4$  formou-se um

precipitado de cor violeta escura que após filtrado e lavado com Álcool Etílico e Éter Etílico foi secado em vácuo e acondicionado em frasco escuro sob refrigeração.

#### 2.4.8 - Complexo $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]ClO_4$ :

O presente complexo foi preparado adicionando-se 0,39 g (1,4 mmol) de  $[Fe^{II}(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$  a uma suspensão aquosa (5 ml) de 0,58g (2,8 mmol) de DPEH sob agitação constante<sup>(9)</sup>. Gradualmente a solução passou para uma cor vermelha intensa. Finalmente adicionou-se 0,5 g de  $NaClO_4$  (em excesso) formando imediatamente um precipitado amorfo vermelho escuro, que após filtrado e lavado com Álcool Etílico e Éter Etílico foi secado em vácuo e acondicionado em frasco escuro sob refrigeração.

## 2.5 - CARACTERIZAÇÃO:

### 2.5.1 - $[Ni^{II}(DPMH)_2]^{2+}$ :

Entre outras formas de caracterização, a Análise Elementar (Tabela 2.1) mostrou boa correlação entre a composição experimental e calculada. O íon metálico do complexo possui um sistema de distribuição eletrônica  $d^8$ , portanto, alto spin e paramagnético<sup>(43)</sup>. Como o efeito nefelauxético total de um complexo  $MX_n$  é proporcional ao produto  $h_X \cdot K_M$ , a partir da Equação (1.1) e valores de  $h_X = 1,5$  ( $X$ =Etilenodiamina) e  $K_M = 0,12$  ( $M = Ni(II)$ ), foi calculada uma aproximação da relação nefelauxética  $B'/B = 0,82$  (Equação 1.2), para o presente complexo, onde  $B$  e  $B'$  são os parâmetros de Racah. Em solução aquosa o complexo apresentou uma banda eletrônica em aproximadamente  $12.720 \text{ cm}^{-1}$  (786 nm) ( $\epsilon = \pm 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) devido à transição  ${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}$  (F) ( $\nu_1$ ) a qual determinou um valor de  $Dq$  igual a  $1.272 \text{ cm}^{-1}$ , um ombro a  $20.000 \text{ cm}^{-1}$  (500 nm), devido à transição  ${}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}$  (F) ( $\nu_2$ ), relativo a uma banda encoberta por uma transição de Transferência de Carga (TC) emergente na região visível, que contém dois picos na região do Ultra-Violeta com um ombro a  $34.230 \text{ cm}^{-1}$  (293 nm), uma banda a

**Tabela (2.1) - Resultado das Análises Elementares.**

Complexo	% C		%N		%H	
	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.	Calc.	Exper.
(I)	40,56	39,31	18,92	19,26	4,94	4,75
(II)	41,99	42,15	17,81	17,65	5,45	5,36
(III)	37,70	37,75	13,19	12,99	4,11	4,13
(IV)	43,33	43,12	13,78	14,12	5,62	4,99

(I) -  $[\text{Ni}(\text{DPMH})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$  P.M. = 592,21 g.mol<sup>-1</sup>.

(II) -  $[\text{Ni}(\text{DPEH})_2] (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  P.M. = 629,27 g.mol<sup>-1</sup>.

(III) -  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2] (\text{ClO}_4)_2$  P.M. = 637,22 g.mol<sup>-1</sup>.

(IV) -  $[\text{Fe}(\text{DPEH})(\text{DPE})] \text{ClO}_4 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$  P.M. = 609,85 g.mol<sup>-1</sup>.

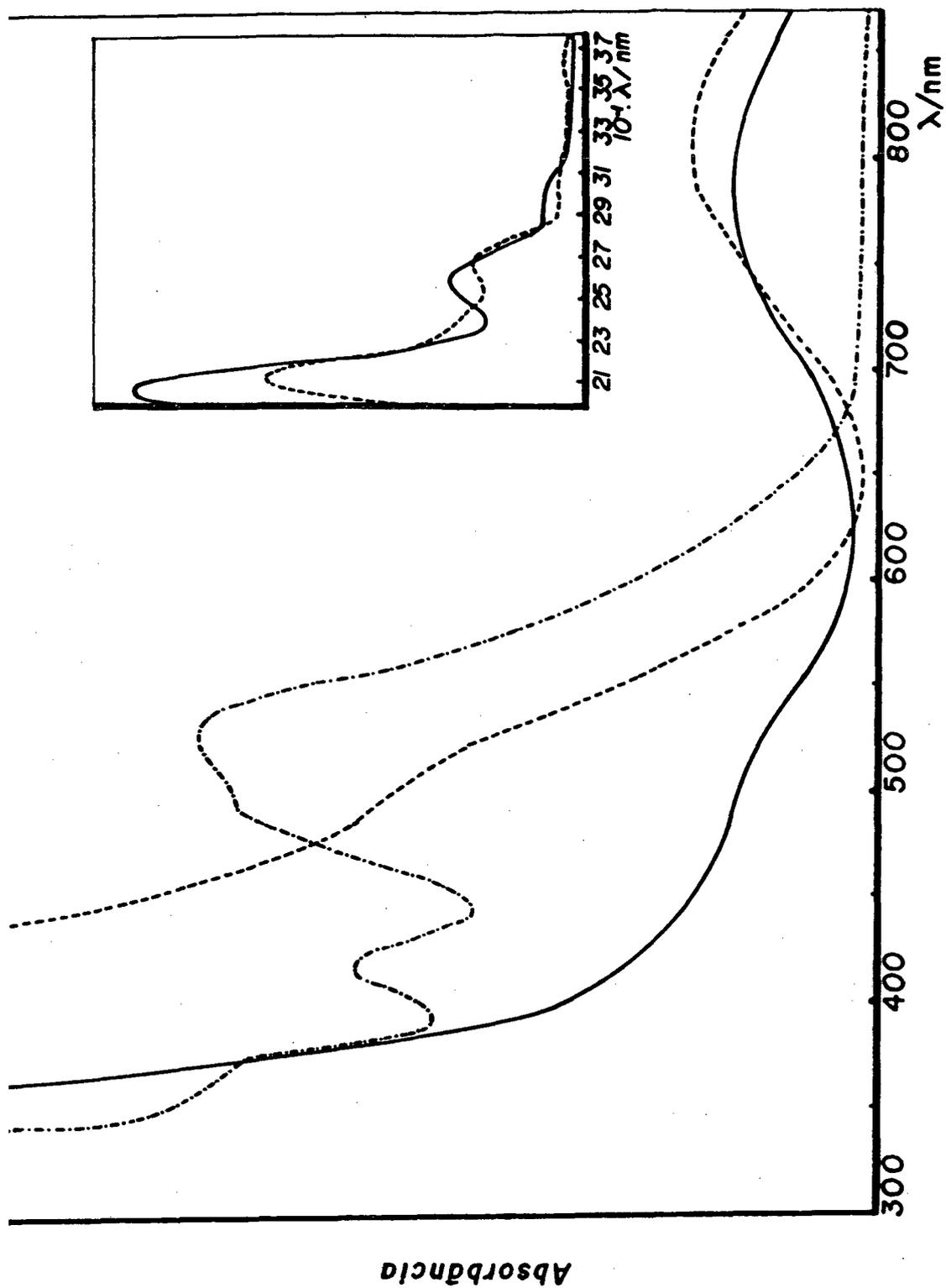


Figura (2.1) - Espéctros do Visível e Ultra-Violeta para os complexos de Níquel: (—)  $[Ni(DPMH)_2]^{2+}$ ; (-----)  $[Ni(DPEH)_2]^{2+}$  e (-·-·-)  $[Ni(DPM)_2]^{2+}$ .

**Tabela (2.3) - Dados sobre Infra-Vermelho.**

Complexo \ Radical	ON	C=N/C=C	Anel	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	N-O
	$\lambda^{-1}/\text{cm}^{-1}$					
(I)	3400	1670-1610	*	1390	-	1060, 1050
(II)	3400	1670-1610	1485-1380	-	1100	*
(III)	3300	1650-1575	*	1380	-	1065, 1040
(IV)	3300	1610-1570	1485-1320	-	1100	*
(V)	3300	1630-1610	1470-1340	-	1100	*
(VI)	3400	1640-1600	1480-1330	-	1080	*
(VII)	?	1650-1600	1440-1340	-	1100	(N=0:1590)

(\*) - Bandas encobertas ou pela Banda do Rad. ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

(I) - [Ni(DPMH)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (V) - [Fe(DPMH)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

(II) - [Ni(DPMH)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; (VI) - [Fe(DPEH)(DPE)]ClO<sub>4</sub>;

(III) - [Ni(DPEH)<sub>2</sub>] (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; (VII) - [Fe(DPMNO)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

(IV) - [Ni(DPEH)<sub>2</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

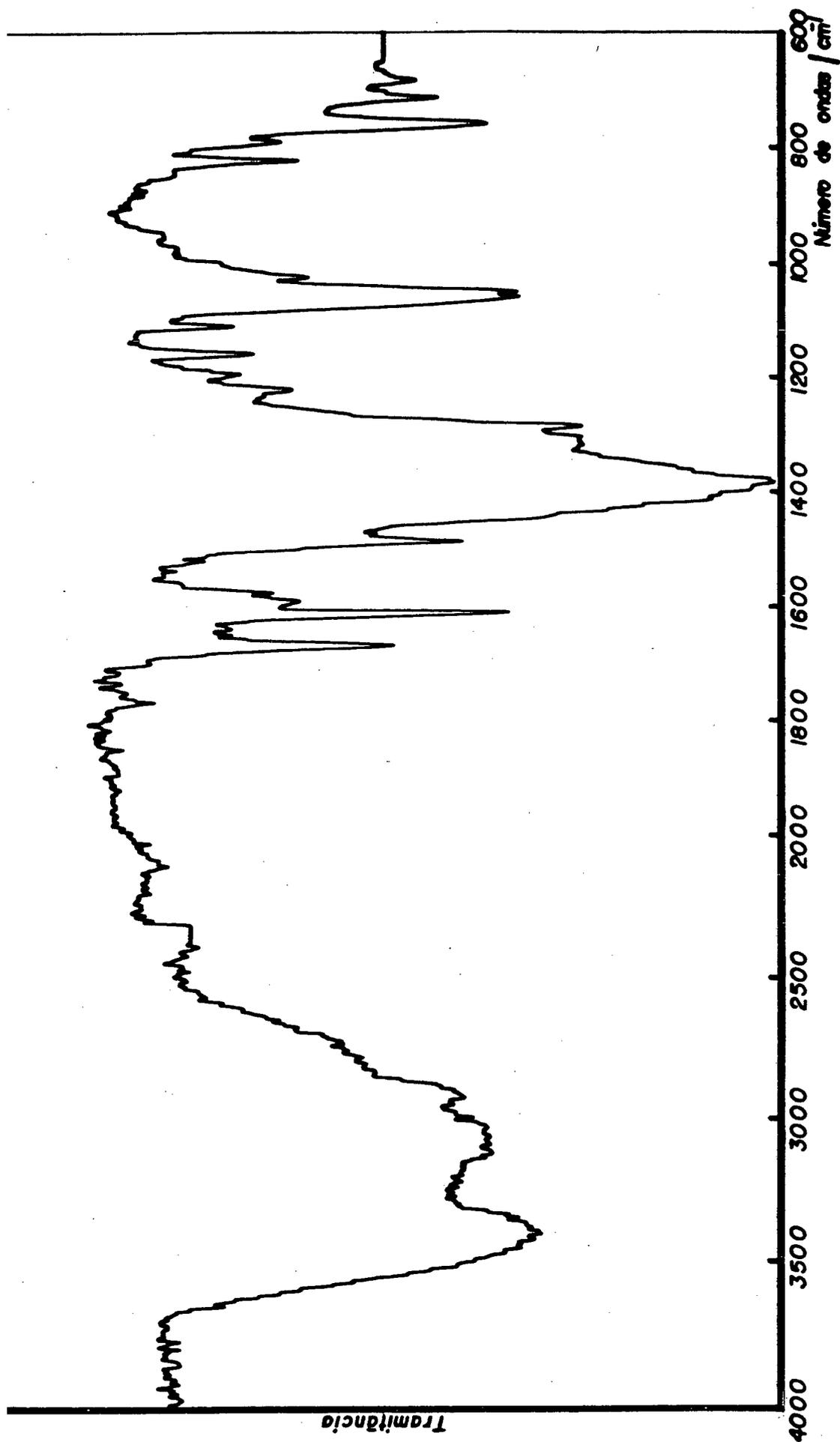


Figura (2.2) - Espectro do Infra-Vermelho para o complexo  
 $[\text{Ni}(\text{DPMH})_2] \cdot (\text{NO}_3)_2$ .

37.740  $\text{cm}^{-1}$  (254 nm) e uma transição de  $\lambda_{\text{máx.}}$  à 30.500  $\text{cm}^{-1}$  (198 nm) (Tabela 2.2 a Figura 2.1). O valor teórico de  $\nu_2 = 19.740$   $\text{cm}^{-1}$  (507 nm), foi calculado a partir do valor de  $Dq$  e  $B'$  que é igual a 844,6 (Equação 1.1), através da Equação (1.5), guardando boa correlação com o valor experimental. Para  $\nu_3$ , encoberta pela banda TC, deveria apresentar um valor de aproximadamente 31.100  $\text{cm}^{-1}$  (322 nm) (Equação 1.6). Em meio alcoólico não houve mudanças na posição das bandas.

Espectros de IV mostraram frequências "stretching", características dos grupos OH, N-O e anel piridínico dos ligantes e complexos e são ilustradas na Figura (2.2) e Tabela (2.3). Complexos de Níquel (II) contendo a função alfa-dimínica normalmente mostram duas bandas distintas na região de 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  (43), as quais são devidas ao acoplamento "stretching" C-N e C-C, posições que não diferem muito entre si (57).

### 2.5.2 - $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPH})_2]^{2+}$ .

Complexo amorfo de cor vermelha intensa com um sistema de distribuição eletrônica  $d^6$ , portanto, baixo spin e diamagnético (38), mostrou uma banda TC a 19.050  $\text{cm}^{-1}$  (525 nm) ( $\epsilon$  aprox. 6.000  $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), contendo um ombro a 20.160  $\text{cm}^{-1}$  (496 nm) ( $\epsilon$  aprox. 5700  $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e outra TC a 24.100  $\text{cm}^{-1}$  (415 nm)

Tabela (2.2) - Dados Espectrofotométricos de UV-Visível.

Complexo	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$	$\nu_7$
	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\lambda^{-1} \text{cm}^{-1}$
Meio Aquoso							
(I)	12.720	20.000*	-	-	34.130*	37.740	49.505
(II)	12.350	20.000*	-	-	34.600*	38.610	49.505
(III)	19.050	20.160*	24.100	-	28.570*	-	-
(IV)	15.630*	19.270	21.550*	26.320	32.790*	40.320*	51.550
(V)	18.830	21.500	25.710*	26.810	32.050	39.060	50.500
(VI)	17.540	21.550	27.400	-	35.840*	39.840*	51.020
Meio Alcoólico							
(IV)	15.630*	19.010	21.280*	25.770	31.150	-	-
(V)	-	18.830	21.280	25.640*	31.650	-	-
(VI)	-	17.330	21.370	26.880	-	-	-
(*) - Ombro.							
(I) - $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ ;				(IV) - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ ;			
(II) - $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ ;				(V) - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^{2+}$ ;			
(III) - $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPM})_2]^{2+}$ ;				(VI) - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMNO})_2]^{2+}$ ;			

( $\epsilon$  aprox.  $4.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Tabela 2.2 e Figura 2.1).

### 2.5.3 - $[\text{Ni}^{II}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ .

A Análise Elementar (Tabela 2.1), revelou uma excelente correlação entre os valores calculados e experimentais de porcentagens de CHN.

O íon metálico do complexo possui um sistema de distribuição eletrônica  $d^8$ , alto spin e paramagnético<sup>(43)</sup>. A partir da Equação (1.1) e valores de  $h_X = 1,5$  ( $X = \text{Etilenodiamina}$ ) e  $K_M = 0,12$  ( $M = \text{Ni(II)}$ ), foi calculada uma aproximação para o presente complexo da relação nefelauxética  $B'/B$  que é igual a 0,82 (Equação 1.2), onde  $B =$  parâmetro de Racah. Em solução aquosa o complexo apresentou uma banda eletrônica em aproximadamente  $12.350 \text{ cm}^{-1}$  (810 nm) ( $\epsilon \pm 50 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) devido à transição  ${}^3A_{2g} - {}^3T_{2g}(F)$  ( $\nu_1$ ) a qual determinou um valor de  $Dq$  igual a  $1.235 \text{ cm}^{-1}$ , um ombro a  $20.000 \text{ cm}^{-1}$  (500 nm), devido à transição  ${}^3A_{2g} - {}^3T_{1g}(F)$  ( $\nu_2$ ), relativo a uma banda encoberta por uma transição de Transferência de Carga (TC) emergente na região do visível, com dois picos na região do Ultra-Violeta contendo um ombro a  $34.600 \text{ cm}^{-1}$  (289 nm), uma banda a  $38.610 \text{ cm}^{-1}$  (259 nm) e uma transição de  $\lambda_{\text{máx.}}$  a  $49.500 \text{ cm}^{-1}$  (202 nm)

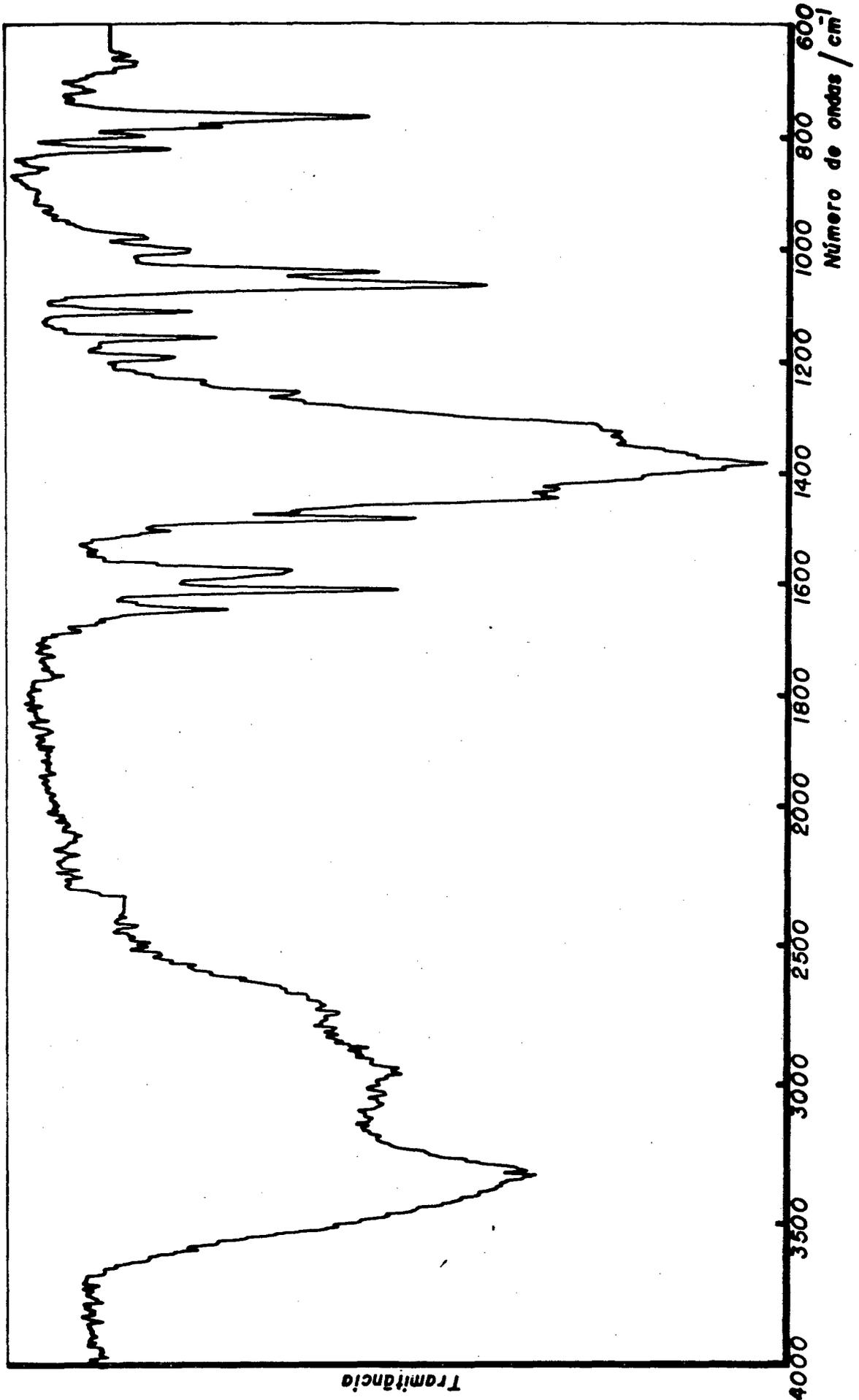


Figura (2.3) - Espectro do Infra-Vermelho para o complexo  $[\text{Ni}(\text{DPEH})_2](\text{NO}_3)_2$ .

(Tabela 2.2 e Figura 2.1). O valor teórico de  $\nu_2 = 19.258 \text{ cm}^{-1}$  (519 nm), foi calculado a partir do valor de  $Dq$  a  $B'$  que é igual a 844,6 (Equação 1.1), através da Equação (1.5), guardando boa correlação com o valor experimental. O valor teórico para  $\nu_3$ , encoberta pela banda TC, deveria apresentar um valor em torno de  $30.449 \text{ cm}^{-1}$  (328 nm) (Equação 1.6). Em meio alcoólico não houve mudanças na posição das bandas.

Frequências "stretching" dos grupos OH, NO e piridínico estão presentes na Tabela (2.3) e Figura (2.3). O presente complexo mostra duas bandas distintas na região de 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  provenientes dos acoplamentos "stretching" C-N e C-C<sup>(57)</sup>.

#### 2.5.4 - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPNH})_2]^{2+}$ :

A Análise Elementar (Tabela 2.1), revelou excelente correlação entre as porcentagens calculadas e experimentais de CHN.

O íon metálico do complexo é isoeletrônico ao Ni (IV), com um sistema eletrônico  $d^6$ , portanto, baixo spin e diamagnético<sup>(1,43)</sup>. Em solução aquosa, apresentou, na região do visível, uma banda com  $\lambda_{\text{máx.}}$  a  $19.270 \text{ cm}^{-1}$  (519 nm) ( $\epsilon=7.500 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) com um ombro em  $15.630 \text{ cm}^{-1}$  (640 nm) e outro em  $21.550 \text{ cm}^{-1}$  (464 nm) ( $\epsilon=4.600 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e outra banda em  $26.320$

$\text{cm}^{-1}$  (380 nm) ( $\epsilon=6.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Na região do Ultra-Violeta, apresentou uma banda a  $51.550 \text{ cm}^{-1}$  (194 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $39.000 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) e os outros dois, bem aproximados, a  $44.250$  e  $40.320 \text{ cm}^{-1}$  ( $\epsilon$  aprox.  $19.800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) (Tabela 2.2 e Figura 2.4). Em meio alcohólico as bandas TC foram deslocadas para mais baixa energia, sendo a primeira a  $19.010 \text{ cm}^{-1}$  (526 nm), o ombro passou de 464 para 470 nm, a segunda banda TC de 380 para 388 nm; e onde a 305 nm mostrava um ombro, passou a existir uma banda bem definida, só que a  $31.250 \text{ cm}^{-1}$  (321 nm).

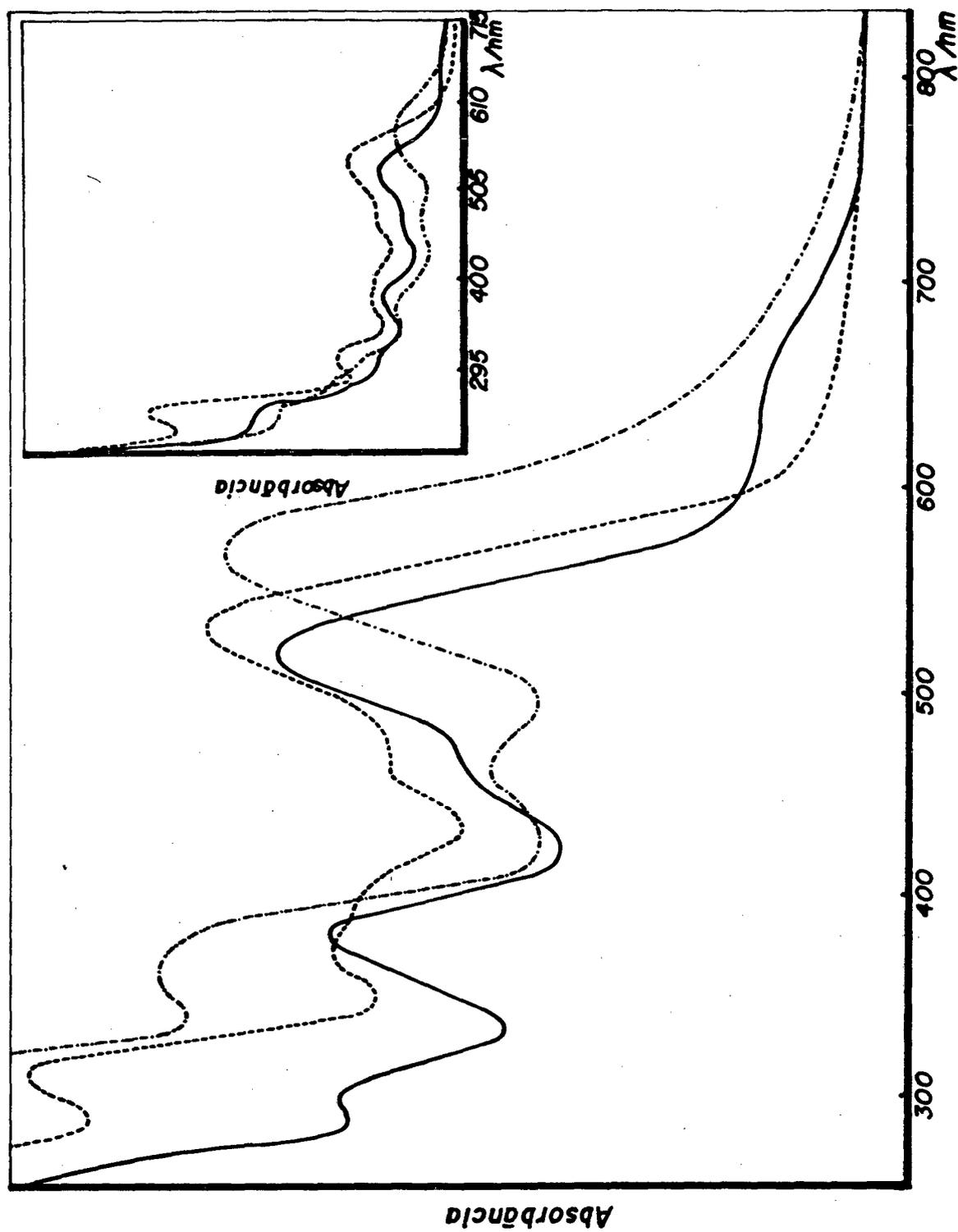
O espectro do Infra-Vermelho apresentou bandas características C-N e C-C deslocadas para mais baixas frequências que as correspondentes nos complexos de Níquel ( $1650-1610 \text{ cm}^{-1}$ ), devido a contribuição de Transferência de Carga do metal  $\longrightarrow$  ligante (orbital antiligante)<sup>(58,59)</sup>, para o estado fundamental. As referidas bandas, para o  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  estão a  $1630$  e  $1610 \text{ cm}^{-1}$  (Tabela 2.3 e Figura 2.5)<sup>(57)</sup>.

### 2.5.5 - $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMHO})_2]^{2+}$ :

O presente complexo apresentou um espectro amorfo de cor violeta escura, cujo espectro eletrônico se mostrou muito parecido com o do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , de sistema eletrônico  $d^6$ , portanto, baixo spin e diamagnético. Em solução

aquosa apresentou uma cor violeta com um espectro na região do visível mostrando uma banda com  $\lambda_{\text{máx.}}$  em  $17.540 \text{ cm}^{-1}$  (570 nm) ( $\epsilon = 5.900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), uma banda em  $21.550 \text{ cm}^{-1}$  (464 nm) ( $\epsilon = 3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e outra em  $27.400 \text{ cm}^{-1}$  (365 nm) ( $\epsilon = 6.300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Na região do Ultra-Violeta apresentou uma banda máxima a  $51.010 \text{ cm}^{-1}$  (196 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $37.000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) com dois ombros: um a  $35.840 \text{ cm}^{-1}$  (279 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $9.800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) e o outro a  $39.840 \text{ cm}^{-1}$  (251 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $16.700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) (Tabela 2.2 e Figura 2.4). Em meio alcoólico as bandas TC foram deslocadas para mais baixa energia, sendo a primeira a  $17.330 \text{ cm}^{-1}$  (577 nm), o ombro passou de 464 para 468 nm e a outra TC de 365 para 372 nm.

O espectro Infra-Vermelho apresentou as bandas "stretching" C-N e C-C, deslocadas para mais baixas frequências, em relação aos complexos de Níquel, situando-se entre  $1650$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , devido a contribuição da Transferência de Carga do metal  $\rightarrow$  ligante (orbital antiligante)<sup>(58,59)</sup> para o estado fundamental. As referidas bandas do  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMNO})_2]^{2+}$  estão a  $1650$  e  $1700 \text{ cm}^{-1}$  (Tabela 2.3 e Figura 2.5)<sup>(57)</sup>, enquanto que a banda correspondente ao grupo -N=O, pode estar a  $1590 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.5).



**Figura (2.4)** - Espéctros do Visível e Ultra-Violeta para os complexos de Ferro: (—)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  e (---)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ ; e (-·-·-)  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMNO})_2]^{2+}$ .

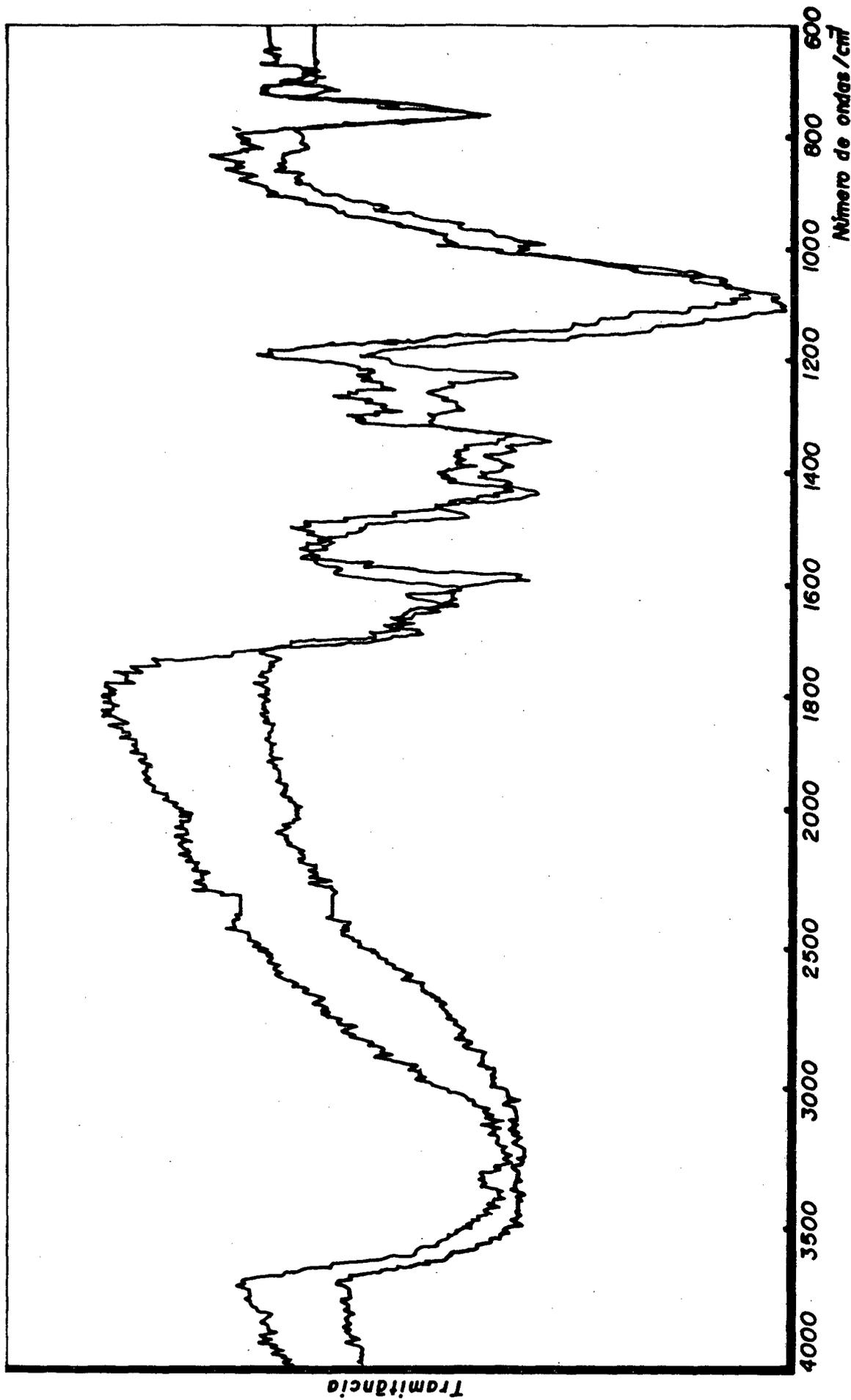


Figura (2.5) - Espectro do Infra-Vermelho para o complexo  
 $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]_2(\text{C104})_2$  (Traçado preto) e  
 $[\text{Fe}(\text{DPMNO})_2]_2(\text{C104})_2$ .

### 2.5.6 - $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+$ :

Os resultados da Análise Elementar (Tabela 2.1), revelaram uma boa correlação entre os valores calculados e experimentais, considerando-se a forma monoprotionada do complexo.

O presente complexo, apresentou características amorfas de coloração vermelha escura, isoeletrônico ao Níquel (IV), de sistema eletrônico  $d^6$ , conseqüentemente baixo spin e diamagnético<sup>(1,43)</sup>. Em solução aquosa apresentou, na região do visível, uma banda com  $\lambda_{m\acute{a}x.}$  a  $18.830\text{ cm}^{-1}$  (531 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $6.000\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), com um ombro característico em  $21.550\text{ cm}^{-1}$  (464 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $4.500\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e outra banda em  $26.810\text{ cm}^{-1}$  (373 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $4.700\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) com um discreto ombro em  $25.710\text{ cm}^{-1}$  (389 nm). Na região do Ultra-Violeta, apresentou uma banda máxima a  $50.500\text{ cm}^{-1}$  (198 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $20.300\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), uma banda a  $32.050\text{ cm}^{-1}$  (312 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $6.800\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e outra a  $39.060\text{ cm}^{-1}$  (256 nm) ( $\epsilon$  aprox.  $16.700\text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) (Tabela 2.2 e Figura 2.4). Em meio alcoólico, algumas bandas TC foram deslocadas para mais baixa energia, a primeira permaneceu constante, o ombro passou de 465 para 470 nm, a segunda transição TC de 373 nm ficou encoberta, permanecendo somente um ombro que em meio aquoso também aparecia em 389 nm, finalmente a banda de 312 nm passou a absorver em 316 nm.

A exemplo dos complexos de Ferro anteriores, o espectro do Infra-Vermelho apresentou bandas, características "stretching" C-N e C-C, deslocadas para mais baixas frequências, entre  $1640-1600\text{ cm}^{-1}$ , devido a contribuição das Transferências de Carga do metal  $\rightarrow$  ligante (orbital antiligante) (58,59), para o estado fundamental. As bandas do  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  estão a  $1605$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 2.3 e Figura 2.6) (57).

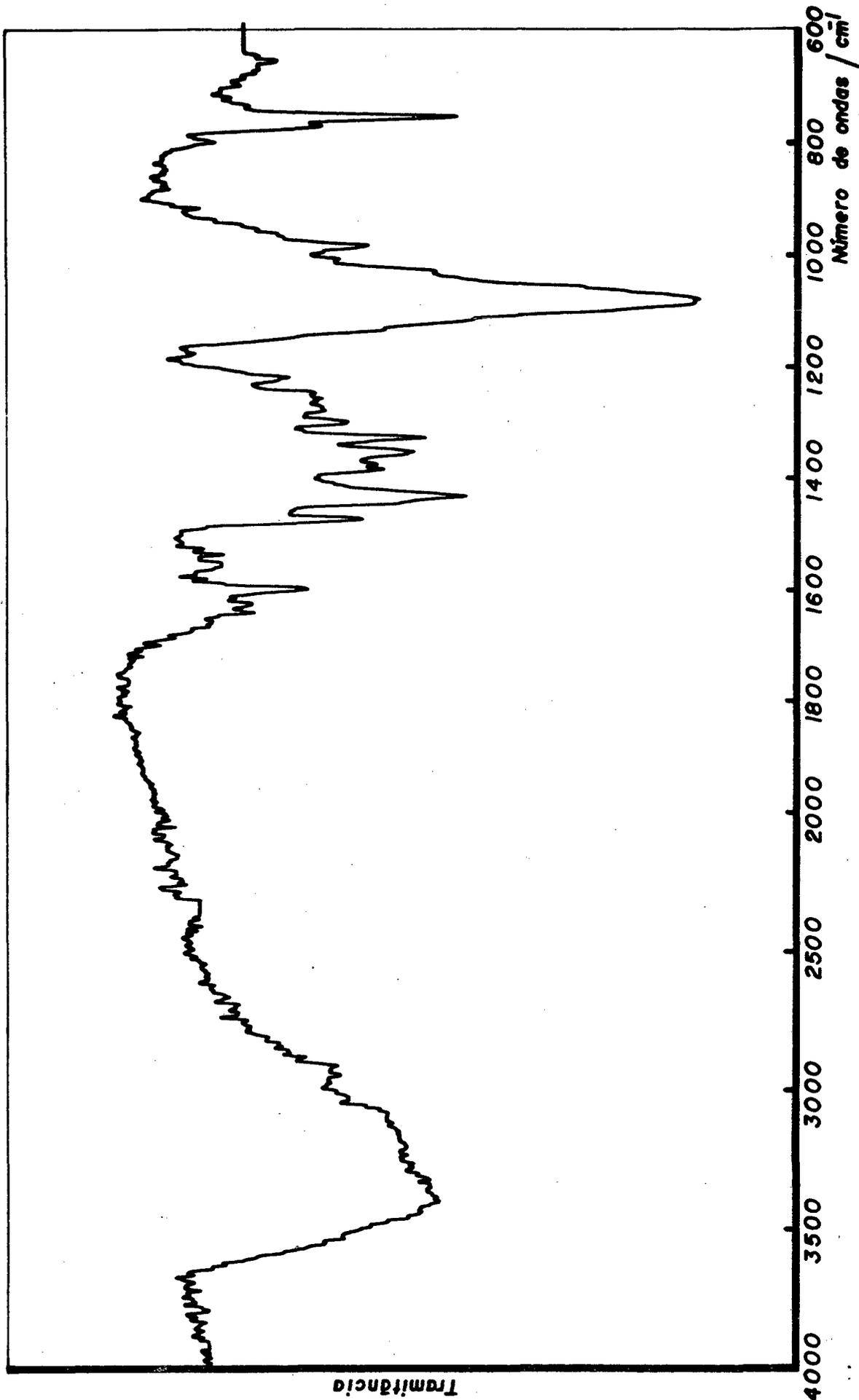


Figura (2.6) - Espéctro do Infra-Vermelho para o complexo  $[Fe(DPEH)(DPE)ClO_4]$ .

PROGRAMA BASIC (2.1).

```

5 HOME
6 PRINT "ESTE PROGRAMA ESTA APROPRIADO PARA OBTENOS RESULTADOS NA IMPRESSORA."
7 PRINT : PRINT "Se voce nao quiser o uso da mesma, opte pelo programa: CALC. VOLTAMETRIA, no menu principal."
8 PRINT : PRINT "Assim voce obterá os resultados, somente no vídeo"
9 PRINT : PRINT : INPUT "Aperte RETURN para continuar";A$
15 HOME
16 CLEAR
20 PR# 1
30 PRINT "XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
40 PRINT "Calculo do N. de Protons envolvidos na"
50 PRINT "Reacao de TRANSFERENCIA DE ELETRONS."
60 PRINT "Conforme a equacao:" : PRINT
70 PRINT "          n = (n/0.059) (d E(1/2)/dpH)"
80 PRINT "XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
90 PR# 0
95 PRINT
100 PRINT : PRINT "Ao encerrar os dados digite 999"
110 PRINT "Para anular um ponto digite 1000": PRINT
120 PRINT : PRINT : PRINT
130 DIM PH(30),E(30),PD(30),M(30),EP(30),DE(30),DP(30)
140 PRINT : INPUT "Nome do Complexo:";A$
150 PR# 1
160 PRINT "Nome do Complexo: ";A$: PRINT
170 PR# 0
180 FOR I = 1 TO 30
190 PRINT "pH(";I;")= "; TAB( 10);
200 INPUT ";PH(I)
210 IF PH(I) = 999 GOTO 290
220 IF PH(I) = 1000 THEN I = I - 1
230 PRINT "E1/2(";I;")= "; TAB( 15);
240 INPUT ";E(I): PRINT
250 IF E(I) = 999 GOTO 290
260 IF E(I) = 1000 THEN I = I - 1
270 N = N + 1
280 NEXT I
290 PR# 1
300 FOR I = 1 TO N
310 PRINT "pH(";I;")= ";PH(I); TAB( 15);"E1/2(";I;")= ";E(I)
320 NEXT I
330 PR# 0
340 PRINT
350 INPUT "N. de Eletrons envolvidos (n): ";NE
360 DIM PF(N),DF(N),DQ(N)
370 FOR I = 1 TO N
380 DF(I) = E(I) - E(I)
390 DQ(I) = PH(I) - PH(I)
400 NEXT I
410 PR# 1: PRINT : PRINT "N.de Eletrons envolvidos (n): ";NE: PRINT
420 FOR I = 2 TO N
430 PF(I) = DF(I) / DQ(I)
440 M(I) = (NE / 0.059) * PF(I)

```

```

442 DEF FN B(Y) = INT (10 * Y + .5) / 10
444 DEF FN C(M) = INT (100 * M + .5) / 100
446 DEF FN A(X) = INT (1000 * X + .5) / 1000
450 PRINT "N.de Protons ref.ao pH ";PH(I);": "; TAB( 30); FN C(N(I))
460 SM = SM + N(I)
470 NEXT I
480 MM = SM / (N - 1): PRINT : PRINT "Media do N.de Protons: ";MM
490 PR# 0
500 PRINT : PRINT : PRINT : INPUT "Deseja calcular o POTENCIAL PADRAO? (S/N)?:";C$
510 IF LEFT$(C$,1) = "N" THEN 15
520 PR# 1: PRINT : PRINT
530 PRINT "XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
540 PRINT "    Calculo do POTENCIAL PADRAO"
550 PRINT "        a partir da relacao:"
560 PRINT "            E'(298)=E(1/2)+0.059(m/n)pH"
570 PRINT "XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
580 PR# 0
590 INPUT "Numero de Protons (m): ";NP
600 INPUT "Numero de Eletrons (n): ";NE
610 PR# 1
620 PRINT : PRINT "N.de Protons (m)= ";NP
625 PRINT "N.de Eletrons (n)= ";NE: PRINT
630 FOR I = 1 TO N
640 EP(I) = E(I) + 0.059 * (NP / NE) * PH(I)
650 NEXT I
690 PRINT "TABELA DE DADOS S/ A VOLTAMETRIA CICLICA"
700 PRINT "-----"
720 PRINT "  b  pH  E1/2  dpH  dE1/2  m  E'(298)"
730 PRINT "      V      V      V"
740 PRINT "-----"
750 FOR I = 1 TO N
760 PRINT " ";I; TAB( 5);PH(I); TAB( 11);E(I); TAB( 16); FN C(DB(I)); TAB( 22); FN A(DF(I));
761 PRINT TAB( 28); FN B(M(I)); TAB( 34); FN A(EP(I))
765 SP = SP + EP(I)
770 NEXT I
780 PRINT "-----"
782 HP = SP / N
784 PRINT "MEDIA DO POTENCIAL PADRAO: ";NP
786 PRINT "-----"
790 PRINT : PRINT
800 PR# 0
810 INPUT "Deseja calcular as derivadas ponto a ponto da curva? (S/N)?:";C$
820 IF LEFT$(C$,1) = "N" THEN 15
830 PR# 1
840 PRINT "XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
850 PRINT "    Calculo das DERIVADAS PONTO A PONTO"
870 PRINT "        de uma curva"
890 PRINT "XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX"
910 PRINT : PRINT : PRINT "Resultado: ": PRINT
920 DIM PM(N)
930 FOR I = 1 TO (N - 1)
940 DE(I) = E(I) - E(I + 1)
950 DP(I) = PH(I + 1) - PH(I)
960 PD(I) = DE(I) / DP(I)
970 PM(I) = (PH(I) + PH(I + 1)) / 2

```

```
1000 PRINT "pH (";I;","; (I + 1);")= "; FN C(PH(I)); TAB( 17);"de Derivada= "; FN A(PD(I))
1010 NEXT I
1020 PRINT : PRINT : PRINT : PR# 0
1030 PRINT : PRINT
1035 INPUT "Deseja retornar a calc. o N. de protons envolvidos na reação do eletrodo? (S/N)? ";C$
1040 IF LEFT$(C$,1) = "S" THEN 15
1050 END
```

## PROGRAMA BASIC (2.2).

```

5 HOME
10 PRB 1
15 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
20 PRINT "CALCULO DA CONCENTRACAO DOS ESTADOS DE"
21 PRINT "-----"
25 PRINT : PRINT " PROTONACAO DE COMPLEXOS INORGANICOS"
26 PRINT "-----"
30 PRB 0: PRINT : PRINT
33 INPUT "SIMBOLO QUIMICO DO METAL DO COMPLEXO: ";M$
35 PRINT : INPUT "Sigla do ligante protonado: ";L$
36 INPUT "Sigla do ligante desprotonado: ";N$
40 PRINT : PRINT : INPUT "CONC.MOLAR TOTAL DO COMPLEXO=" ;CT: PRINT
43 PRB 1: PRINT : PRINT
45 PRINT "CONC. TOTAL DO COMPLEXO=" ;CT; " Molar": PRINT
47 PRB 0
50 INPUT " pK1= ";PK: PRINT
55 INPUT " pK2= ";PL: PRINT
60 PRB 1
63 PRINT "pK1= ";PK;" pK2= ";PL
64 PRINT : PRINT : PRINT
67 PRB 0
70 DIM C1(30),C2(30),C3(30),PH(30),PI(30),H(30)
75 PRINT : PRINT : PRINT "Ao encerrar os dados de pH digite 999"
76 PRINT : PRINT
80 FOR I = 1 TO 30
85 PRINT " pH(" ;I;" )= "; TAB( 10);
90 INPUT " ";PH(I)
95 IF PH(I) = 999 GOTO 110
97 N = N + 1
100 NEXT I
110 K1 = 10 ^ ( - PK)
120 K2 = 10 ^ ( - PL)
130 FOR I = 1 TO N
140 PI(I) = PH(I) - 0.1101
150 H(I) = 10 ^ ( - PI(I))
160 NEXT I
163 DEF FN A(X) = INT (1000000 * X + .5) / 1000000
165 FOR I = 1 TO N
170 C1(I) = CT / (1 + (K1 / H(I)) + (K1 * K2 / (H(I) * H(I))))
180 NEXT I
220 FOR I = 1 TO N
230 C2(I) = (K1 * C1(I)) / H(I)
240 NEXT I
270 FOR I = 1 TO N
280 C3(I) = (K1 * K2 * C1(I)) / (H(I) * H(I))
300 NEXT I
310 PRB 1
315 PRINT "=====
320 PRINT " pH ";M$;"(" ;L$;" )2 ";M$;"(" ;L$;" )(" ;N$;" ) ";M$;"(" ;N$;" )2"
323 PRINT "-----"
325 FOR I = 1 TO N
330 PRINT " ";PH(I); TAB( 6); FN A(C1(I)); TAB( 19); FN A(C2(I)); TAB( 32); FN A(C3(I))

```

```
335 NEXT I
337 PRINT "-----"
340 PR# 0
400 INPUT "Deseja retornar a calcular?(S/N?): ";K$
410 IF LEFT$(K$,1) = "S" THEN 05
420 END
```

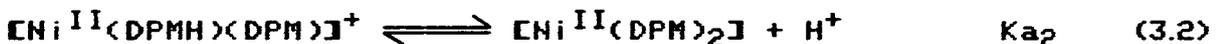
## CAPITULO III

### 3 - RESULTADOS.

#### 3.1 - TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA.

##### 3.1.1 - $[Ni^{II}(DPMH)_2]^{2+}$ .

O complexo de Níquel (II) foi titulado potenciométricamente com solução alcalina (Figura 3.1), obtendo-se dados que permitiram o cálculo das constantes de protonação, obtendo-se os valores de  $pK_{a1} = 5,85 \pm 0,02$  e  $pK_{a2} = 7,57 \pm 0,01$ , cujos equilíbrios entre as espécies protonadas e deprotonadas, puderam então, serem expressos pelas equações:



As curvas de formação (Figura 3.2) das três espécies envolvidas (Equações 3.1 e 3.2), foram construídas a partir das constantes de equilíbrio. Examinando a Figura (3.2), observa-se que a  $pH < 5$ , a espécie  $[Ni^{II}(DPMH)_2]^{2+}$  está em maior

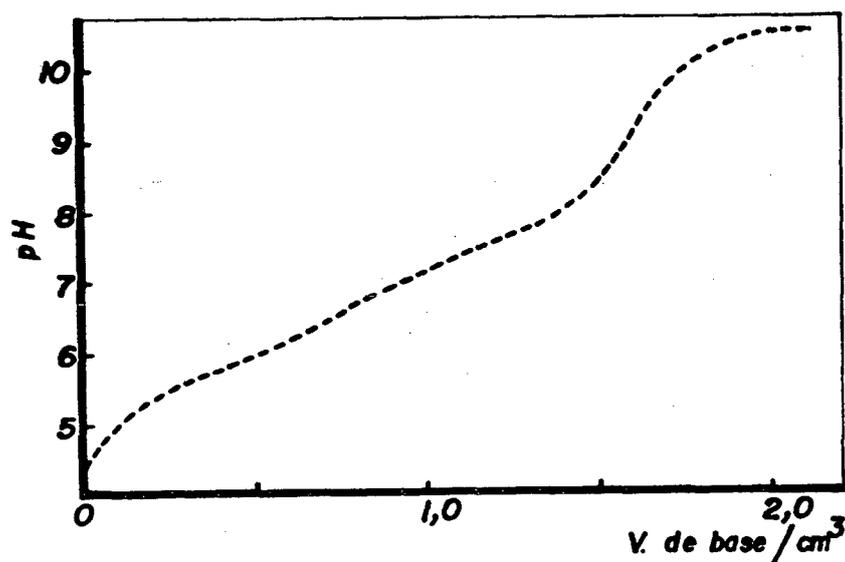


Figura (3.1) - Curva de Titulação do complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  com solução alcalina de KOH 0,08686 N.

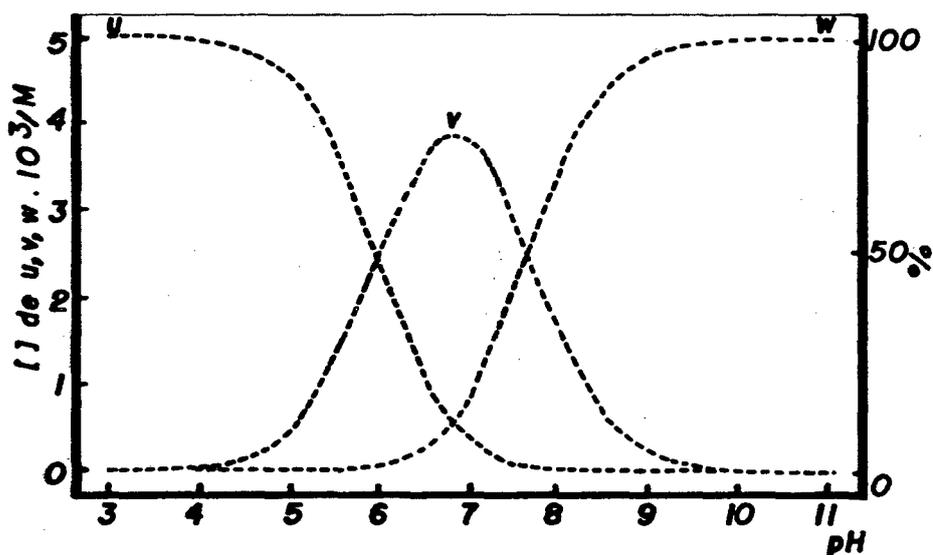


Figura (3.2) - Curvas de Formação para as espécies:  
 $(u) = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ ;  $(v) = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$   
e  $(w) = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$ .

quantidade na composição da solução, enquanto que a  $\text{pH} > 8,5$  a espécie que está em maior quantidade é espécie  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPN})]$ , deprotonada. A espécie intermediária  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPNH})(\text{DPH})]^+$  está presente em quantidade razoável, numa estreita faixa perto de  $\text{pH} = 7$ .

### 3.1.2 - $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ .

O presente complexo foi titulado potenciométricamente com solução alcalina (Figura 3.3), cujos dados permitiram o cálculo das constantes de dissociação:  $\text{pK}_{\text{a}1} = 6,60 \pm 0,03$  e  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7,80 \pm 0,02$ , cujos equilíbrios entre as espécies protonadas e deprotonadas, são dados pelas equações:



As curvas de formação (Figura 3.4) das três espécies envolvidas nas Equações (3.3) e (3.4), foram construídas a partir das constantes de equilíbrio. Examinando a Figura (3.4), observa-se que a  $\text{pH} < 5$ , há quase que somente a espécie  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , enquanto que a  $\text{pH} > 9,5$ , praticamente todo o complexo está na forma de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPE})_2]$ , totalmente deprotonado. A espécie intermediária  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  está presente em quantidade razoável numa pequena faixa de  $\text{pH}$  próximo a 7.

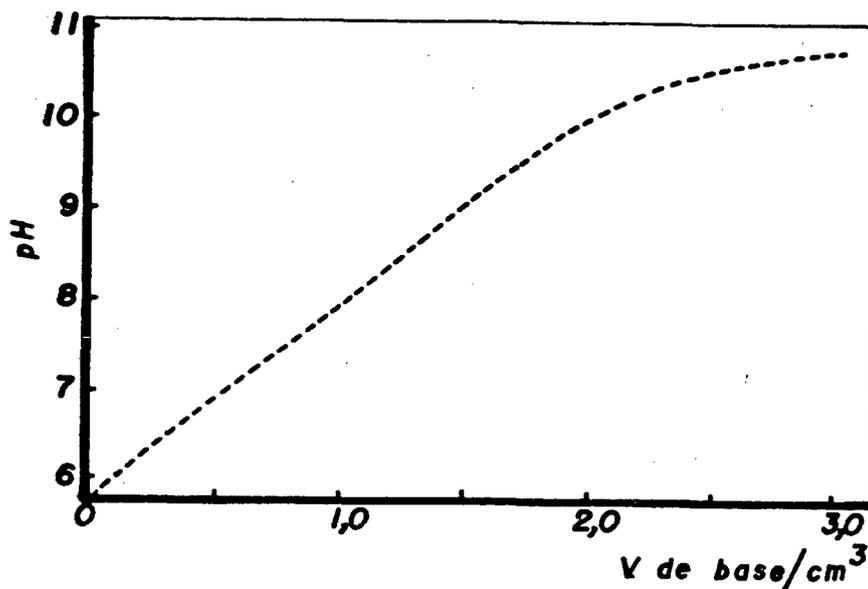


Figura (3.3) - Curva de Titulação do complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  com solução alcalina de KOH 0,08686 N.

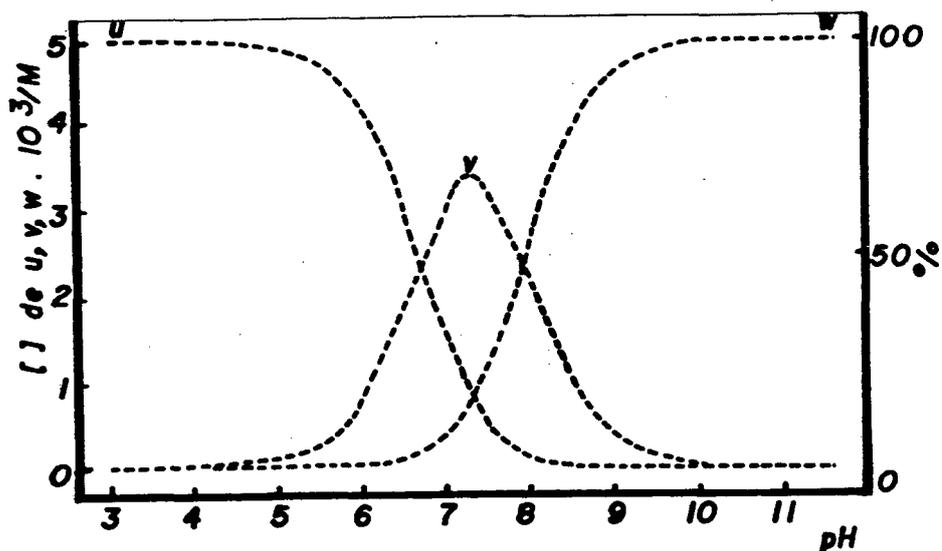


Figura (3.4) - Curvas de Formação para as espécies:  
 $(u) = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ ;  $(v) = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$   
e  $(w) = [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPE})_2]$ .

### 3.1.3 - $[Fe^{II}(DPMH)_2]^{2+}$ :

O complexo de Ferro (II) foi titulado potenciométricamente com solução alcalina (Figura 3.5), obtendo-se dados que permitiram o cálculo das constantes de protonação:  $pK_{a1} = 4,37 \pm 0,02$  e  $pK_{a2} = 6,38 \pm 0,01$ , cujos equilíbrios são dados pelas equações:



As curvas de formação (Figura 3.6) das três espécies envolvidas nas Equações (3.5) e (3.6), foram construídas a partir das constantes de equilíbrio. Examinando a Figura (3.6), observa-se que a  $pH < 4$ , a espécie  $[Fe^{II}(DPMH)_2]^{2+}$  está em maior quantidade na composição da solução, enquanto que a  $pH > 7,5$ , a espécie que está em maior quantidade é a espécie deprotonada  $[Fe^{II}(DPM)_2]$ . A espécie intermediária  $[Fe^{II}(DPMH)(DPM)]^+$  está presente em quantidade razoável, numa estreita faixa de  $pH = 5,5$ .

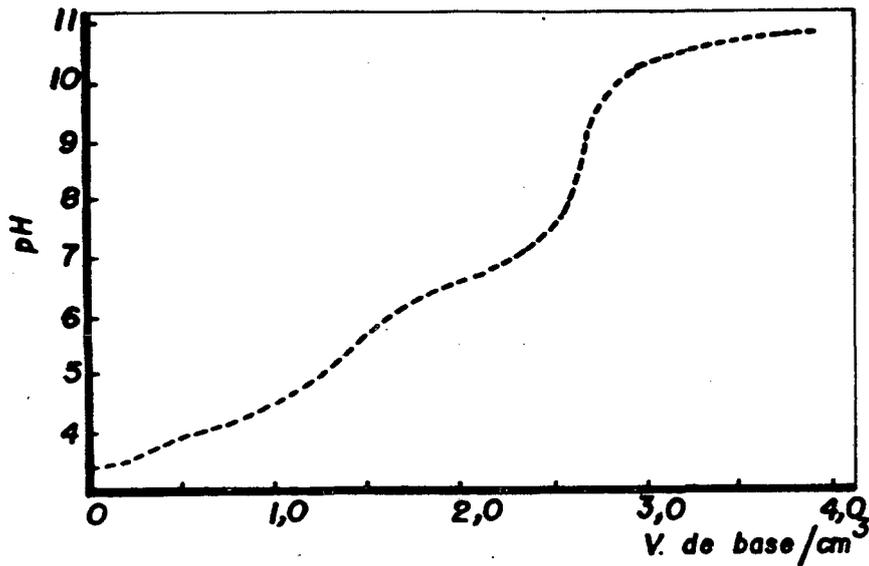


Figura (3.5) - Curva de Titulação do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  com solução alcalina de KOH 0,08686 N.

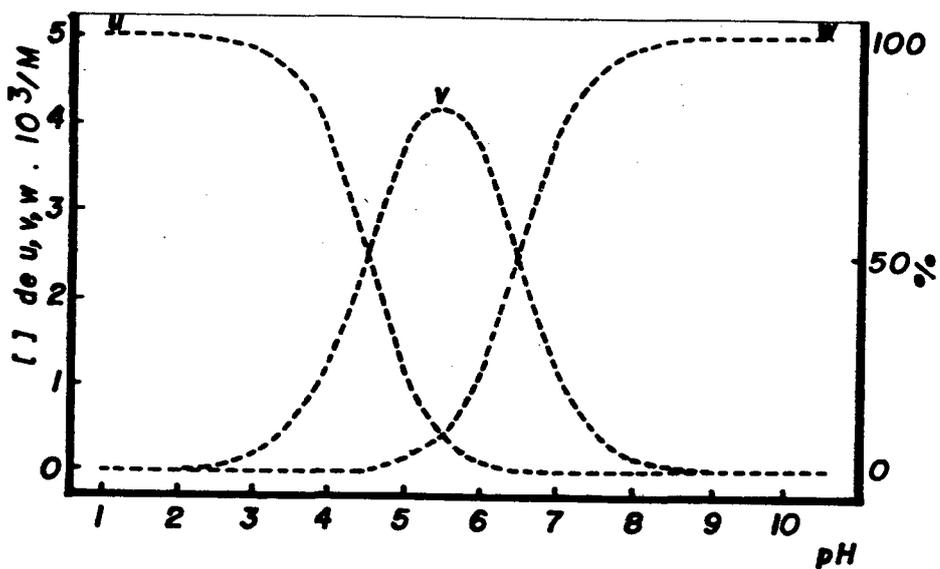


Figura (3.6) - Curvas de Formação para as espécies:  
 (u) =  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ ; (v) =  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$   
 e (w) =  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$ .

### 3.1.4 - $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+$ :

O complexo de Ferro (II) foi titulado potenciométricamente com solução alcalina (Figura 3.7). O tratamento dos dados obtidos, revelaram a existência de somente uma constante de protonação (pKa), igual a 6,82 +/- 0,05, de acordo com a equação:



As curvas de formação (Figura 3.8), das duas espécies em equilíbrio na Equação (3.7), foram construídas a partir da constante de equilíbrio obtida acima. Examinando a Figura (3.8), revela que a pH > 8, a espécie que está em maior quantidade é  $[Fe^{II}(DPE)_2]$ , deprotonada. A espécie  $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+$  está presente em quantidade razoável, numa pequena faixa próximo a pH = 6. Não foi possível obter soluções estáveis do complexo em pH's abaixo de 5, devido a ocorrência de rápida hidrólise.

Na secção 3.2.2, através do método eletroquímico, pôde-se determinar o valor teórico para o primeiro pKa.

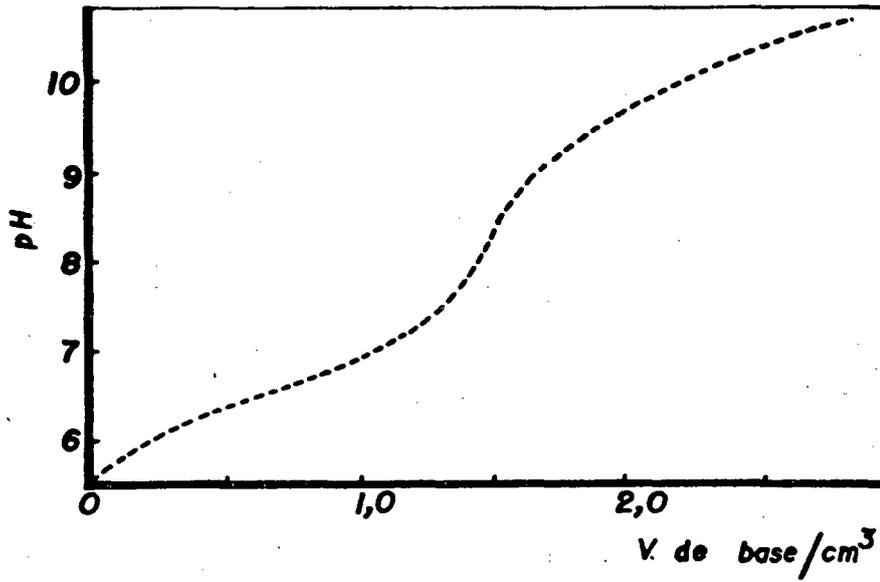


Figura (3.7) - Curva de Titulação do complexo  
 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  com solução alcalina de KOH  
 0.08686 N.

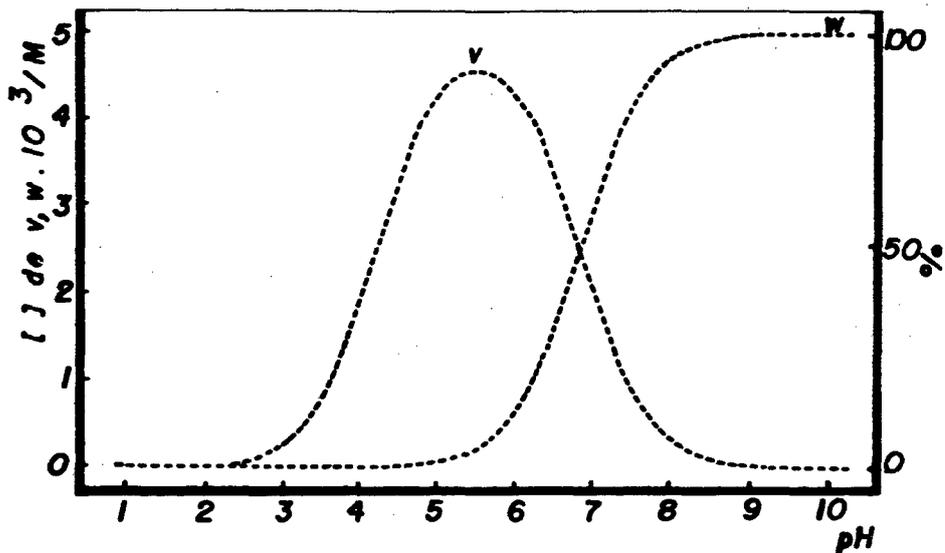


Figura (3.8) - Curvas de Formação para as espécies:  
 (v) =  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPM})]^+$  e (w) =  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPE})_2]$ .

### 3.2 - VOLTAMETRIA CICLICA:

#### 3.2.1 - $E^{0'}_{298}$ e $E_{1/2}$ versus pH:

A natureza dos voltamogramas, assim como dos potenciais médios ou formal ( $E_{1/2}$ ) de um complexo  $[ML]^{n+}$ , envolvendo  $n$  elétrons e  $m$  prótons (Equação 3.8), são dependentes do pH de acordo com a Equação (2.4). Os resultados obtidos demonstraram que houve uma transferência concertada de prótons e elétrons, onde o número de elétrons,  $n$ , pode ser estabelecido a partir do valor experimental de  $\Delta E_p$ , uma vez que para um acoplamento reversível  $\Delta E_p$  é  $59/n$  mV<sup>(37)</sup> e o número de prótons,  $m$ , pode ser obtido através da Equação (1.25).



Sobre a faixa de pH 0-10, foram realizados experimentos de voltametria cíclica, obtendo-se voltamogramas reversíveis e pseudo-reversíveis para os acoplamentos Ni(II)/Ni(III)/Ni(IV) e Fe(II)/Fe(III), a diversas velocidades de varredura. No caso do Níquel, partiu-se sempre da espécie de Níquel(II) em meio bem tamponado, apesar da ocorrência de hidrólise em meio fortemente ácido. Os resultados selecionados são mostrados nas Tabelas de (3.1) a (3.4) e Figuras de (3.9) a (3.21). Todos os potenciais são referenciados ao *Eletrodo Normal de Hidrogênio (NHE)*.

Os voltamogramas obtidos para os complexos de Níquel, mostraram duas etapas distintas a pH's acima de 6, demonstrando claramente a transferência de elétrons de Ni(II) para Ni(III) e de Ni(III) para Ni(IV) e vice-versa. Em pH's abaixo de 5, a exemplo dos voltamogramas dos complexos estudados de Ferro, apresentaram um traçado simples, ou seja, somente um pico de oxidação e um de redução.

Os valores de  $\Delta E_{p1/2}$  e  $\Delta pH$ , estão sujeitos a um erro experimental de 5 mV e 0,02 unidades de pH, respectivamente. Os limites de erro sobre  $m$ , correspondem aos limites impostos em  $\Delta E_{p1/2}$  e  $\Delta pH$ .



### 1.1 - Acoplamento A:

A separação entre o pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), se manteve na faixa de 30-40 mV, para velocidades de varredura abaixo de  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ , estabelecendo-se a presença de um processo reversível de transferência de dois elétrons numa única etapa, sem o envolvimento da espécie Ni(III) como intermediária, originando voltamogramas simples de um pico de oxidação e um de redução (Figura 3.9). Uma progressiva irreversibilidade ocorreu quando aumentou-se a velocidade de varredura, provavelmente decorrente do efeito Resistência-Capacitância Elétrica da solução (RC) e da distância entre os eletrodos de trabalho (ET) e de referência (ER), ocasionando grandes valores de  $\Delta E_p$  (60). Observou-se que  $E_{1/2}$  decresceu de aproximadamente 60 mV com cada unidade aumentada de pH.

Através da Equação (1.25) e de  $n = 2$ , valores de  $m$  foram calculados (Tabela 3.1), obtendo-se um valor médio de  $m = 1,9$  prótons, confirmado através do coeficiente angular =  $-0,056306$  da Figura (3.11), dado pelo plote relativo a Equação (2.4).

Os dados voltamétricos a baixos pH's, podem ser prontamente interpretados como sendo oriunda de um processo de transferência concertada de 2 elétrons e 2 prótons, consistente com a Equação:



A ocorrência da espécie Níquel (II) duplamente protonada a  $\text{pH} < 5$ , está em plena concordância com os resultados da seção 3.1.1.

Com  $m = 2$  e  $n = 2$ , calculou-se, pela Equação (1.22), o valor de  $E^{\circ}_{298}$  (Tabela 3.1), para o Acoplamento (3.9), obtendo-se a média de  $1,057 \pm 0,005\text{V}$ . Através do plote de  $E_{1/2}$  vs.  $\text{pH}$  (Equação 2.4 e Figura 3.11), obteve-se o valor de  $1,049 \pm 0,005\text{V}$ . Os valores experimentais de  $E^{\circ}_{298}$ , estão de acordo com os valores teóricos calculados pelas Equações (1.34) e (1.35) (Tabela 3.5), onde também constam os valores de  $\Delta G^{\circ}_{298}$  para os referidos acoplamentos.

### 1.2 - Acoplamento B:

Acima de  $\text{pH} = 5$ ,  $\Delta E_p$  foi maior que 30 mV. Quando atingiu-se  $\text{pH} 6$ , duas respostas voltamétricas puderam ser discernidas (Figura 3.10). Ambas as respostas mostraram uma separação de 60-70 mV, à baixas velocidades de varredura (Tabela 3.1). O pico de mais alto potencial (Acoplamento B), permaneceu invariável, mostrando uma independência de  $\text{pH}$  (Tabela 3.1 - Figura 3.11). Claramente uma reação reversível de um elétron foi envolvida no processo, não havendo a participação de prótons na reação ( $m = 0$ ). A redução Níquel (IV)/(III), é dada pela reação:



O valor de  $E^{\circ}_{298}$ , para o Acoplamento (3.10), obtidos ou pela média dos valores de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.22) ou pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.11), foi de  $0,794 \pm 0,005$  V (Tabela 3.5).

### 1.3 - Acoplamento C:

No intervalo de pH entre 5 e 6, aproximadamente, os valores de  $\Delta E_p$  se mantiveram na faixa de 110-120 mV (Tabela 3.1), enquanto que os valores de  $E_{1/2}$  decresceram de aproximadamente 110 mV por unidade de pH acrescida, sugerindo a transferência reversível de dois prótons e um elétron. Evidentemente a espécie Níquel (III) começa a ser reduzida para a espécie Níquel (II). Um equilíbrio prático envolvendo o complexo de Níquel (II) com valores de  $pK_a$  5,85 e 7,57 (Seção 3.1.1), provam a dependência do pH da redução Ni(III)/Ni(II).

Através da Equação (1.25) obteve-se  $n_{\text{médio}} = 1,95$ , confirmado pelo coeficiente angular da reta referente ao Acoplamento (C) =  $-0,11425$  (Equação 2.4 e Figura 3.11), portanto o acoplamento pôde ser dado por:



Aplicando a Equação (2.4) para os acoplamento (B) e (C), os quais têm valores iguais de  $E_{1/2}$  em  $pH \sim 5$ , a relação (3.12) pôde ser facilmente derivada. Visto que

$$(E^{0,298})_C + (E^{0,298})_B = 0,59 \text{ V} \quad (3.12)$$

$(E^{0,298})_C$  pôde ser determinado teoricamente como sendo igual a 1,384 V. Valores teóricos calculados pelas Equações (1.34) e (1.35) e os determinados experimentalmente, ou através a média dos valores de  $E^{0,298}$  (Equação 1.22) ou pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4) são: 1,354  $\pm$  0,005 V e 1,333  $\pm$  0,005 V, respectivamente, estão em plena concordância entre si (Tabela 3.5).

#### 1.4- Acoplamento D:

Valores obtidos de  $\Delta E_p$ , revelaram um acoplamento pseudo-reversível, situando-se na faixa de 70-80 mV (Tabela 3.1), possivelmente devido aos fatores apontados anteriormente. Os dados obtidos sugerem uma reação de transferência de um elétron. Nesta faixa de pH (6,23 - 7,23), as curvas de formação (Figura 3.2) demonstraram que a maior espécie de Níquel (II) presente foi  $[Ni^{II}(DPMH)(DPN)]^+$ , embora outras espécies tenham alguma contribuição.

A média do valor de  $m$  (Equação 1.25) obtido, foi de 1,2 prótons, confirmado pelo coeficiente angular da reta referente ao Acoplamento (D), que foi igual a -0,07292, do gráfico relativo a Equação (2.4) (Figura 3.11). Estes dados

sugeriram a transferência de 1 próton e 1 elétron. Em torno de pH = 7 (Figura 3.2), o Acoplamento (D) pôde ser concluído por:



com  $E^{\circ}_{298} = 0,983 \pm 0,006 \text{ V}$  e  $1,077 \pm 0,010 \text{ V}$ , obtidos ou pela média dos valores de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.16) ou pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4). Os valores calculados teoricamente, estão em melhor concordância com o valor obtido pelo primeiro método (Tabela 3.5).

#### 1.5 - Acoplamento E:

Acima de pH 7,5, não houve evidências do envolvimento de prótons na reação redox Ni(III)/Ni(II) (Figura 3.11), visto que o potencial do pico permaneceu independente do pH (Figura 3.10). As curvas de formação (Figura 3.2), demonstraram que nesta faixa de pH a espécie Níquel (II) está na forma deprotonada, podendo então a reação do eletrodo ser descrita como:



com um  $E^{\circ}_{298}$  médio igual a  $0,549 \pm 0,005 \text{ V}$  (Equação 1.22) e um valor de  $0,555 \pm 0,005 \text{ V}$  determinado pelo coeficiente linear do plote relativo a Equação (2.4) e Figura (3.11) (Tabela 3.5).

*1.6 - Acoplamento F:*

O acoplamento de transferência de elétron:



não é conhecido experimentalmente. Entretanto teóricamente

(Equação 1.35) determinou-se  $E^{\circ}_{298} = 0,675 \text{ V}$ .

**Tabela (3.1)** - Dados de Voltametria Cíclica para o complexo  $[\text{Ni}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , sistema Ni(IV)/Ni(III)/Ni(II) a 298 K e  $I = 0,10$  M. de  $\text{NaNO}_3$ .

Acopl.	$-\log[\text{H}^+]$	$E_{1/2}/\text{V}_a$	$\Delta E_p/m\text{V}_b$	$i_{pc}/i_{pa}^c$	$m^d$	Tampões <sup>e</sup>	$E^0, 298/\text{V}_f$
A	0,95	0,996	33	0,97	-	*	1,052
A	1,47	0,966	53	0,89	2	*	1,053
A	2,02	0,935	58	0,88	1,9	*	1,054
A	2,48	0,908	53	1,06	1,9	(A)	1,054
A	2,97	0,881	63	1,00	1,9	(A)	1,056
A	3,48	0,850	48	0,92	2	(B)	1,055
A	3,97	0,830	48	0,68	1,9	(B)	1,064
A	4,48	0,797	55	0,66	1,9	(B)	1,061
A	4,94	0,769	70	0,72	1,9	(B)	1,060
B	5,83	0,789	80	0,65	0	(C)	0,789
B	6,23	0,799	70	1,03	0	(D)	0,799
B	6,77	0,799	80	0,73	0	(D)	0,794
B	7,23	0,794	80	0,77	0	(C)	0,794
B	7,75	0,794	80	0,90	0	(D)	0,794
B	8,14	0,792	85	0,76	0	(E)	0,792
B	8,39	0,797	105	0,50	0	(F)	0,797
B	9,04	0,792	115	0,60	0	(E)	0,792
C	4,94	0,769	70	0,72	-	(B)	1,352
C	5,83	0,666*	75	-	2	(C)	1,354
C	6,23	0,622	115	0,91	1,9	(D)	1,357
D	6,23	0,622	115	0,91	-	(D)	0,990
D	6,77	0,584	120	0,53	1,2	(D)	0,983
D	7,23	0,549	120	0,67	1,2	(C)	0,976
E	7,23	0,549	120	0,67	-	(C)	0,549
E	7,75	0,550	82	0,90	0	(D)	0,550
E	8,14	0,549	85	0,66	0	(E)	0,549
E	8,39	0,549	120	0,50	0	(F)	0,549
E	9,04	0,548	133	0,93	0	(E)	0,548

(\*)-Valor Estimado; (a)-Vs. NHE; (b)-à vel. de varredura de 20-200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)-Razão das correntes de pico; (d)- $N^0$  de prótons, calc. pela Eq. (1.25); (e) Tampões Conc. =  $2,5\cdot 10^{-2}$  M.; (A)-Ác. Tricloro-Acético, (B)-Acetato, (C)-Fosfato, (D)-Imidazol, (E) Glicina, (F) Borato; (f)-Calc. pela Eq. (1.22).

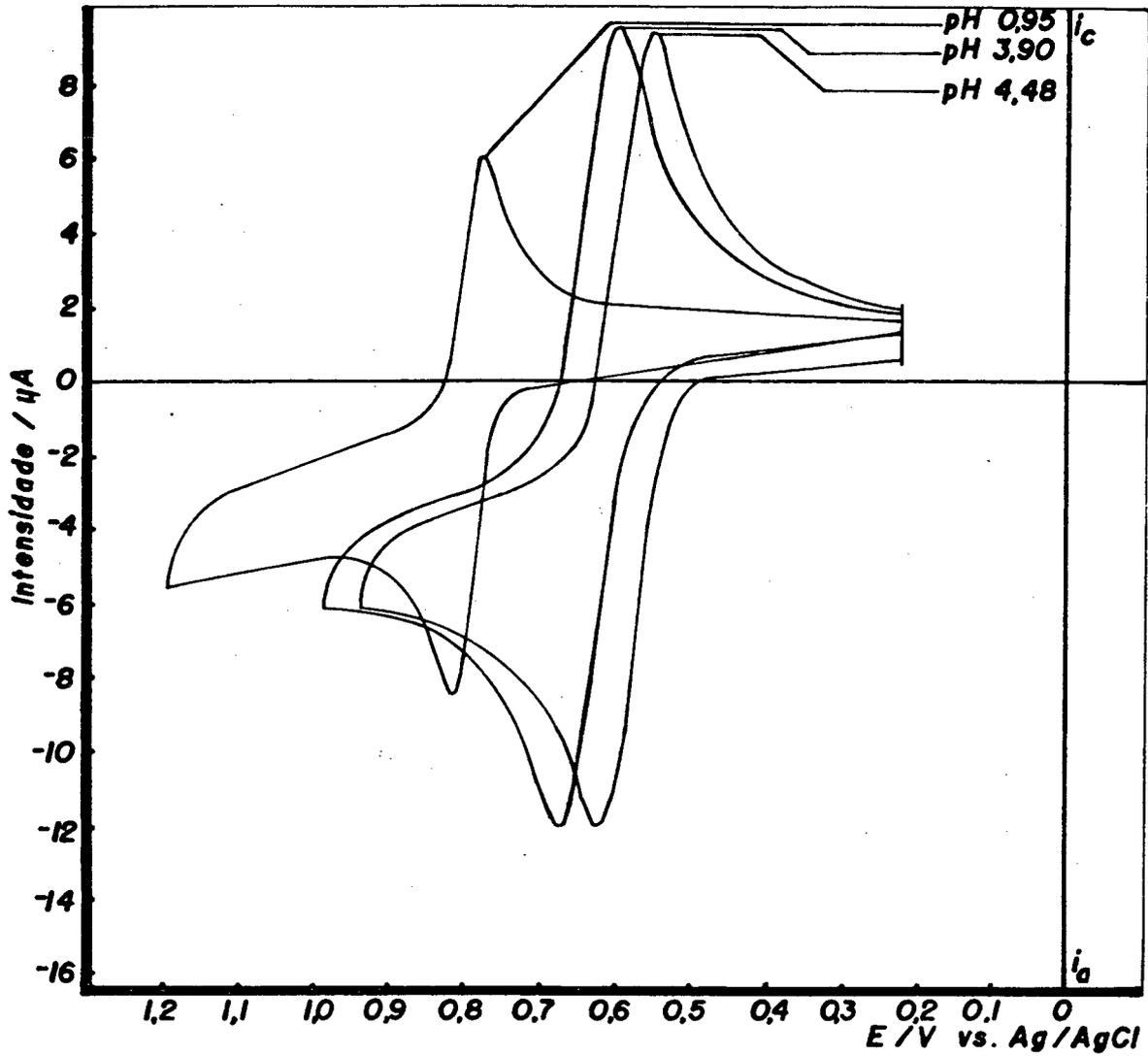


Figura (3.9) - Voltamogramas cíclicos em pH's < 5, para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

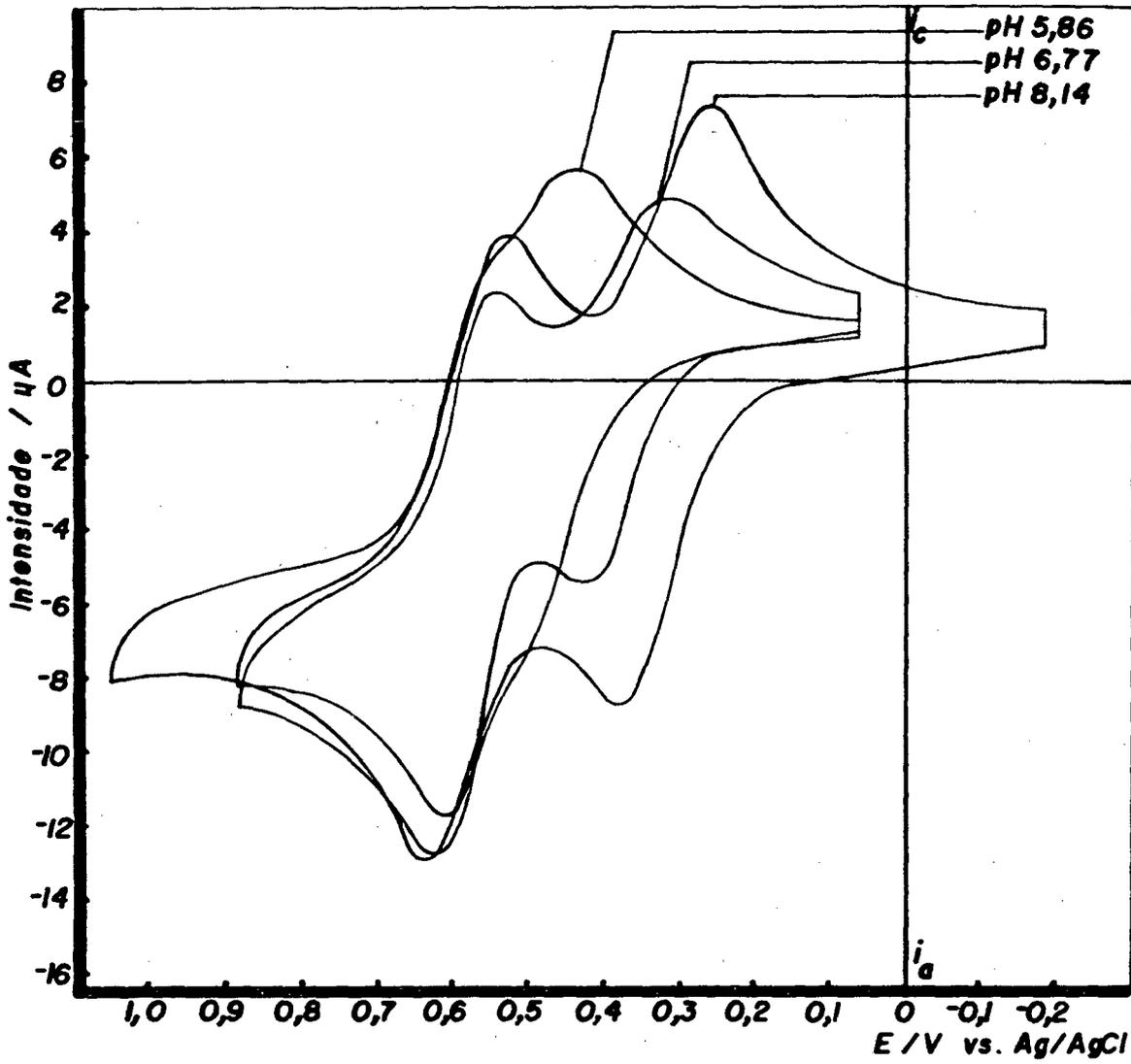
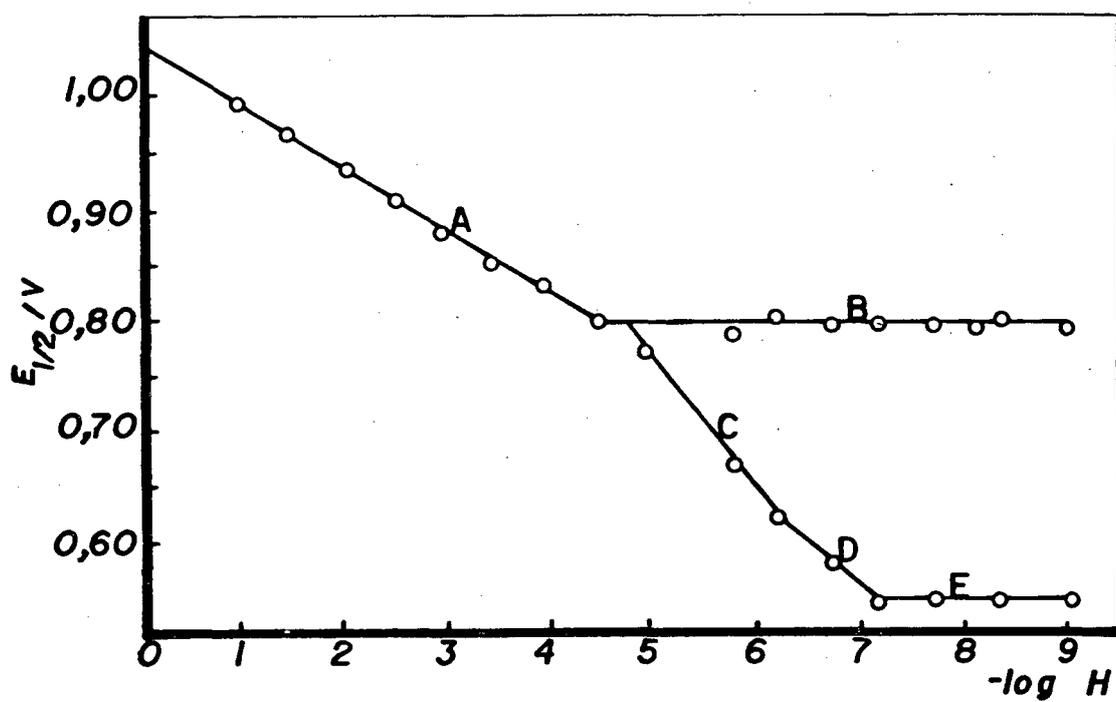


Figura (3.10) - Voltamogramas cíclicos em pH's > 5, para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .



**Figura (3.11)** - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) do complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  sobre o pH, a 298 K em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ .

## II - $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ .

### II.1 - Acoplamento A:

Neste acoplamento a separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), se manteve na faixa de 40-50 mV para velocidades de varredura de 200  $\text{mV.s}^{-1}$ . Não foi possível obter voltamogramas reversíveis a baixas velocidades de varredura, devido a ocorrência de rápida hidrólise nesta faixa de pH, obtendo-se um  $k_{\text{obs}}$  de hidrólise =  $3,23.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Embora valores maiores de  $\Delta E_p$ , do que os 30 mV esperados, tenham sido observados, pôde-se estabelecer, considerando-se a peculiaridade do sistema, que houveram no Acoplamento (A), a transferência de 2 elétrons numa única etapa. Não havendo a participação da espécie Níquel (III) como intermediária, originou-se voltamogramas de uma só fase (Figura 3.12). Observou-se também, que  $E_{1/2}$  decresceu de aproximadamente 40 mV com cada unidade de pH acrescida.

Utilizando-se a Equação (1.19) e  $n = 2$ , calculou-se os valores de  $m$  (Tabela 3.2). O valor médio de  $m = 1,4$ , confirmado pela inclinação da reta do Acoplamento (A) (Figura 3.14), igual a -03989, sugeriram que o complexo isolado poderia conter uma mistura de espécies di e mono-protonadas.

Considerou-se, primeiramente, a transferência de 2 elétrons e 2 prótons, para o acoplamento:



observando-se um valor médio de  $E^{0'}_{298} = 0,939 \pm 0,011V$  (Equação 1.22).

Tendo sido utilizado o valor de  $n = 2$  e  $m = 1$ , para o acoplamento:



o valor médio obtido de  $E^{0'}_{298}$  (Equação 1.22), foi de  $0,825 \pm 0,006V$ . O valor do Potencial Padrão de Redução obtido pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.14), foi de  $0,866 \pm 0,005V$ . Um terceiro valor (teórico) de  $E^{0'}_{298} = 0,998 \pm 0,005V$ , obtido pelas Equações (1.34) e (1.35) (Tabela 3.5), está em melhor concordância com o valor médio obtido através da Equação (1.22) para o Acoplamento (3.10). A ocorrência da espécie Níquel (II) na forma duplamente protonada (Acoplamento 3.16), está em plena concordância com os resultados obtidos na seção 3.1.2.

### II.2 - Acoplamento B:

No intervalo de pH de 5 a 9, o valor de  $\Delta E_p$ , esteve na faixa de 40-50 mV. Quando atingiu-se pH 5,62, duas respostas voltamétricas puderam ser discernidas (Figura 3.13). O pico de mais alto potencial (Acoplamento B) permaneceu invariável, mostrando uma independência de pH (Tabela 3.2 e Figura 3.14). Claramente uma reação reversível de um elétron foi envolvida no processo não havendo a participação de prótons na reação

( $m = 0$ ). A redução Níquel (IV)/(III), é dada pela reação:



ou pela média dos valores de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.22) ou pelo plote de  $E_{1/2}$  vs.pH (Equação 2.4 e Figura 3.14), foi de  $0,699 \pm 0,005$  V e  $0,692 \pm 0,005$  V, respectivamente (Tabela 3.5).

### II.3 - Acoplamento C:

No intervalo de pH entre 5 e 6, aproximadamente, os valores de  $\Delta E_p$  se mantiveram na faixa de 90-115 mV (Tabela 3.2), enquanto que os valores de  $E_{1/2}$ , decresceram de aproximadamente 100 mV por unidade de pH acrescida, sugerindo em princípio, a transferência reversível de dois prótons e um elétron. Neste caso também a espécie Níquel (II) começa a ser reduzida para a espécie Níquel (I). Um equilíbrio prático envolvendo o complexo de Níquel (II) com valores de  $pK_a = 6,60$  e  $7,80$  (Seção 3.1.2), provam a dependência do pH da redução  $\text{Ni(III)}/\text{Ni(II)}$ .

Através da Equação (1.25), obteve-se  $n_{\text{médio}} = 1,57$ , confirmado pelo coeficiente angular da reta referente ao Acoplamento (C), que foi de  $-0,09971$  (Equação 2.4 e Figura 3.14), confirmando os indícios de que a amostra do complexo de Níquel teria sido isolada como uma mistura das espécies di e mono-protonadas, conforme comentário nos itens (I.2) e (II.2). Uma das hipóteses, portanto, foi considerar a transferência de

2 prótons e 1 elétron, conforme o acoplamento:



Utilizou-se então,  $m = 2$  e  $n = 1$ , na Equação (1.22), obtendo-se um valor médio de  $E^{\circ}_{298} = 1,253 \pm 0,009$  V. Tendo sido utilizado o valor de  $n = 1$  e  $m = 1$ , para a mesma faixa de pH, o acoplamento poderia ser representado por:



obtendo-se um valor médio de  $E^{\circ}_{298} = 0,928 \pm 0,020$  V (Equação 1.22). O valor do Potencial Padrão de Redução obtido pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.14) foi de  $1,152 \pm 0,005$  V. O valor teórico de  $E^{\circ}_{298}$ , determinado pelas Equações (1.34) e (1.35) estão em boa concordância com o valor médio obtido pela Equação (1.22).

#### II.4 - Acoplamento D:

Valores obtidos de  $\Delta E_p$ , revelaram um acoplamento pseudo-reversível, situando-se na faixa de 60-75 mV (Tabela 3.2). Os dados sugerem uma reação de transferência de um elétron. Nesta faixa de pH (6 - 8), as curvas de formação (Figura 3.4), demonstram que a espécie de Níquel (II) em maior quantidade presente é  $[\text{Ni}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$ , embora outras espécies tenham dado alguma contribuição.

A média do valor de  $m$  (Equação 1.25) obtido foi de 0,6 prótons e confirmado pelo valor do coeficiente angular da reta referente ao Acoplamento (D), que foi igual a  $-0,03701$ , do gráfico originado pela Equação (2.4) (Figura 3.14). Estes dados sugeriram a transferência de 1 próton e 1 elétron. Em torno do  $\text{pH} = 7$ , (Figura 3.4), o Acoplamento (D) pode ser explicitado como em (3.20), ou seja:



Utilizando-se valores de  $m = 1$  e  $n = 1$ , na Equação (1.16), obteve-se um valor médio de  $E^{\circ}_{298} = 0,921 \pm 0,014$  V. Embora os dados obtidos através da Figura (3.14) reforcem fortemente a presença da espécie monoprotionada neste intervalo de  $\text{pH}$ . Realizando-se os cálculos com valores de  $n = 1$  e  $m = 0$ , para a mesma faixa de  $\text{pH}$ , o acoplamento poderia ser representado por:

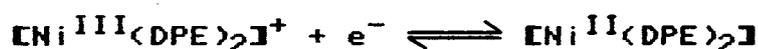


obtendo-se um valor médio para  $E^{\circ}_{298} = 0,511 \pm 0,022$  V (Equação 1.22). O valor do Potencial Padrão de Redução obtido pelo plote de  $E_{1/2}$  vs.  $\text{pH}$  (Equação 2.4 e Figura 3.14), foi de  $0,768 \pm 0,005$  V, enquanto que os valores teóricos de  $E^{\circ}_{298}$  foram iguais a  $0,922 \pm 0,005$  V para o Acoplamento (3.20) e  $E^{\circ}_{298} = 0,464 \pm 0,005$  V para o Acoplamento (3.21) (Tabela 3.5), havendo boa concordância entre os valores experimentais obtidos

pela Equação (1.22) e os teóricos, obtidos pelas Equações (1.34) e (1.35), para o Acoplamento (3.20).

### II.5 - Acoplamento E:

Acima de pH = 8, não houve evidências do envolvimento de prótons na reação (Figura 3.14), visto que o potencial do pico permaneceu invariável (Figura 3.13). As curvas de formação (Figura 3.4) demonstraram que nesta faixa de pH, a espécie Níquel (II) está na forma deprotonada, podendo então a reação redox do eletrodo ser escrita como em (3.21), ou seja:



com um  $E^{\circ}_{298}$  médio igual a 0,468  $\pm$  0,005 V (Equação 1.22) e um valor de 0,460  $\pm$  0,005 V, determinado pelo coeficiente linear do plote relativo a Equação (2.4) e Figura (3.14) (Tabela 3.5).

### II.6 - Acoplamento F:

O acoplamento:



não é possível determinar experimentalmente. Entretanto através da Equação (1.35), pode-se obter o valor teórico de

$$E^{\circ}_{298} = 0,580 \text{ V.}$$

**Tabela (3.2)** - Dados de Voltametria Cíclica para o complexo  $[\text{Ni}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , sistema  $\text{Ni(IV)}/\text{Ni(III)}/\text{Ni(II)}$  a 298 K e  $I = 0,10 \text{ M}$ . de  $\text{NaNO}_3$ .

Acopl.	$-\log[\text{H}^+]$	$E_{1/2}/\text{V}^{\text{a}}$	$\Delta E_p/\text{mV}^{\text{b}}$	$i_{\text{pc}}/i_{\text{pa}}^{\text{c}}$	$m^{\text{d}}$	Tampão <sup>e</sup>	$E^{\circ}, 298/\text{V}^{\text{f}}$
A	3,01	0,746	30	1,11	-	(A)	0,924
A	3,51	0,724	46	0,93	1,5	(A)	0,931
A	3,94	0,708	47	1,00	1,4	(B)	0,940
A	4,41	0,689	55	1,02	1,4	(B)	0,949
A	4,56	0,684	58	1,03	1,4	(A)	0,953
B	5,05	0,697	35	1,00	-	(A)	0,697
B	5,62	0,697	40	1,02	0	(C)	0,697
B	5,91	0,698	47	1,26	0	(B)	0,698
B	6,14	0,699	44	0,81	0	(C)	0,699
B	6,58	0,697	40	0,97	0	(C)	0,697
B	6,91	0,700	45	1,00	0	(C)	0,700
B	7,20	0,698	47	0,92	0	(E)	0,698
B	7,94	0,699	50	1,04	0	(D)	0,699
B	8,17	0,699	56	0,76	0	(E)	0,699
B	8,64	0,702	55	1,04	0	(E)	0,702
C	4,88	0,664	88	0,98	-	(B)	1,240
C	5,05	0,651	115	1,00	1,3	(A)	1,247
C	5,62	0,592	55	1,35	1,6	(C)	1,255
C	5,91	0,563	57	1,02	1,7	(B)	1,260
C	6,14	0,540	97	1,42	1,7	(C)	1,265
D	6,14	0,540	97	1,42	-	(C)	0,902
D	6,58	0,524	60	1,42	0,6	(C)	0,912
D	6,91	0,513	77	1,43	0,6	(C)	0,921
D	7,20	0,502	75	1,00	0,6	(E)	0,927
D	7,94	0,474	50	1,20	0,6	(D)	0,942
E	8,17	0,469	70	0,96	0	(E)	0,469
E	8,64	0,464	50	1,13	0	(E)	0,464
E	9,25	0,468	82	1,33	0	(E)	0,468
E	9,71	0,469	50	1,10	0	(E)	0,469

(a)-Vs. NHE; (b)-à vel. de varredura de 20-200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)-Razão das correntes de pico; (d)- $N^{\circ}$ . de prótons, calc. pela Eq. (1.25); (e) Tampões conc. =  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ : (A)-Acetato, (B)-Citrato, (C)-Ftalato, (D) Imidazol, (E) Glicina; (f)-Calc. pela Eq. (1.22).

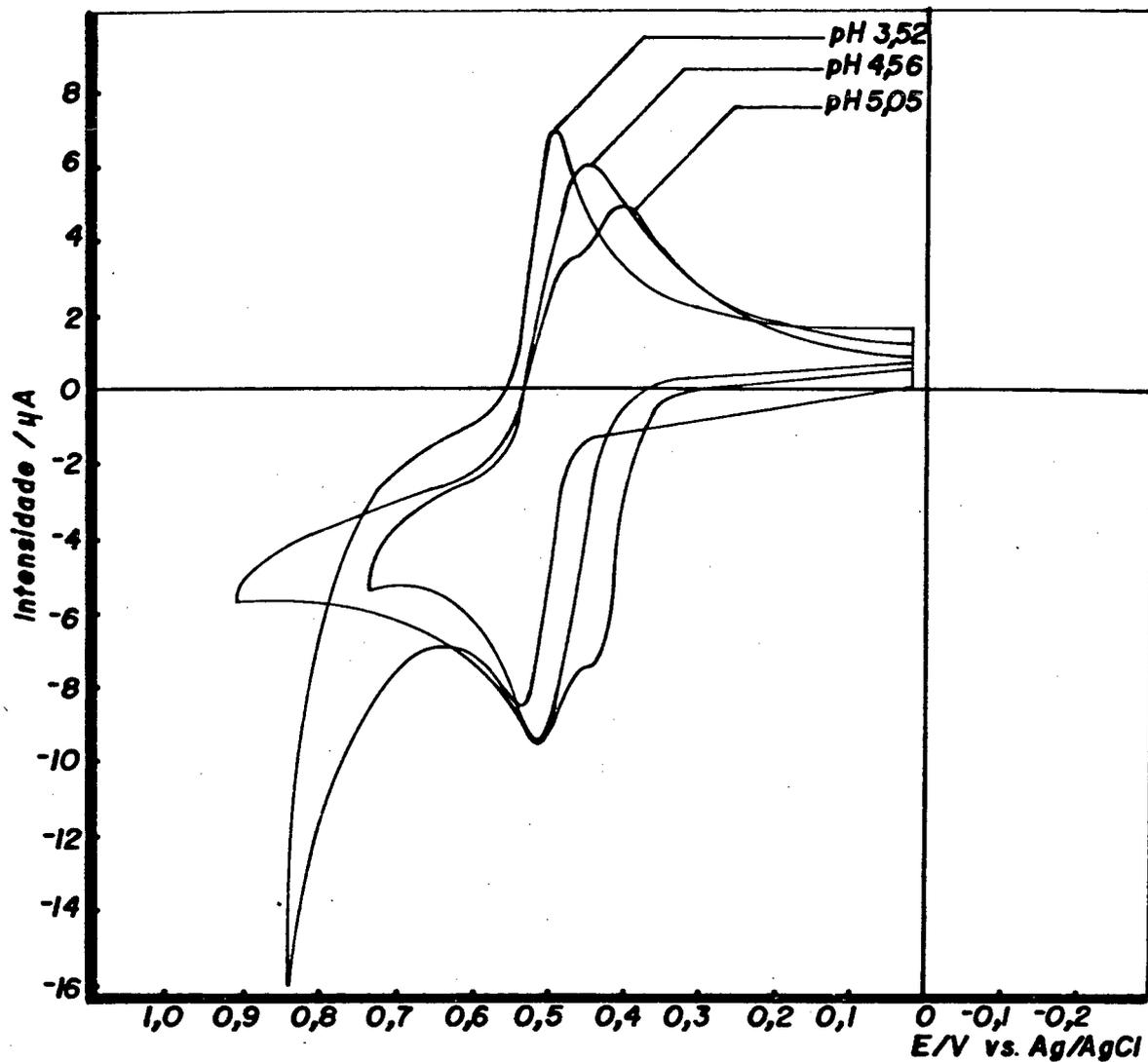


Figura (3.12) - Voltamogramas cíclicos em pH's < 5, para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ .

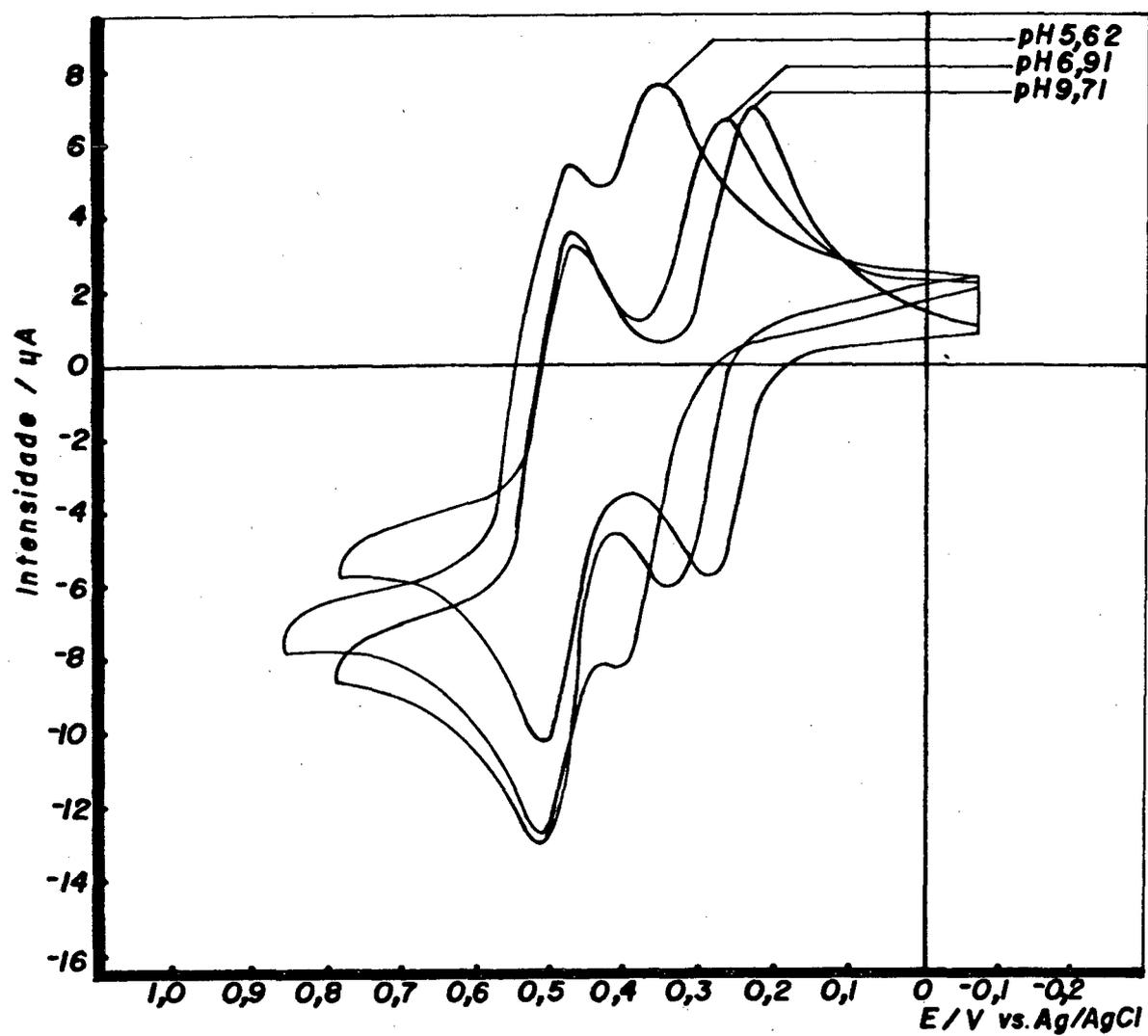


Figura (3.13) - Voltamogramas cíclicos em pH's > 5, para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ .

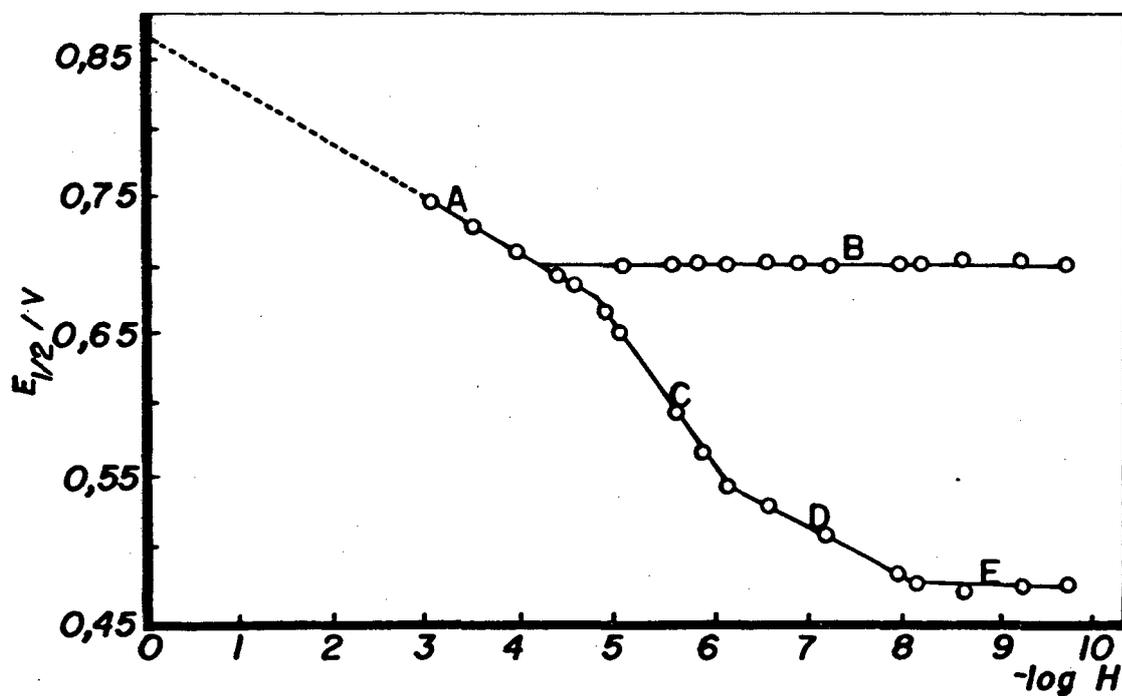


Figura (3.14) - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) do complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  sobre o pH, a 298 K em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ .

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

#### III.1 - Acoplamento A:

Neste acoplamento a separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), se manteve entre 60 e 80 mV, para baixas velocidades de varredura, estabelecendo-se um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron, originando os voltamogramas de Figura (3.15). Uma progressiva irreversibilidade ocorreu quando aumentou-se a velocidade de varredura, provavelmente decorrente do efeito RC da solução provocado pela distância entre os eletrodos de trabalho e de referência, ocasionando grandes  $\Delta E_p$ <sup>(60)</sup>. Observou-se que o valor de  $E_{1/2}$  decresceu de aproximadamente 120 mV com cada unidade aumentada de pH.

Através da Equação (1.25) e  $n = 2$ , valores de  $m$  foram calculados (Tabela 3.3), obtendo-se um valor médio de  $m = 1,9$  prótons, confirmado através do coeficiente Angular = -0,1100 da Figura (3.17), dado pelo plote sugerido pela Equação (2.4).

Os dados de voltametria cíclica podem ser explicados como a transferência concertada de 1 elétron e 2 prótons, consistentes com a Equação:



A ocorrência da espécie Ferro (II) na forma duplamente protonada a  $\text{pH} < 4$ , está em plena concordância com os resultados obtidos na seção 3.1.3.

Com  $m = 2$  e  $n = 1$ , calculou-se pela Equação (1.22), o valor de  $E^{\circ}_{298}$  (Tabela 3.3), para o Acoplamento (3.23), obtendo-se a média de  $0,883 \pm 0,009$  V. Pelo plote  $E_{1/2}$  vs.  $\text{pH}$  (Equação 2.4 e Figura 3.17), obteve-se o valor de  $0,864 \pm 0,006$  V. Os valores experimentais estão em perfeito acordo com os valores teóricos calculados pelas Equações (1.34) e (1.35) (Tabela 3.5).

### *III.2 - Acoplamento B:*

No intervalo de  $\text{pH}$  4,5 a 6,5, a separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), se manteve entre 60 e 80 mV, para baixas velocidades de varredura, estabelecendo-se um processo pseudo-reversível de transferência de um elétron, dando origem aos voltamogramas da Figura (3.16). Uma progressiva irreversibilidade ocorreu, quando aumentou-se a velocidade de varredura, conforme observação anterior. Observou-se que o valor de  $E_{1/2}$  decresceu de aproximadamente 60 mV com cada unidade aumentada de  $\text{pH}$ .

Através da Equação (1.25) e  $n = 1$ , valores de  $m$  puderam ser calculados (Tabela 3.3), obtendo-se um valor médio de  $m = 0,9$  prótons, confirmado através do coeficiente angular =  $-0,0574$  da Figura (3.14), obtido da inclinação da reta do Acoplamento (B), conforme o plote da Equação (2.4).

Os dados de voltametria cíclica podem ser explicados como a transferência concertada de um elétron e um próton, consistente com a Equação:

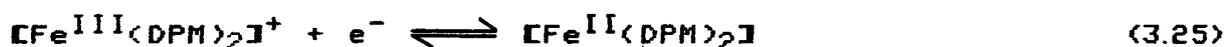


Nessa faixa de pH, a ocorrência da espécie Ferro(II) na forma monoprotonada está em plena concordância com os resultados obtidos na seção 3.1.3.

Para os valores de  $m = 1$  e  $n = 1$ , calculou-se pela Equação (1.22), o valor de  $E^{\circ}_{298}$  (Tabela 3.3), para o Acoplamento (3.24), obtendo-se a média de  $0,646 \pm 0,005$  V e pelo plote  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4) e Figura (3.17), obteve-se o valor de  $0,636 \pm 0,005$  V. Os valores experimentais estão de acordo com os valores teóricos calculados pelas Equações (1.34) e (1.35) (Tabela 3.5).

### III.3 - Acoplamento C:

Acima de pH 7,  $\Delta E_p$ , se manteve em aproximadamente 80 mV à baixas velocidades de varredura (Tabela 3.3). Os picos do Acoplamento (C) (Figura 3.17), permaneceram invariáveis, mostrando uma independência de pH (Tabela 3.3 e Figura 3.20). Claramente uma reação reversível de um elétron foi envolvida, não havendo a participação de prótons na reação ( $m = 0$ ). A redução Ferro (III)/(II), pode ser dada pela reação:



O valor de  $E^{\circ}_{298} = 0,246 \pm 0,005$  V (Tabela 3.5), para o Acoplamento (3.25), foram obtidos, ou pela média dos valores de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.22) ou pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.14).

**Tabela (3.3)** - Dados de Voltametria Cíclica para o complexo  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , sistema Fe(III)/Fe(II) a 298 K e  $I = 0,10$  M. de  $\text{NaNO}_3$ .

Acopl.	$-\log[\text{H}^+]$	$E_{1/2}/\text{V}^a$	$\Delta E_p/\text{mV}^b$	$i_{pc}/i_{pa}^c$	$m^d$	Tampão <sup>e</sup>	$E^{\circ},_{298}/\text{V}^f$
A	0,95	0,759	70	0,89	-	(*)	0,871
A	1,50	0,696	68	0,93	1,9	(*)	0,873
A	1,95	0,643	72	0,87	2,0	(*)	0,873
A	2,71	0,574	110	0,85	1,8	(A)	0,894
A	2,81	0,559	84	0,86	1,8	(A)	0,891
A	2,93	0,544	90	0,97	1,8	(A)	0,890
A	3,49	0,473	81	0,98	1,9	(A)	0,885
A	3,78	0,443	78	0,98	1,9	(A)	0,889
B	4,63	0,369	89	1,08	-	(A)	0,642
B	5,55	0,324	90	0,97	0,8	(B)	0,651
B	5,90	0,297	74	0,94	1,0	(B)	0,645
B	6,10	0,282	75	0,87	1,0	(B)	0,642
B	6,58	0,260	78	1,03	0,9	(B)	0,648
C	6,96	0,249	80	0,92	0	(B)	0,249
C	7,36	0,244	80	1,00	0	(B)	0,244
C	7,73	0,243	73	0,97	0	(C)	0,243
C	8,25	0,244	80	0,98	0	(C)	0,244
C	8,59	0,248	87	1,00	0	(C)	0,248
C	9,44	0,246	77	1,00	0	(C)	0,246

(\*)-Sol. Ac. Nítrico; (a)-Us. NHE; (b)-à vel. de varredura de 20-200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; (c)-Razão das correntes de pico; (d)- $N^{\circ}$  de prótons, calc. pela Eq. (1.25); (e) Tampões conc. =  $2,5\cdot 10^{-2}$  M.; (A)-Acetato, (B)-Fosfato, (C)-Borato; (f)-Calc. pela Eq. (1.22).

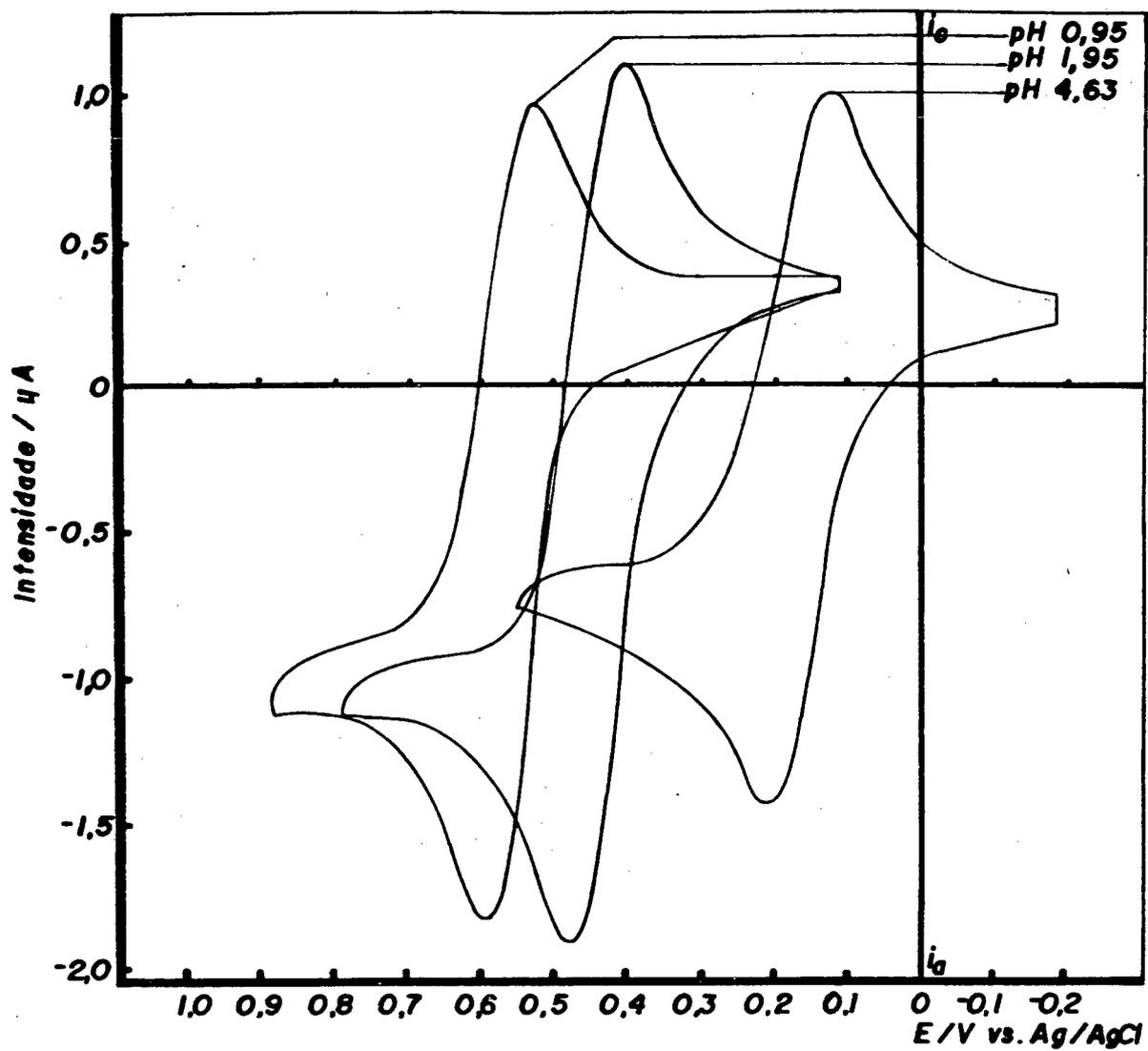


Figura (3.15) - Voltamogramas cíclicos em pH's < 5, para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .

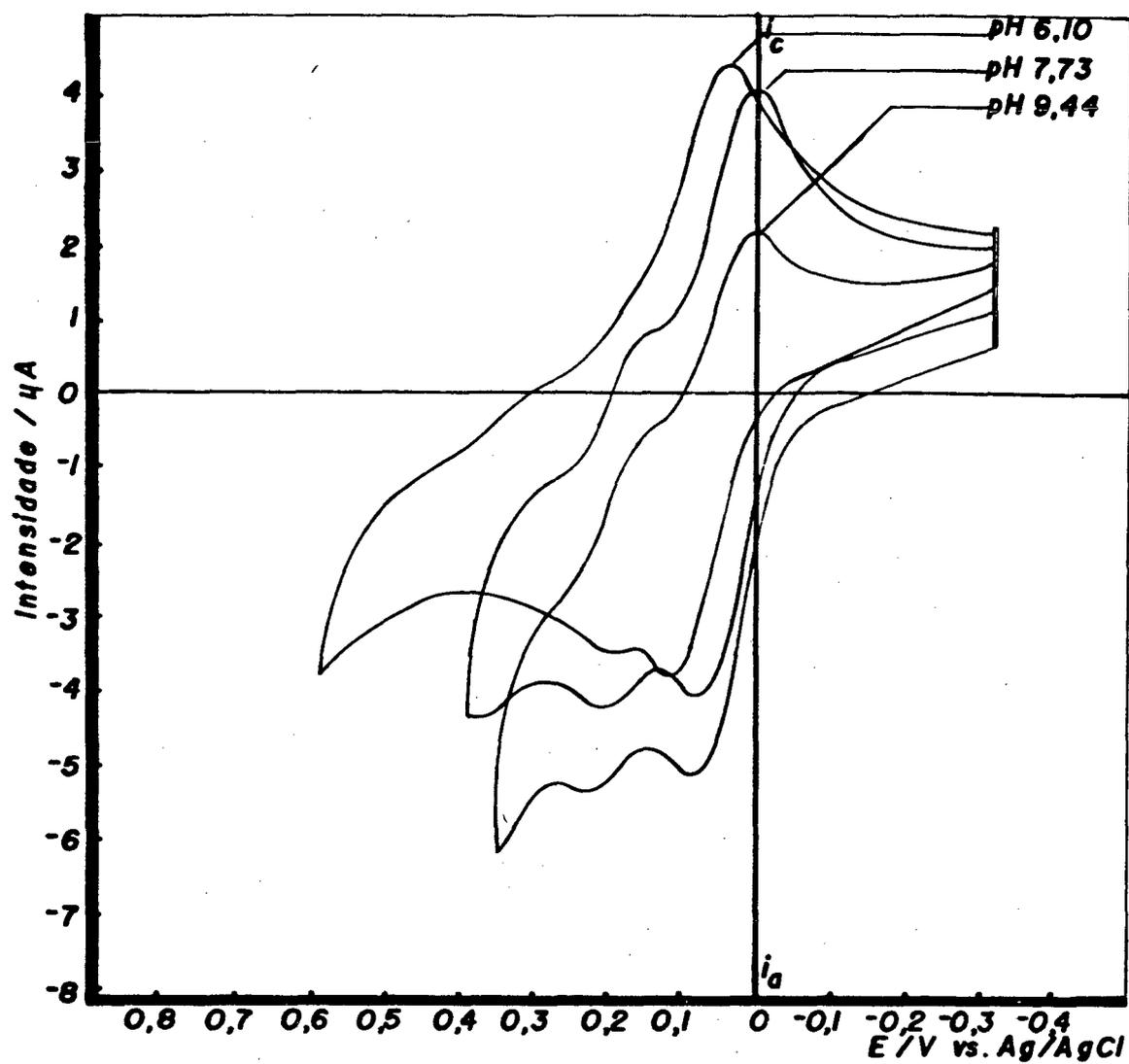
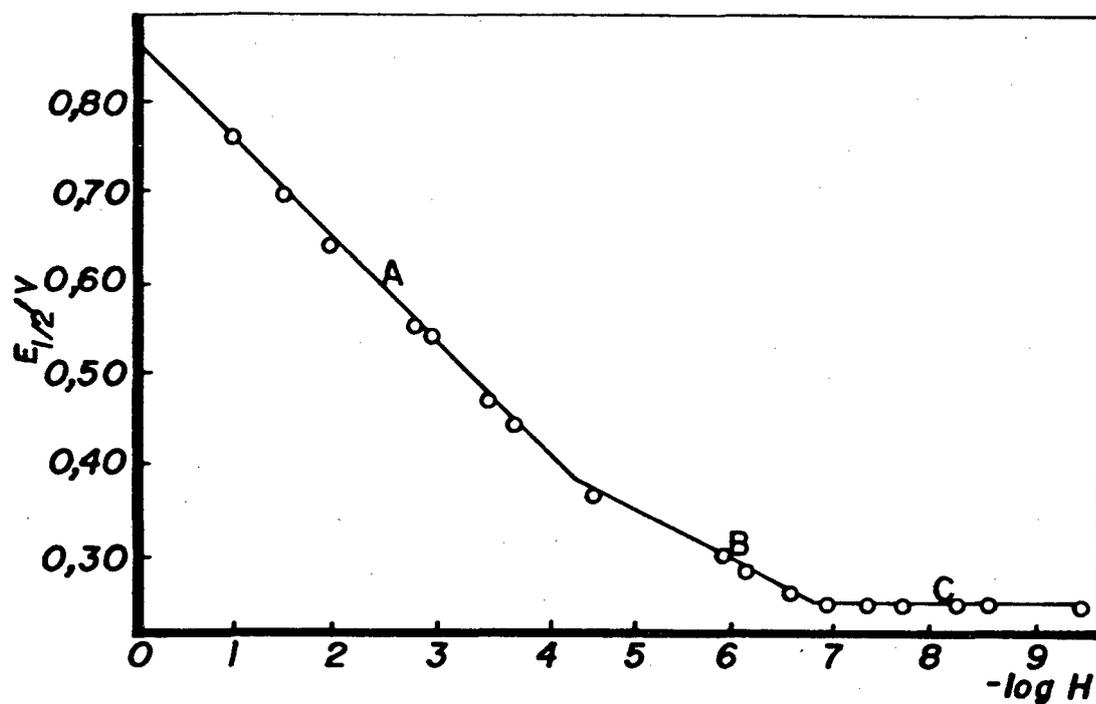


Figura (3.16) - Voltamogramas cíclicos em pH's > 5, para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ .



**Figura (3.17)** - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  sobre o pH, a 298 K em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ .

#### IV - $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^{+}$ .

##### IV.1 - Acoplamento A:

Na faixa de pH de 3-4, a separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), se manteve entre 40 e 50mV para velocidade de varredura de 200  $\text{mV.s}^{-1}$ . Não foi possível obter voltamogramas reversíveis para baixos pH's a lentas velocidades de varredura, devido a ocorrência de hidrólise com um  $k_{\text{obs}}$  de hidrólise igual a  $5,19 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $\text{pH} = 3$ . Através dos dados obtidos (Tabela 3.4), pôde-se estabelecer que houve no Acoplamento (A) (Figura 3.20) a transferência de 1 elétron, originando os voltamogramas da Figura (3.18). Observou-se que o  $E_{1/2}$  decresceu de aproximadamente 60 mV com cada unidade de pH aumentada.

Utilizando-se a Equação (1.25) e para  $n = 1$ , calculou-se os valores de  $m$  (Tabela 3.4). O valor médio obtido de  $m = 1,3$ , foi confirmado pela inclinação da reta no gráfico relativo ao Acoplamento (A) (Figura 3.20), igual a -0,0793, dando indícios de que a amostra do complexo isolado poderia conter uma mistura de espécies di e mono-protonadas.

Considerou-se, primeiramente, a transferência de 1 elétron e 2 prótons, para o acoplamento:



observando-se um valor médio de  $E^{\circ}_{298} = 0,770 \pm 0,019$  V (Equação 1.22). O valor do Potencial Padrão de Redução obtido pelo plote  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.20) foi de  $0,636 \pm 0,805$  V.

Tendo sido utilizado o valor de  $n = 1$  e  $m = 1$ , no mesmo intervalo de pH, para o acoplamento:



o valor médio obtido foi de  $E^{\circ}_{298} = 0,566 \pm 0,009$  V.

Considerando-se os resultados anteriores, coerentes com o resultado da Análise Elementar (Tabela 2.I) e o valor teórico de  $E^{\circ}_{298}$  calculado pelas Equações (1.34) e (1.35), igual a  $0,589 \pm 0,002$  V (Tabela 3.5), concluiu-se que o complexo foi isolado em sua forma monoprotonada, portanto, havendo numa faixa de pH de 3 a 7 (Figura 3.21), a transferência, quase que exclusivamente, de 1 próton e 1 elétron (Acoplamento 3.27 - Figura 3.21). Utilizando-se a Equação (1.25) e  $n = 1$  para os pH's situados no intervalo de 3 a 7, calcularam-se os valores de  $m$  (Tabela 3.4), obtendo-se um valor médio igual a 1,1, confirmado pela inclinação da reta do gráfico referente ao Acoplamento (A) (Figura 3.21), igual a  $-0,0520$ .

Para valores de  $n = 1$  e  $m = 1$ , o valor médio obtido de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.22), foi de  $0,576 \pm 0,020$  V, que está em

melhor concordância com o valor teórico (Equações 1.34 e 1.35). O valor obtido pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.21) foi de  $0,539 \pm 0,013$  V (Tabela 3.5).

#### IV.2 - Acoplamento B:

No intervalo de pH 4,5 - 7 (Tabela 3.4), a separação entre os picos catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ), se manteve em aproximadamente 50 mV. Através dos dados obtidos (Tabela 3.4), pôde-se estabelecer que houve no Acoplamento (B) (Figura 3.20), a transferência de 1 elétron, originando os voltamogramas da Figura (3.19). Observou-se que o valor de  $E_{1/2}$  decresceu de aproximadamente 40 mV com cada unidade de pH aumentada.

Utilizando-se a Equação (1.25) e  $n = 1$ , calculou-se os valores de  $m$  (Tabela 3.4). O valor médio de  $m = 0,7$ , foi confirmado pela inclinação da reta do Acoplamento (B) (Figura 3.20), igual a  $-0,0398$ , reafirmando que a amostra do complexo isolado poderia ser constituída de uma mistura de espécies, que nesta faixa de pH estariam nas formas de mono e deprotonadas.

Considerou-se, primeiramente, a transferência de 1 elétron e 1 próton, devido ao valor de  $m$  ser igual a 0,7, para o acoplamento:



observando-se um valor médio de  $E_{0,298}^0 = 0,578 \pm 0,017$  V (Equação 1.22). O valor do Potencial Padrão de Redução obtido

pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.20), foi de  $0,465 \pm 0,005$  V.

Tendo sido utilizado o valor de  $n = 1$  e  $m = 0$ , no mesmo intervalo de pH, para o acoplamento:



o valor médio obtido de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.22), foi de  $0,234 \pm 0,034$  V. Nota-se somente pelo desvio relativo aos demais valores a inconsistência de tal hipótese para este intervalo de pH.

Considerando-se os resultados anteriores, inclusive o valor obtido para o Acoplamento (A) (Figura 3.21), e o valor teórico de  $E^{\circ}_{298}$  calculado pelas Equações (1.34) e (1.35), igual a  $0,589 \pm 0,006$  V (Tabela 3.5) para o Acoplamento (3.28), no intervalo de pH de 4,5 a 7, concluiu-se que o complexo, foi realmente isolado em sua forma monoprotonada, portanto, havendo numa faixa ampla de pH de 3 a 7 (Figura 3.21), a transferência quase que exclusiva de 1 próton e 1 elétron (Acoplamento 3.28).

#### IV.3 - Acoplamento C:

Acima de pH = 7,  $\Delta E_p$  se manteve em aproximadamente 45 mV à baixas velocidades de varredura (Tabela 3.4). Os picos (Figura 3.19) do Acoplamento (C) permaneceram invariáveis, mostrando uma independência de pH (Tabela 3.4 e Figuras 3.20 e

3.21). Claramente uma reação reversível de um elétron foi envolvida, não havendo a participação de prótons na reação ( $m=0$ ). A redução Ferro (III)/(II), pode ser dada pela reação:



O valor de  $E^{\circ}_{298} = 0,186 \pm 0,005$  V e  $0,189 \pm 0,005$  V (Tabela 3.5), para o Acoplamento (3.30), foram obtidos ou pela média dos valores de  $E^{\circ}_{298}$  (Equação 1.22) ou pelo plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 e Figura 3.20 e 3.21).

**Tabela (3.4) - Dados de Voltametria Cíclica do sistema Fe(III)/Fe(II) a 298 K e I = 0,1 M. de NaNO<sub>3</sub> para o complexo [Fe(DPEH)(DPE)]<sup>+</sup> ou [Fe(DPEH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.**

Acopl.	$-\log[H^+]$	$E_{1/2}/V^a$	$\Delta E_p/mV^b$	$i_{pc}/i_{pa}^c$	$m^d$	Tampão <sup>e</sup>	$E^{0,298}/V^f$
A*	2,73	0,419	50	g	-	(A)	0,741*
A*	3,45	0,365	48	0,98	1,3	(B)	0,772*
A*	3,57	0,351	47	1,00	1,4	(B)	0,772*
A*	4,07	0,313	48	0,98	1,3	(B)	0,793*
A	2,73	0,419	50	g	-	(A)	0,580
A	3,45	0,365	48	0,98	1,3	(B)	0,569
A	3,57	0,351	47	1,00	1,4	(B)	0,562
A	4,07	0,313	48	0,98	1,3	(B)	0,553
A	4,56	0,286	47	0,98	1,2	(B)	0,555
A	5,04	0,264	46	1,02	1,1	(B)	0,561
A	5,54	0,243	50	1,03	1,1	(C)	0,570
A	6,23	0,218	53	1,00	1,0	(C)	0,586
A	6,76	0,197	53	1,03	0,9	(C)	0,596
A	6,84	0,194	48	1,03	0,9	(D)	0,598
A	7,05	0,189	44	0,98	0,9	(D)	0,605*
B*	4,56	0,286	47	0,98	-	(B)	0,555*
B*	5,04	0,264	46	1,02	0,8	(B)	0,561*
B*	5,54	0,243	50	1,03	0,7	(C)	0,570*
B*	6,23	0,218	53	1,00	0,7	(C)	0,586*
B*	6,76	0,197	53	1,03	0,7	(D)	0,596*
B*	6,84	0,194	48	1,03	0,7	(D)	0,598*
B=C*	7,05	0,189	44	0,98	0	(D)	0,189
B=C*	7,64	0,184	46	1,08	0	(D)	0,184
B=C*	8,02	0,188	42	1,04	0	(D)	0,188
B=C*	8,11	0,185	43	1,05	0	(E)	0,185
B=C*	8,92	0,187	42	1,02	0	(E)	0,187
B=C*	9,40	0,184	40	1,07	0	(E)	0,184
B=C*	9,90	0,188	42	0,98	0	(E)	0,188

(\*) - Acoplamento considerado para estimar o valor de  $E^{0,298}$  da espécie [Fe(DPEH)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Duplamente protonada).

(a)-Vs. NHE; (b)-à vel. de varredura de 20-200 mV.s<sup>-1</sup>; (c)-Razão das correntes de pico; (d)-N<sup>o</sup>.de prótons, calc. pela Eq. (1.25); (e) Tampões conc.=2,5.10<sup>-2</sup> M.: (A)-Ac. Tricloroacético, (B)-Acetato, (C)-Ftalato,(D)-Imidazol, (E)-Glicina; (f)-Calc. pela Eq. (1.22); (g) voltamograma quase-reversível.

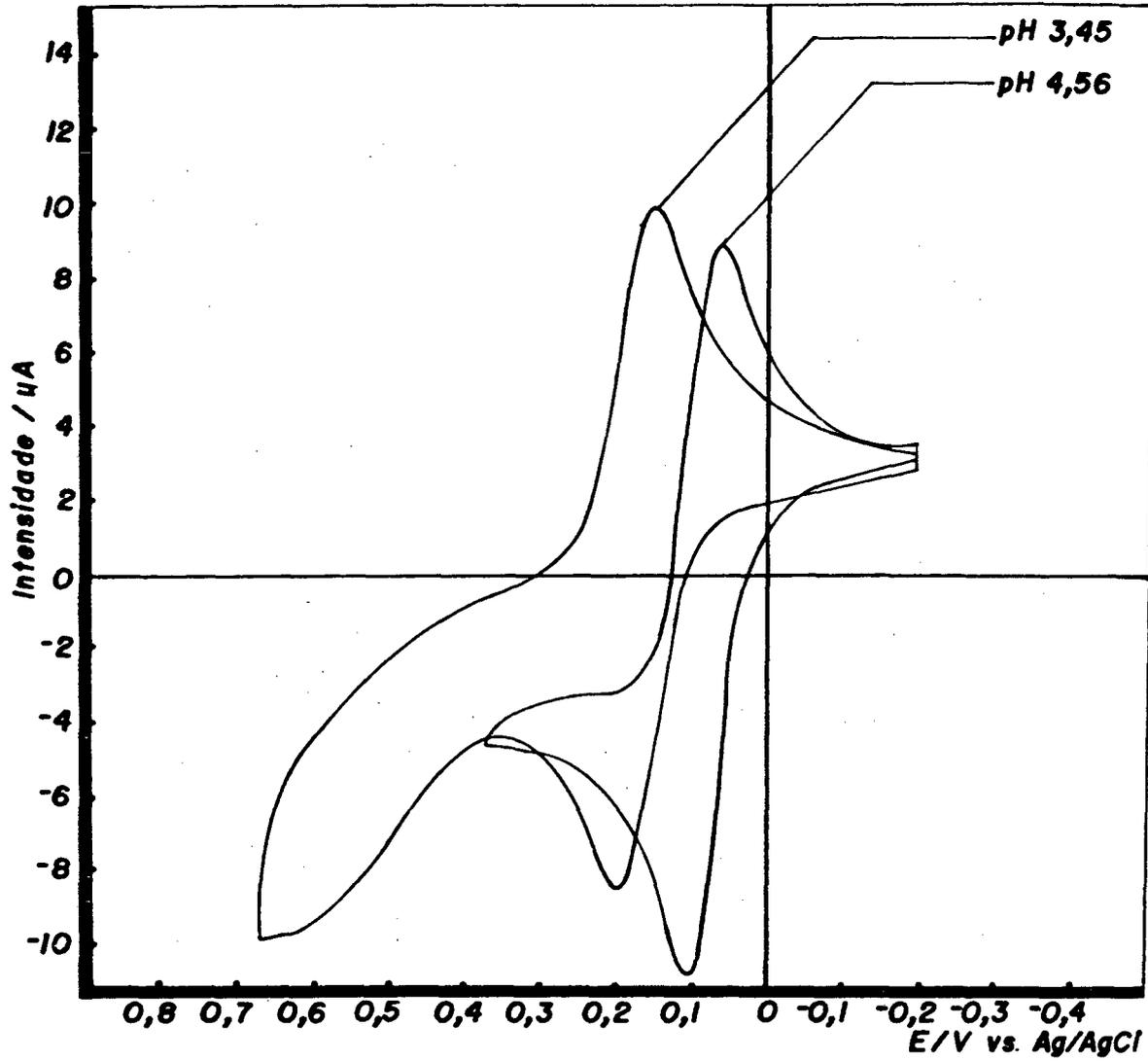


Figura (3.18) - Voltamogramas cíclicos em pH's < 5, para o complexo  $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^{2+}$ .

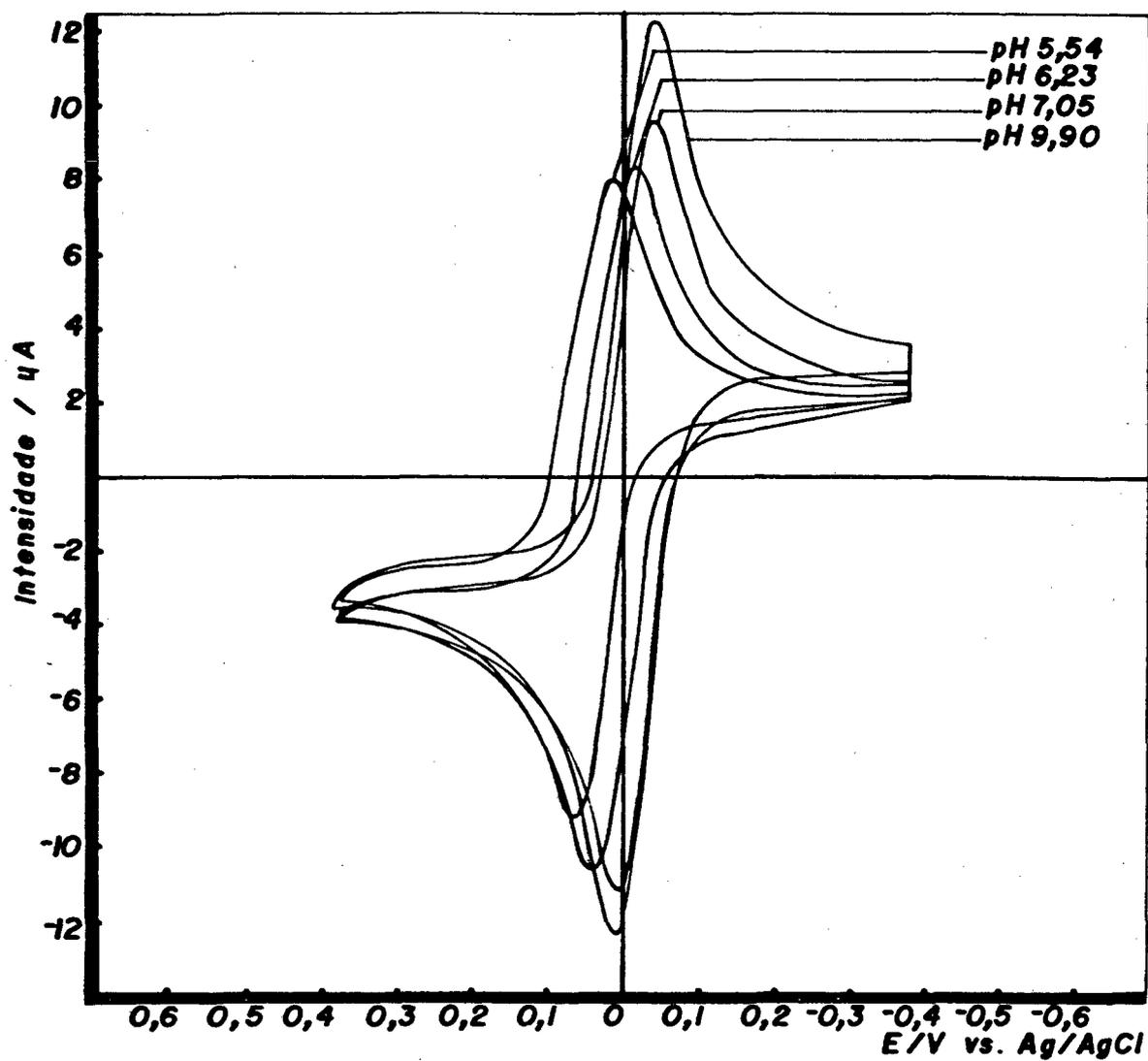
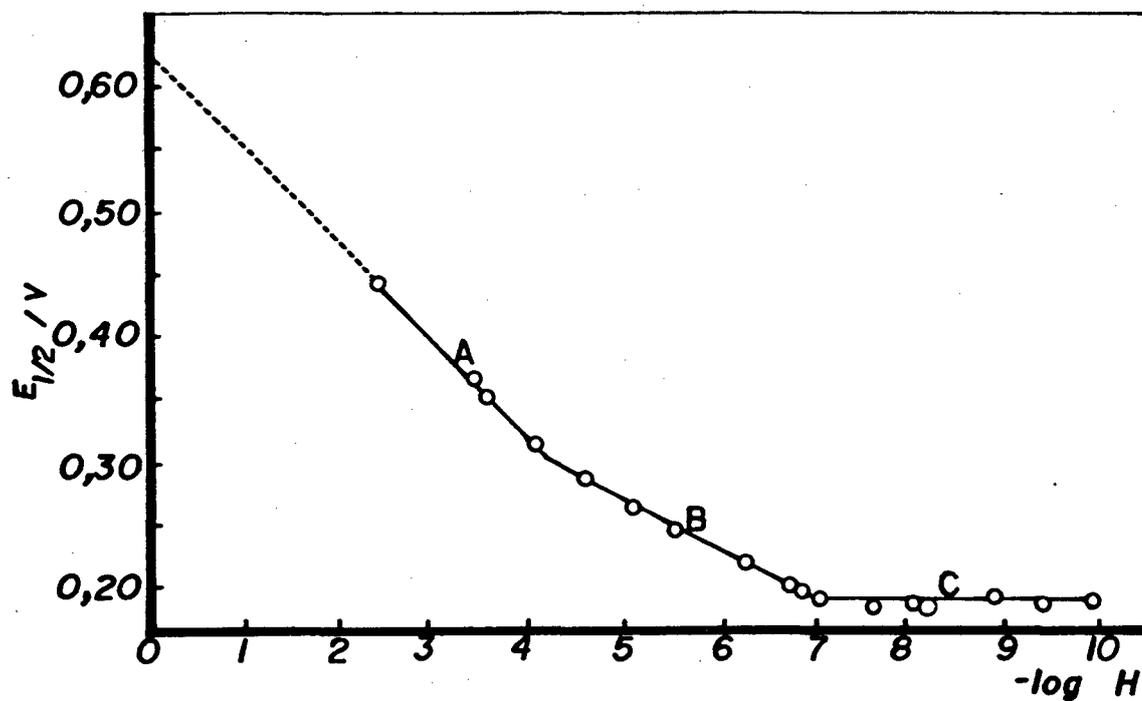


Figura (3.19) - Voltamogramas cíclicos em pH's > 5, para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$ .



**Figura (3.20)** - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) considerando-se a espécie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  sobre o pH, a 298 K em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ .

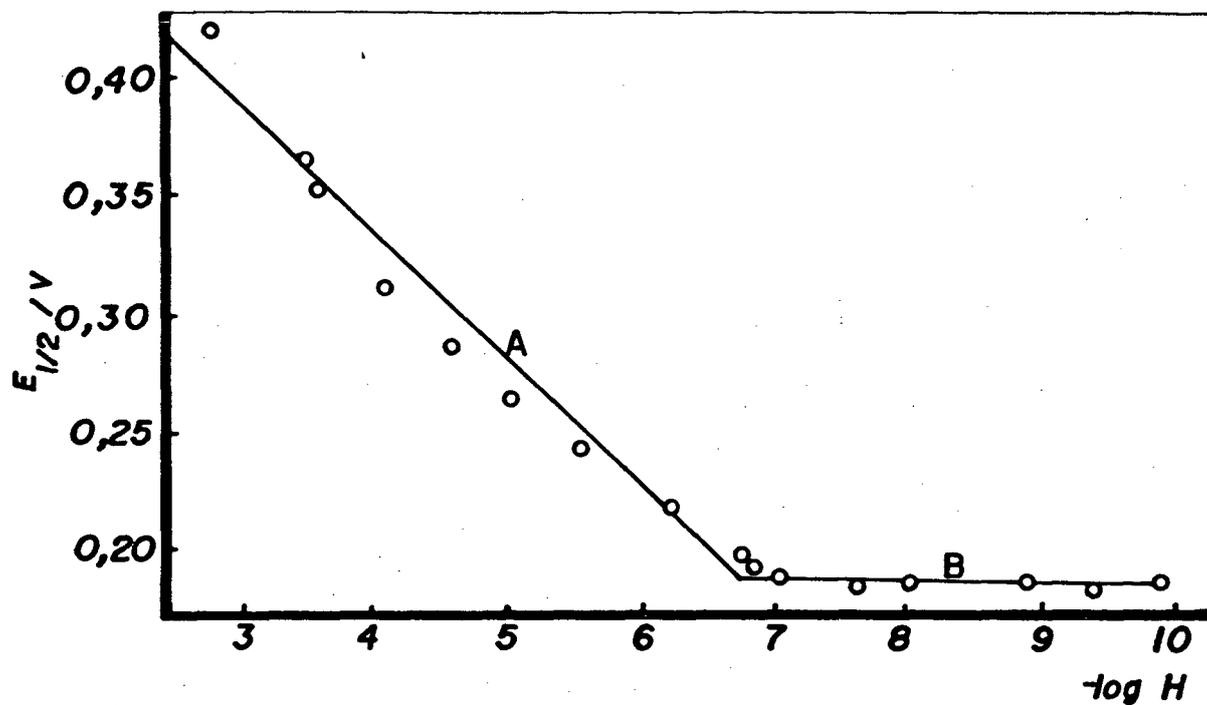


Figura (3.21) - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) considerando-se a espécie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  sobre o pH, a 298K em 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$ .

**Tabela (3.5) - Dados de Contribuição de  $E^{\circ}_{298}$  e  $\Delta G^{\circ}_{298}$  teóricos para as transferências de prótons e elétrons.**

Acopl.	Contrib. no $E^{\circ}_{298}$ <sup>a</sup>		$E^{\circ}_{298} / V$			$\Delta G^{\circ}_{298}$ <sup>d</sup> /kJ.mol <sup>-1</sup>
	$(E^{\circ}_{298})_{el}$	$(E^{\circ}_{298})_{pr}$	Calculado <sup>b</sup>	Experiment. <sup>c</sup>		
				Gráfico	Equação	
A(I)	0,672	0,397	1,069	1,049	1,059	-206,3
B(I)	0,794	-	-	0,794	0,794	- 76,6
C(I)	0,555	0,794	1,349	1,333	1,354	-130,2
D(I)	0,555	0,428	0,983	1,077	0,983	- 94,8
E(I)	0,555	-	-	0,555	0,549	- 53,6
F(I)	0,672	-	0,672	-	-	-129,7
A(II)	0,576	0,422	0,998	0,865	0,939	-192,6
B(II)	0,692	-	-	0,692	0,699	- 66,8
C(II)	0,460	0,844	1,304	1,152	1,254	-125,8
D(II)	0,460	0,462	0,922	0,768	0,920	- 88,9
E(II)	0,460	-	-	0,460	0,468	- 44,4
F(II)	0,576	-	0,576	-	-	- 111,2
A(III)	0,246	0,636	0,882	0,864	0,883	- 85,1
B(III)	0,246	0,378	0,648	0,636	0,646	- 62,5
C(III)	0,246	-	-	0,246	0,246	- 23,7
A*(IV)	0,186	0,670	0,856	0,636	0,770	- 82,6
B*(IV)	0,186	0,403	0,589	0,465	0,578	- 56,8
A(IV)	0,186	0,400	0,586	0,539	0,576	- 56,5
C(IV)	0,186	-	-	0,189	0,186	- 17,9

(\*) - Valores estimados considerando-se a espécie  $[Fe(DPEH)_2]^{2+}$  (duplamente protonada);

(a) - Valores obtidos pelas Equações (1.34) e (1.35);

(b) - Valores obtidos pela expressão  $[(E^{\circ}_{298})_{el} + (E^{\circ}_{298})_{pr}]$ ;

(c) - Valores obtidos pelos Gráficos (3.10, 3.12, 3.14 a 3.16) e pela Equação  $E^{\circ}_{298} = E_{1/2} + 0,059(m/n).pH$ ;

(d) - Valores obtidos pelas Equações (1.31 a 1.33);

(I) =  $[Ni(DPMH)_2]^{2+}$ ; (II) =  $[Ni(DPEH)_2]^{2+}$ ;

(III) =  $[Fe(DPMH)_2]^{2+}$ ; (IV) =  $[Fe(DPEH)_2]^{2+}$  e  $[Fe(DPEH)(DPE)]^+$ .

Obs.: Os Acoplamentos: A, B, C, D e E são os identificados nas Figuras (3.10, 3.12, 3.14 a 3.16);

### 3.2.2 - Determinação dos pKa's pelo processo eletroquímico.

#### I - $[Ni(DPMH)_2]^{2+}$ :

Através das inclinações e coeficientes lineares das retas relativas aos Acoplamentos (C), (D) e (E), obtidas do plote de  $E_{1/2}$  vs. pH (Equação 2.4 - Figura 3.11), puderam ser determinados os valores dos pKa's das duas constantes de equilíbrio (Equações 3.1 e 3.2) ou das reações (3.11), (3.13) e (3.14) que envolvem a transferência de 2, 1 e nenhum próton, para as espécies de Níquel (II), respectivamente.

Utilizando-se cálculos de geometria analítica, determinou-se o valor das coordenadas do ponto comum das interseções das retas dos referidos acoplamentos (Figura 3.11), obteve-se os valores de  $pKa_1 = 6,20 \pm 0,03$  e  $pKa_2 = 7,22 \pm 0,03$  (Tabela 3.6), os quais guardam uma boa correlação com os obtidos na seção 3.1.1.

#### II. $[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ :

Através dos parâmetros do plote  $E_{1/2}$  vs pH (Figura 3.14), foram determinados os valores dos pKa's para as espécies de Níquel (II) envolvidas nos Acoplamentos (3.19), (3.20) e (3.21). Os valores obtidos foram:  $pKa_1 = 6,13 \pm 0,03$  e  $pKa_2 = 8,14 \pm 0,06$  (Tabela 3.6).

### III - $[Fe^{II}(DPNH)_2]^{2+}$ :

Através dos parâmetros do plote  $E_{1/2}$  vs pH (Figura 3.17), foram determinados os valores de pKa's para as espécies de Ferro (II) envolvidas nos Acoplamentos (3.23), (3.24) e (3.25). Os valores obtidos foram:  $pK_{a1} = 4,30 \pm 0,03$  e  $pK_{a2} = 6,80 \pm 0,03$  (Tabela 3.6).

### IV. $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+$ :

Através dos parâmetros do plote  $E_{1/2}$  vs pH (Figura 3.21), foi determinado o valor para o pKa para o presente complexo. As espécies envolvidas nos Acoplamento (3.27) e (3.29) determinaram um valor para o pKa, que foi igual a  $6,77 \pm 0,03$  (Tabela 3.6), coerente com o valor obtido na seção 3.1.4.

Considerando-se os dados obtidos através do plote da Figura (3.20), que pode ser interpretada como um equilíbrio que também envolve a espécie  $[Fe^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ , duplamente protonada, pôde-se determinar o valor, ainda que teórico, como sendo:  $pK_{a1} = 4,31 \pm 0,02$  e  $pK_{a2} = 7,01 \pm 0,02$  (Tabela 3.6). Conseqüentemente pôde-se obter as curvas de formação das

três espécies:  $[Fe^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ ,  $[Fe^{II}(DPEH)(DPE)]^+$  e

$[Fe^{II}(DPE)_2]$  (Figura 3.22), permitindo constatar que a espécie duplamente protonada estaria presente em maior quantidade a pH abaixo de 3,5 independente da ocorrência de hidrólise, num equilíbrio do tipo:



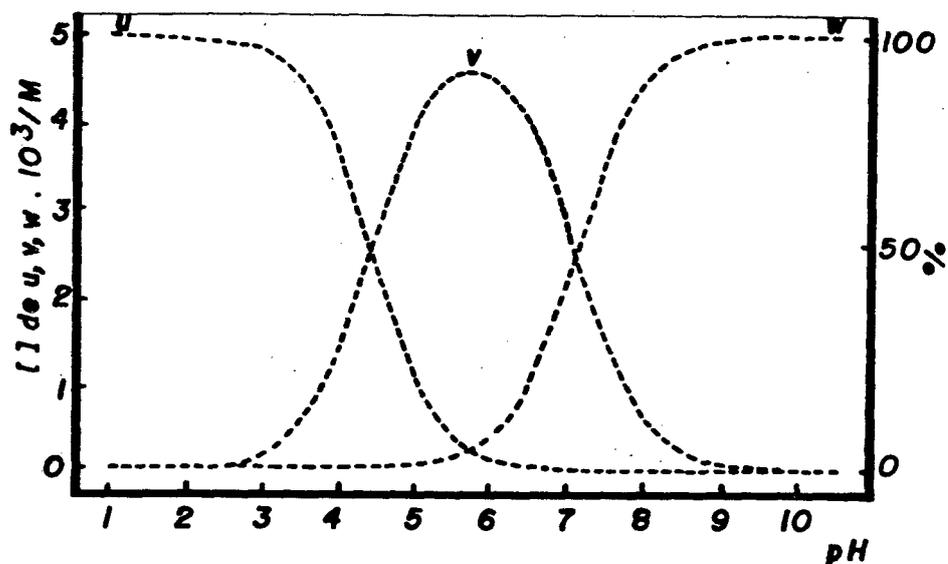


Figura (3.22) - Curvas de Formação para as espécies:  
 $(u) = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ ;  $(v) = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$   
 e  $(w) = [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPE})_2]$ .

**Tabela (3.6) - Dados de pKa's Potenciométrico e Eletroquímico.**

Complexo	Processo Potenciométrico		Processo Eletroquímico	
	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>
(I)	5,85 +/-0,05	7,57 +/-0,05	6,20 +/-0,03	7,22 +/-0,03
(II)	6,60 +/-0,05	7,80 +/-0,05	6,13 +/-0,01	8,10 +/-0,06
(III)	4,37 +/-0,03	6,38 +/-0,01	4,30 +/-0,03	6,80 +/-0,03
(IV)	-	6,82 +/-0,05	4,31* +/-0,05	7,01* +/-0,05
(V)	-	6,82 +/-0,05	-	6,77 +/-0,03

(\*) - Valor estimado considerando-se o complexo diprotonado.



3.2.3 - *Separação das contribuições das transferências de prótons e elétrons no  $E^{\circ}_{298}$  e  $\Delta G^{\circ}_{298}$ .*

Os valores teóricos de  $(E^{\circ}_{298})_{el}$ ,  $(E^{\circ}_{298})_{pr}$  e  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , são dados na Tabela (3.5), os quais estão em excelente acordo com os valores experimentais. A separação da Energia Livre Total, relativa a Equação (1.20), em Energia Livre para a transferência dos prótons e em Energia Livre própria da transferência dos elétrons, é sem dúvida uma forma válida para se avaliar o grau de envolvimento, das cargas iônicas, no potencial e na liberação de energia dos sistemas redox.

## 3.3 - TESTE DE DIMERIZAÇÃO.

Observando-se os traçados voltamétricos (Figura 3.23) a pH's acima de 10, para os complexos  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$ , de características irreversíveis, já que não houveram a formação do pico de redução, obteve-se indícios de que poderiam estar ocorrendo a formação de compostos dímeros<sup>(61)</sup>, possivelmente devido a abstração dos dois prótons das oximas com conseqüente união de duas espécies iguais, através dos sítios negativos dos complexos, conforme o esquema abaixo:

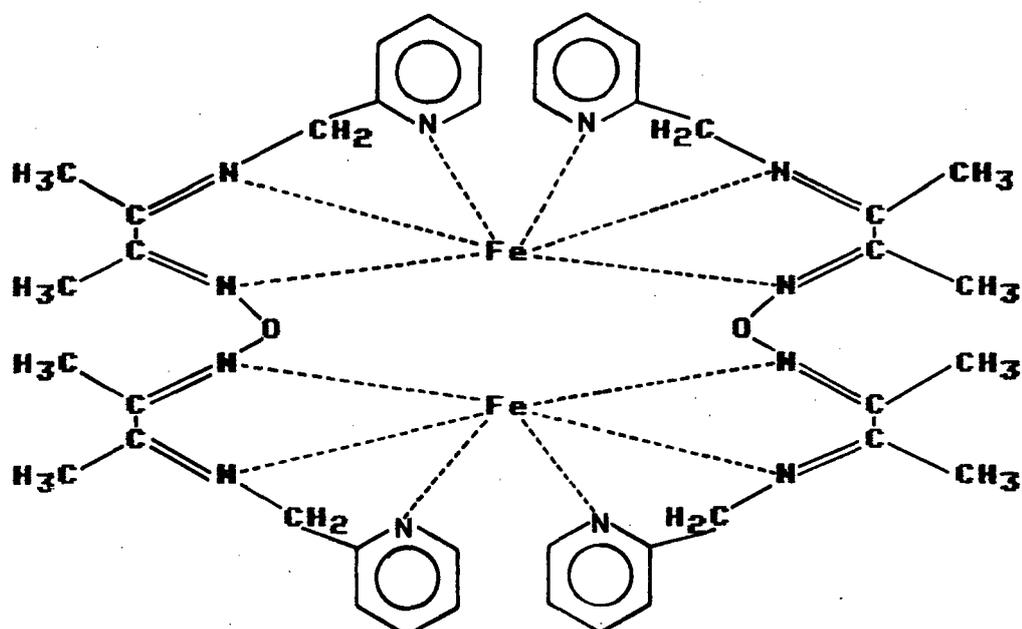


Figura (3.24) - Esquema da formação de um complexo dimerizado.

Na tentativa de confirmar ou invalidar tal hipótese, foram realizados experimentos de espectrofotometria, cujos

resultados revelaram uma coerência com a lei de Labert-Beer, não mostrando desvios da linearidade sugerida pela equação:

$A = \epsilon \cdot l \cdot c$ , onde  $\epsilon$  = absortividade molar;  $A$  = absorbância;  $l$  = caminho ótico da cela e  $c$  = concentração das amostras analisadas.

Analisando-se o equilíbrio entre a forma dimerizada e o monômero, temos a seguinte situação:



onde  $M$  = monômero;  $D$  = Dímero e  $K_D$  = constante de dimerização.

Temos então que:

$$K_D = \frac{[D]}{[M]^2} \quad (3.33)$$

Como:  $A = \epsilon \cdot l \cdot c$  e  $c = [D]$ , temos que:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot [D] \quad (3.34)$$

porém do Equilíbrio (3.33), temos que:

$$[D] = K_D \cdot [M]^2 \quad (3.35)$$

Então:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot K_d [M]^2 \quad (3.36)$$

Portanto ao se executar um plote de Absorbância vs.  $[M]$ , deveríamos obter um desvio da linearidade, caso houvesse realmente a formação de um dímero. As leituras obtidas foram plotadas (Figuras (3.25) e (3.26)), obtendo-se uma linearidade dos pontos. Na possível formação de um complexo dímero, o plote de Absorbância vs.  $[M]^2$  poderia sim, oferecer um traçado linear dos dados obtidos num espectrofotômetro, inclusive podendo-se obter, pelo valor da inclinação, o valor de  $K_d$ .

No caso do complexo  $[Fe^{II}(DPM)_2]$  há outras formas de explicar o fenômeno observado, devido aos possíveis efeitos de tautomerização já abordados, quando possivelmente se dá origem a um novo complexo, conforme o descrito adiante.

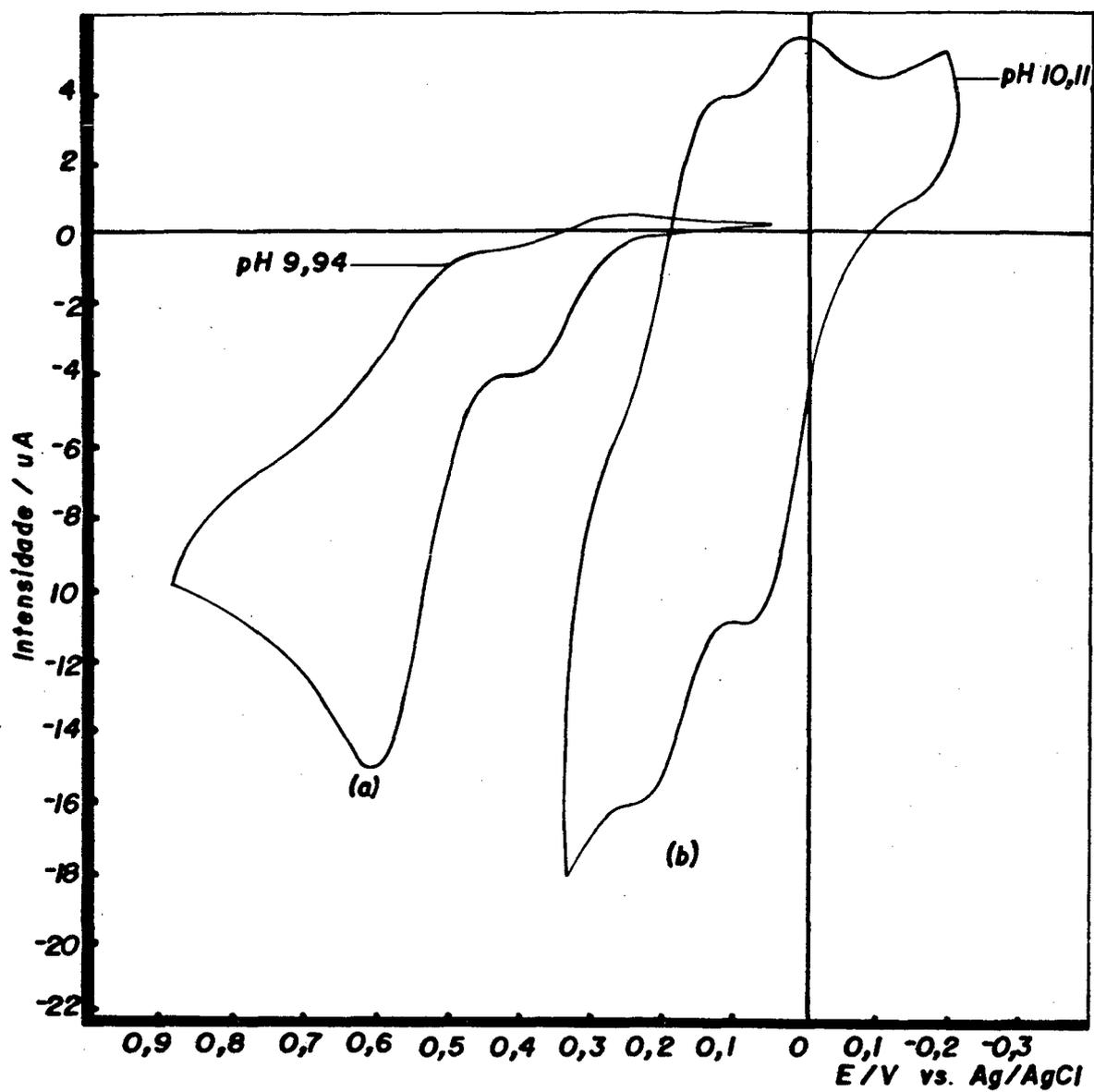


Figura (3.23) - Voltamogramas cíclicos irreversíveis para as espécies: (a):  $[Ni^{II}(DPM)_2]$  e (b):  $[Fe^{II}(DPM)_2]$ .

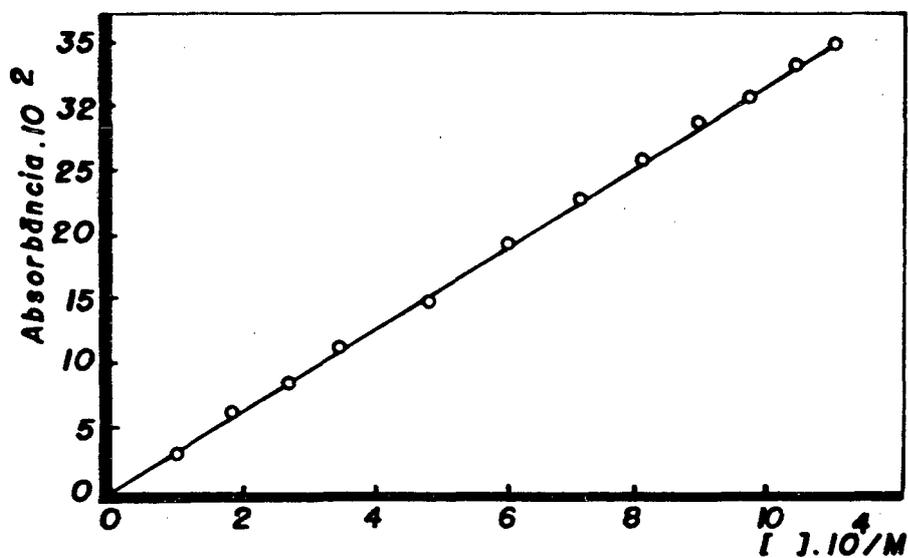


Figura (3.24) - Teste de dimerização, Absorbância vs. Concentração de  $[Ni^{II}(DPM)_2]$ .

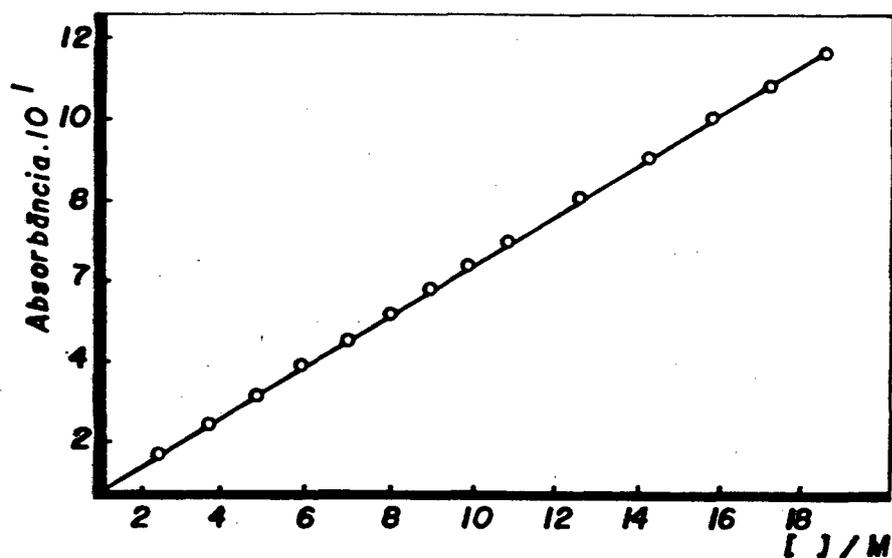


Figura (3.25) - Teste de dimerização, Absorbância vs. Concentração de  $[Fe^{II}(DPM)_2]$ .

## CAPITULO IV

### 4 - DISCUSSAO.

Está fartamente ilustrado na literatura<sup>(8,38,43,55)</sup> que, durante a formação de um complexo oximato, o grupo oxima pode reagir como tal ou na forma de sua base conjugada. Conseqüentemente, o próton no grupo -NOH da oxima, pode ou não estar presente no quelato sólido isolado<sup>(62)</sup>. Um bom número de estruturas de ambos os tipos são conhecidos<sup>(4)</sup>, apesar de existir poucos exemplos de quelatos hexacoordenados, contendo um grupo -NOH não dissociado<sup>(62)</sup>. É conhecido com precisão<sup>(62)</sup> a estrutura de raio-X do complexo de Níquel (II) 2-(2-aminoetil)imino-3-butanona oxima, estruturalmente semelhante aos complexos estudados neste trabalho, ou seja, 2-(2-piridiletil)imino-3-butanona e 2-(piridilmetil)imino-3-butanona, tendo como núcleo metálico os íons Níquel (II), Níquel (IV) e Ferro (II).

Complexos oximatos com ligante hexadentados, têm uma coordenação pseudo-octaédrica como no caso dos estudados por Chakravorty<sup>(38,63,64)</sup>, Lappin<sup>(28)</sup>, Laranjeira<sup>(42)</sup> e outros. Estes complexos possuem labilidade de substituição muito baixa, mesmo em meio fortemente ácido<sup>(38,43)</sup> e os dados espectrais<sup>(65)</sup>, são

consistentes com a configuração  $d^6$  de baixo spin para o Níquel (IV). Em vista aos resultados químicos e eletroquímicos obtidos, foi estudado também um ligante tridentado similar ao sistema hexadentado<sup>(8)</sup>.

Os dados de raio-X de estrutura molecular estudado<sup>(62)</sup>, não indicaram nenhuma mudança drástica na geometria do complexo, durante a oxidação do Níquel (II) para Níquel (IV), embora os comprimentos das ligações Ni - N tenham diminuído.

4.1 - COMPLEXOS DE NIQUEL:  $[Ni^{II}(DPMH)_2]^{2+}$  (I) e

$[Ni^{II}(DPEH)_2]^{2+}$  (II).

Evidentemente a estrutura provável<sup>(8,43)</sup> dos complexos (I) e (II) possuem uma esfera de coordenação pseudo-octaédrica do tipo  $NiN_6$ . As estruturas (IV) e (V) (Capítulo I) respectivamente, foram comprovados por trabalhos de raio-X<sup>(62)</sup>.

Os valores de  $Dq$  em relação aos obtidos por Chakravorty<sup>(8,43)</sup> se situam muito próximos dos valores obtidos para os complexos (I) e (II), ou sejam: (I)  $1.272\text{ cm}^{-1}$  e (II)  $1.235$ , enquanto que para o hexadentado<sup>(43)</sup> o valor de  $Dq$  foi de  $1.300\text{ cm}^{-1}$  e para o tridentado amino-imino-oxima<sup>(8)</sup> foi de  $1.250\text{ cm}^{-1}$ . Estes valores, inclusive, revelam uma ordem de estabilidade entre eles em que o complexo (I) só é menos estável que o quelato hexadentado, que parece se ligar mais compactamente com o núcleo metálico do que os ligantes tridentados. Por outro lado, como foi revelado pelos demais resultados (Seção 3), o complexo (II) se caracteriza como o mais lábil dentre todos.

Embora fosse constatado o decréscimo da acidez para o complexo com ligante tridentado<sup>(8)</sup> ( $pK_{a1} = 7,80$  e  $pK_{a2} = 10,00$ ), em comparação com o hexadentado<sup>(43)</sup> ( $pK_{a1} = 5,90$  e  $pK_{a2} = 7,80$ ). Para os complexos (I) e (II) não foi detectado alteração drástica nos valores de  $pK_a$ 's em relação aos obtidos para o

hexadentado, situando-se os valores de  $pK_{a1} = 5,85$  e  $pK_{a2} = 7,57$  para o complexo (I) e  $pK_{a1} = 6,60$  e  $pK_{a2} = 7,80$  para o complexo (II). Os valores dos  $pK_a$ 's obtidos pelo processo eletroquímico guardaram boa correlação com os obtidos pelo processo potenciométrico (Tabela 3.6).

A exemplo do complexo com o ligante tridentado amino-imino-oxima<sup>(8)</sup>, os complexos (I) e (II) são instáveis em meio ácido, apesar de o primeiro ter uma velocidade de decomposição bem menor, podendo ainda com certa rapidez, se determinar seu voltamograma a pH 1,0, o que foi impossível para o complexo (II) salvo excessão, a não ser em pH 3,0, porém recorrendo-se a uma velocidade de varredura relativamente alta.

Conforme os estudos de voltametria cíclica<sup>(38)</sup> realizados para o sistema hexadentado, a reação de eletrodo foi considerada quasi-reversível nos intervalos:  $1 < pH < 3$  para o complexo (I) e  $3 < pH < 5$  para o complexo (II), o mesmo não acontecendo com o ligante tridentado amino-imino-oxima<sup>(8)</sup>, mostrando uma irreversibilidade completa dos voltamogramas a baixos pH's. Uma explicação para o fato é de que neste trabalho, sempre foi utilizado como complexo de partida, a espécie de Níquel (II), ao passo que Chakravorty<sup>(8)</sup> utilizou como complexo de partida, a espécie oxidada Níquel (IV) que ao ser reduzida em meio ácido, tornou-se extremamente instável, não propiciando o aparecimento do potencial de pico de oxidação ( $E_{pa}$ ), a baixas velocidades de varredura e em torno de  $10^0$  C<sup>(37)</sup>.

Estudos sobre a dependência do potencial redox com o pH, mostraram que os valores dos potenciais médios aumentam com o decréscimo dos valores de pH, dando fortes evidências de que prótons estão envolvidos nas reações de eletrodo (Acoplamentos A, C e D) (Figuras 3.11 e 3.14). A mesma tendência foi constatada por diversos autores com ligantes similares (8,38,55).

A razão de que os acoplamentos de 1 elétron (C, D e E) tornaram-se no simples Acoplamento (A) de 2 elétrons (Figuras 3.11 e 3.14) a baixos pH's, pode ser entendido como a existência de uma grande afinidade por prótons das espécies  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$  e  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPE})_2]$  (deprotonadas) se comparado com as espécies  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{DPM})_2]^+$ ,  $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{DPE})_2]$ ,  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPM})_2]^{2+}$  e  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPE})_2]$ . Com valores decrescentes de pH, as espécies  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$  e  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPE})_2]$  (deprotonadas) vão para  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$  e  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  (monoprotonadas) e finalmente para  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , respectivamente, enquanto que as espécies Níquel (III) e (IV) permanecem sempre deprotonadas.

Aos passo que os valores de  $E_{1/2}$  para os acoplamentos (C) e (D) se alteraram progressivamente (Equação 1.22) para mais altos potenciais com o decréscimo do pH, os valores de  $(E_{1/2})_B$  permaneceram constantes (Figura 3.9, 3.10, 3.12

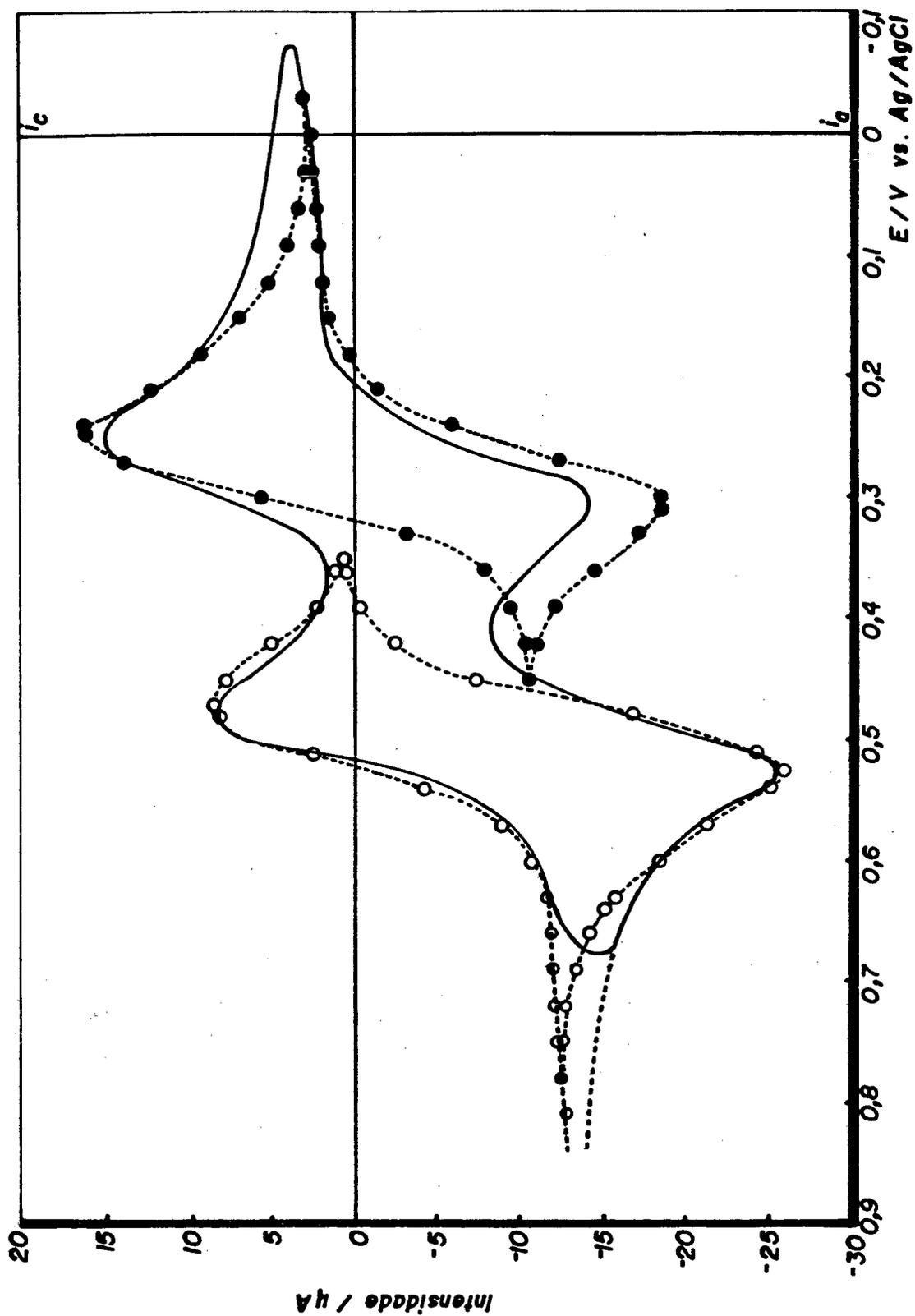
e 3.13). Com o decréscimo dos valores de pH o potencial  $(E_{1/2})_C$  deslocou-se em direção ao potencial  $(E_{1/2})_B$ , até a ocorrência da sobreposição das ondas do voltamograma, a valores de pH 5,5 e 5 para os complexos (I) e (II), respectivamente. A presença de um ombro a valores de pH menores que seis, nos voltamogramas dos compostos (I) e (II), em potenciais maiores que os de  $(E_{1/2})_B$ , sugerem que a espécie Ni(III) se oxidou tão logo for gerada, confirmando os dados publicados por Chakravorty e colaboradores<sup>(38)</sup> para as espécies hexadentadas de Níquel amino-imino-oxima. O decréscimo da separação dos potenciais  $(E_{1/2})_C$  e  $(E_{1/2})_B$  pode ser racionalizado com base na afinidade ascendente por prótons do produto reduzido, a medida que os valores de pH decaem<sup>(38)</sup>. Tais situações têm sido observadas em estudos voltamétricos envolvendo substratos orgânicos, tais como as dicetonas<sup>(66)</sup> e azo compostos<sup>(67)</sup>.

Os acoplamentos Níquel (IV)/Níquel (III) e Níquel (III)/Níquel (II), foram evidenciados pelo surgimento de duas ondas a pH alcalino (Tabela 3.1 e 3.2) (Figuras 3.11 e 3.14) e está de acordo com dados da literatura<sup>(8,38,55)</sup>. Estas constatações correspondem aos acoplamentos Níquel (IV)/Níquel (III) e Níquel (III)/Níquel (II). A pH's mais altos, o potencial do acoplamento Ni (IV)/Ni (III) permanece constante (Tabela 3.1 e 3.2) (Figuras 3.11 e 3.14), mostrando uma independência da concentração hidrogeno-iônica, enquanto que os acoplamentos Ni (III)/Ni (II) são dependentes de pH, devido a grande afinidade por prótons da espécie Níquel (II), como discutido anteriormente. Para o Acoplamento (C) Ni (III)/Ni (II), observou-se a

transferência de 2 prótons e 1 elétron, surpreendentemente pode-se determinar experimentalmente os valores do Acoplamento (C), ao contrário do que cita a literatura, cujos valores de potencial são estimados a partir de cálculos teóricos<sup>(8,38,39)</sup>.

O voltamograma teórico obtido, através da técnica de Shain-Nicholson<sup>(37)</sup>, para os acoplamentos Ni (IV)/ Ni(III) e Ni (III)/ Ni(II), se correlacionam perfeitamente para ambos os acoplamentos (Figura 4.1) do voltamograma experimental. Isso veio demonstrar que em médios e altos pH's, neste caso pH = 7,65, não existe interferência do traçado de um voltamograma no outro, valorizando especialmente a técnica de voltametria cíclica para as determinações experimentais de análise eletroquímica.

Observando-se os valores dos potenciais obtidos para o complexo (II), nos Acoplamentos (A), (B) e (D), percebe-se a estreita semelhança com trabalhos anteriores<sup>(8,38,55)</sup> (Tabela 4.1), enquanto que os valores obtidos para o complexo (I) estão em média, 0,1 Volt acima dos potenciais do complexo (II), em todos os seus acoplamentos. Algumas suposições podem ser levantadas para este fato. Em princípio pode-se deduzir que não seria efetivamente a presença do anel piridínico, o responsável pelo maior potencial do complexo (I), uma vez que o mesmo fenômeno deveria acontecer também com o complexo (II), se fosse o caso. Os valores de potencial redox muito próximos entre os do complexo (II) e o dos complexos referenciados são sugestivos de que a influência no valor dos  $E^{\circ}_{298}$  parta do número de carbonos na cadeia intermediária, influenciando, principalmente no



**Figura (4.1)** - Voltamogramas cíclicos: (—●—) Experimental a  $pH = 7,65$  e (---○---) Teórico, obtido pelo método de Shain-Nicholson (37).

comprimento das ligações coordenativas entre o núcleo metálico e os sítios de coordenação, enfim, alterando inclusive o volume do complexo. A maior labilidade e instabilidade de ambos os complexos tridentados (II) e (IV) deixam de ser tão significativo no complexo (III), muito possivelmente devido ao fator quelato de um ligante hexadentado, que envolve com muita propriedade o núcleo metálico. No complexo (I), a diminuição da cadeia intermediária, facilitaria, a maior liberdade da corrente eletrônica intermolecular, podendo ser a causa de o complexo ser mais estável a baixos pH's. Por outro lado, a altos pH's ficou sujeito a possíveis efeitos de tautomerização com o deslocamento das duplas ligações, possibilitando uma ressonância das duplas ligações com o anel piridínico, que pode explicar os fenômenos observados nos experimentos de voltametria cíclica a altos pH's, onde os voltamogramas registraram vários picos decorrente de mistura de substâncias em solução, chegando ao extremo de tornaram-se completamente irreversíveis (Figura 3.23)

Considerações termodinâmicas requerem que  $E^{0'}_{298}$  dos Acoplamentos (A) sejam iguais a média dos valores de  $E^{0'}_{298}$  dos Acoplamentos (B) e (C). De fato, há uma boa concordância entre os valores obtidos, ou sejam: Média = 1,064 V e experimental = 1,057 V para o complexo (I) e Média = 0,972 V e experimental = 0,939 V para o complexo (II) (Tabela 3.5).

Alguns indícios foram apontados pelos resultados obtidos e mostrados no capítulo anterior, sugerindo a existência de uma mistura de espécies di e mono-protonadas de Níquel (II) na amostra sólida isolada. O valor teórico de  $E^{0'}_{298} = 1,304$  V,

Tabela 4.1 - Valores de  $E^{\circ}_{298}$  para  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  (I),

$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  (II), Hexadentado<sup>(38)</sup> (III) e

Tridentado<sup>(8)</sup> (IV) (Potenciais vs. *N.H.E.*)

Acoplamento	(I)	(II)	(III)	(IV)
(A)	1,057 V	0,939 V	0,95 V	0,94 V
(B)	0,794 V	0,699 V	0,66 V	0,63 V
(C)	1,354 V	1,254 V	1,01*V	(a)
(D)	0,983 V	0,920 V	0,88 V	0,90 V
(E)	0,549 V	0,468 V	0,39 V	(a)

(\*) - Valor teórico; (a) - não determinados.

para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  (II) no Acoplamento (C), obtido pelas Equações (1.34) e (1.35) (Tabela 3.5), demonstrou uma relativa concordância com o valor experimental de  $E^{\circ}_{298} = 1.254$  V. Tanto para o Acoplamento (D) como para o (E), os valores médios experimentais, obtidos através da Equação (1.22):  $E^{\circ}_{298} = 0,920$  V (Acoplamento D) e  $E^{\circ}_{298} = 0,468$  V (Acoplamento E), estão em excelente concordância com os valores teóricos:  $E^{\circ}_{298} = 0,922$  V (Acoplamento D) e  $E^{\circ}_{298} = 0,468$  V (Acoplamento E).

E) (Tabela 3.5). Estas concordâncias e as proposições de que a espécie Níquel (II) estão na forma duplamente protonada (Acoplamento 3.16 e 3.19) no intervalo de pH 5-6, estão em plena concordância com os resultados da Seção (3.1.2), podendo-se concluir que nesta região de pH, temos de fato a espécie duplamente protonada para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  em razoável quantidade, confirmando seus resultados qualitativos aos obtidos para o complexo  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPNH})_2]^{2+}$ .

4.2 - COMPLEXO  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPM})_2]^{2+}$ .

É razoável admitir que as bandas observadas (Figura 2.1) são devido a transição TC ligante  $\longrightarrow$  metal. Assim o estado TC metal  $\longrightarrow$  ligante em complexos de Ferro (II) e o estado TC ligante  $\longrightarrow$  metal no complexo de Níquel (IV) são relativamente similares aos respectivos estados fundamentais. No caso de complexos de Cobalto (III) não ocorre nem uma dessas situações<sup>(43)</sup>. Esta tendência é esperada, visto que o orbital  $d$  do metal, fica diminuído em energia com relação aos orbitais do ligante na série isoeletrônica do Ferro (II), Cobalto (III) e Níquel (IV). Quando um estado de TC tem uma energia próxima a do estado fundamental, uma contribuição apreciável de transferência de carga pode ser esperada. A conclusão extraída destes dados, discutidos acima, e dos dados dos espectros eletrônicos estão em plena concordância um com outro<sup>(43)</sup>, dando bases para se propor a Estrutura (VI) (Capítulo I).

Conforme os valores dos Potenciais Padrão de Redução, para os acoplamentos em que participam a espécie Níquel (IV) (Seção 3.2.1 - I), percebe-se que se trata de um agente oxidante moderadamente forte, mais forte que  $\text{Fe}^{3+}$  aquo em meio ácido, porém consideravelmente mais fraco que uma solução ácida de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ <sup>(43)</sup>. Facilmente observa-se que  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPM})_2]^{2+}$  ( $E^{\circ}_{298}=1,057$  V) oxida  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  ( $E^{\circ}_{298}=0,883$  V) em solução

ácida, mas falha para oxidar  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{O-phen})_3]^{2+}$  ( $E^{\circ}_{298} = 1,13 \text{ V}$ )<sup>(43)</sup>.

Uma observação importante foi a ausência de evidências experimentais de um equilíbrio prático na faixa de pH estudada, envolvendo a espécie Níquel (IV). Em relação ao estado deprotonado das espécies Níquel (IV), vale ressaltar algumas observações químicas neste sentido. Com metal (II) as espécies  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  (protonadas) são facilmente obtidas mesmo em condições neutras de pH. As dissociações dos prótons ocorrem somente com a adição de soluções alcalinas<sup>(22)</sup>, conforme Seção (3.1.2). Como esperado, tais dissociações tornam-se mais fáceis em complexos metálicos no estado de oxidação (III), ex.:  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{RR}'\text{L})]^{3+}$ , onde  $\text{H}_2\text{RR}'\text{L} =$  ligante hexadentado amino-imino-oxima<sup>(43)</sup>. Para estados de oxidação mais elevados, a dissociação de prótons tornar-se-ia ainda mais fácil em complexos de metal (IV). De fato a espécie protonada  $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{DPMH})_2]^{4+}$  não tem sido isolada, somente espécies de Ni(IV) deprotonadas têm sido obtidas mesmo em condições extremamente ácidas<sup>(43)</sup>.

Apesar da baixa estabilidade do complexo isolado  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , o qual tende a se converter na espécie Ni (II), os resultados obtidos dão evidências ao fato de que ligantes oximatos com seus prótons dissociados são particularmente importantes para a estabilização de altos estados de oxidação do Níquel. Há a suspeita de que a carga negativa sobre o oxigênio

oximato ( $=N-O^-$ ), contribui significativamente na neutralização parcial da excessiva carga positiva sobre o núcleo metálico, através de uma transmissão indutiva e doação  $\sigma$  (43).

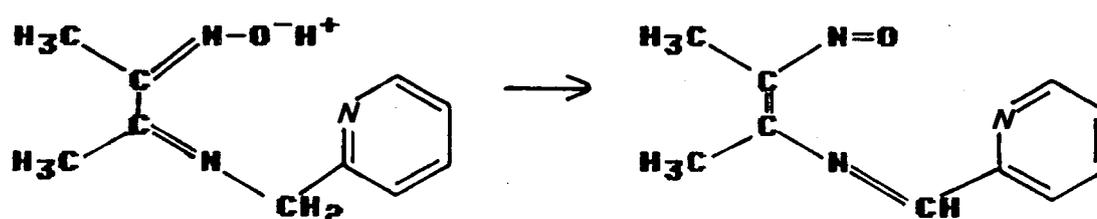
Alguma explicação pode ser aventada para o fato da instabilidade do complexo  $[Ni^{IV}(DPM)_2]^{2+}$ , mesmo após ter sido isolado. Uma delas pode ter sido a presença de umidade em seu meio, onde a água poderia ser oxidada pelo complexo, já que seu potencial é relativamente alto e com isso o complexo se reduziria voltando ao estado de Níquel (II).

4.3 - COMPLEXOS DE FERRO:  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  (I) e

A exemplo do complexo de Níquel (IV) os complexos de Ferro possuem um sistema eletrônico  $d^6$ , baixo spin<sup>(39)</sup>, devido ao efeito quelato do ligante<sup>(17)</sup>. As três bandas do complexo (I) a  $19.270 \text{ cm}^{-1}$  (519 nm),  $26.320 \text{ cm}^{-1}$  (380 nm) e  $32.790 \text{ cm}^{-1}$  (305 nm), a última mais visível em meio alcoólico a  $31.150 \text{ cm}^{-1}$  (321 nm) e as do complexo (II) a  $18.830 \text{ cm}^{-1}$  (531 nm),  $26.810 \text{ cm}^{-1}$  (373 nm) e  $32.050 \text{ cm}^{-1}$  (312 nm) podem ser seguramente<sup>(68)</sup>, assinaladas como três transições de Transferência de Carga (TC). A primeira transição, de mais baixa energia, para ambos os complexos (I) e (II), pode ser assegurado<sup>(69)</sup> como uma transição TC do orbital metálico  $t_{2g}$  (idealizando-se uma simetria  $O_h$ ), para o orbital vazio de mais baixa energia ( $\pi^*$ ) da diimina<sup>(43, 68-70)</sup>. A origem de um ombro em aproximadamente,  $21.550 \text{ cm}^{-1}$  para ambos os complexos, é pouco clara. Chakravorty<sup>(43)</sup> discute-as como possivelmente originadas de uma transição ( ${}^1A_{1g} - {}^1T_{1g}$ ) ( $\nu_1$ ) ou como provável componente secundário da transição TC metal  $\rightarrow$  ligante advinda da separação de baixa simetria do orbital  $t_{2g}$ . Tais separações têm sido observadas para complexos terminais<sup>(68)</sup>. Chakravorty<sup>(43)</sup> preferiu a primeira hipótese por

duas razões: 1) No complexo de Co (III) com o ligante hexadentado a banda ( $\nu_1$ ) está a  $\sim 27.000 \text{ cm}^{-1}$ . No complexo isoeletrônico de Fe (II) com o mesmo ligante, ( $\nu_1$ ) pode ser esperado à  $\sim 3.000 \text{ cm}^{-1}$  abaixo no espectro; 2) Em meio alcalino o complexo de Fe (II) deprotonado e a transição TC se move para  $17.240 \text{ cm}^{-1}$ , entretanto, o ombro o qual está em discussão, permanece a  $23.000 \text{ cm}^{-1}$ . A frequência da banda do campo ligante dos complexos de Ni (IV) e Co (III) são conhecidas por permanecerem inafetadas pela deprotonação e o mesmo pode ser esperado ser verdadeiro, para o complexo de Ferro (II). As outras transições TC, de ambos os complexos, podem ter sido originadas dos dois anéis piridínicos para o metal. A presença das duas bandas deram fortes indícios para uma posição assimétrica (CIS)<sup>(70)</sup> dos anéis piridínicos na formação da estrutura do complexo, conforme a Estrutura (IV) e (V) (Capítulo I), coerentes com as estruturas e trabalhos de raio-X<sup>(62)</sup> de outros complexos similares de simetria  $O_h$ <sup>(7)</sup>. A exemplo do trabalho realizado por Chakravorty<sup>(43)</sup> com o ligante hexadentado, também foram observadas modificações nos espectros do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPNH})_2]^{2+}$  em sua transição TC metal  $\longrightarrow$  ligante, na região de baixa energia, (banda da diimina) a  $19.270 \text{ cm}^{-1}$  (519 nm). Observou-se que houve uma mudança da posição da banda TC da diimina, quando a espécie protonada  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPNH})_2]^{2+}$ , em meio alcalino passou para a espécie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPH})_2]$ , deprotonada,

deslocando-se de 519 para 580 nm ( $17.240 \text{ cm}^{-1}$ ) (em meio alcóólico), entretanto o ombro ficou descoberto, aparecendo a banda correspondente que continuou sempre em  $21.550 \text{ cm}^{-1}$  (464 nm), enquanto que para o complexo de Fe (II) hexadentado a banda passou de  $19.400 \text{ cm}^{-1}$  (515 nm) para  $17.240 \text{ cm}^{-1}$  (580 nm) e o ombro correspondente permaneceu em  $23.000 \text{ cm}^{-1}$ . Isto poderia ser explicado como um efeito de carga sobre o átomo metálico (fluxo de carga  $=\text{N}-\text{O}^-$  para o metal)<sup>(43)</sup>. Uma outra hipótese, bastante plausível, é a ocorrência de efeitos de tautomerização, conforme esquema sugerido abaixo, originando uma nova estrutura do ligante, devido a perda do próton da oxima. A ocorrência de uma conjugação das duplas ligações com o anel piridínico, faria com que se obtivesse uma configuração bem mais estável do complexo<sup>(72-75,83)</sup>.



Sobre o composto isolado, podem estar ocorrendo tais efeitos, conforme indícios apontados pelos espectros de IV e do visível (Seção 2.5.5) e pela literatura<sup>(72-75,83)</sup>, identificado por  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMNO})_2]^{2+}$ .

Os valores obtidos por Chakravorty e Mohanty<sup>(39)</sup>, para as constantes de protonação do complexo hexadentado, ou sejam,  $pK_{a1} = 4,75$  e  $pK_{a2} = 7,45$ , não diferem significativamente para os complexos (I) e (II). Inicialmente foi utilizada a técnica potenciométrica, através de titulação com uma solução alcalina. Os resultados obtidos, para o complexo (I), de  $pK_{a1} = 4,37$  e  $pK_{a2} = 6,38$ , guardaram boa correlação com os valores de  $pK_{a1} = 4,30$  e  $pK_{a2} = 6,80$ , obtidos pela técnica eletroquímica. Quanto ao complexo (II), a determinação potenciométrica, acusou somente uma constante de protonação, com um  $pK_a = 6,82$ . Eletroquimicamente, pôde-se confirmar a ocorrência de uma simples protonação, obtendo-se o valor do  $pK_a = 6,77$ . Através da técnica eletroquímica, pode-se prever, teoricamente, o valor de duas constantes de protonação, levando-se em consideração a existência de dois prótons no complexo isolado, ou seja:  $pK_{a1} = 4,31$  e  $pK_{a2} = 7,01$ , que aliás, estão coerentes com os valores do complexo (I).

Quanto ao fato de o complexo (II) ter sido considerado monoprotonado, estudos com voltametria cíclica corroboraram esta posição, como poder-se-á ver mais adiante. Uma síntese do complexo que garantisse sua dupla protonação foi praticamente impossível, devido sua extrema labilidade em pH's abaixo de 5.

Da mesma forma que ocorreu com os complexos de Níquel (II), os complexos (I) e (II) de Ferro são instáveis em meio ácido, com uma velocidade de hidrólise muito maior para o complexo  $[Fe^{II}(DPEH)_2]^{2+}$ . Em pH  $\sim 1$ , foi possível com uma certa

rapidez, obter voltamogramas para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , porém, para o complexo (II) isto só foi possível em  $\text{pH} \sim 3$ . Em ambos os casos a velocidade de varredura foi relativamente alta. Estas constatações reforçaram que, a existência de mais de um carbono na cadeia intermediária, torna muito mais lábil o complexo, mesmo se não levar em consideração uma condição de baixos  $\text{pH}$ 's.

A separação dos picos ( $\Delta E_p$ ) se situaram na faixa de 60-110 mV para o complexo (I) e 40-60 para o complexo (II), porém valores de  $\Delta E_p = 0,118$  V, são esperados para os acoplamentos onde haja a transferência de dois prótons e um elétron (Equação 2.4)<sup>(37)</sup>. No caso do complexo (II), confirma-se com os valores de  $\Delta E_p$ , que o complexo isolado se compõe de somente um próton. Apesar de valores de  $\Delta E_p$  um tanto fora do padrão, para alguns voltamogramas ditos quasi-reversíveis, há evidências seguras para serem consideradas reações de transferência de um elétron<sup>(37)</sup>.

Este trabalho com complexos de Ferro (II), evidenciou um acréscimo dos potenciais médios com o decréscimo do  $\text{pH}$ , até atingir o  $\text{pH} = 6,96$  para o complexo (I) e 6,84 para o complexo (II), comprovando-se que prótons estão realmente envolvidos nas reações de eletrodo (Acoplamentos A e B) (Figuras 3.17 a 3.21). No Acoplamento (C) os potenciais permaneceram constante, a exemplo do trabalho realizado por Chakravorty e Mohanty<sup>(39)</sup> para o complexo hexadentado amino-imino-oxima.

A pH's < 4,1, para o complexo (I),  $m = 2$  ( $m = n^{\circ}$ . de prótons), confirmado pela curva de formação (Figura 3.6), o valor de  $E^{\circ}_{298}$  foi de  $0,883 \pm 0,009$  V, o qual revela um potencial idêntico ao obtido por Chakravorty<sup>(39)</sup> com o ligante hexadentado amino-imino-oxima, que foi de 0,88 V. Acima de pH 4,1 a mudança de  $E_{1/2}$  com o pH foi menor. Isto aconteceu porque a espécie  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})(\text{DPM})]^+$  começa a fazer parte da composição da solução (Figura 3.6) e a pH em torno de 5,5 a espécie monoprotonada está presente em maior quantidade. O valor de  $m$  calculado está próximo a unidade, portanto a principal reação do eletrodo na referida faixa de pH ocorreu com a transferência de um próton e um elétron, com  $E^{\circ}_{298} = 0,646 \pm 0,005$  V, enquanto que para o complexo com o ligante hexadentado foi de  $E^{\circ}_{298} = 0,58$  V<sup>(39)</sup>. O maior valor obtido neste trabalho para o complexo com um carbono na cadeia intermediária, confirmou as observações realizadas para o complexo de Níquel. Acima de pH 7 não houve nenhuma mudança adicional com o pH, onde através da Figura (3.6), a espécie que está em maior quantidade na composição da solução é a deprotonada, portanto  $m = 0$ . Para a reação do eletrodo com a transferência de um elétron o valor de  $E^{\circ}_{298} = 0,246 \pm 0,005$  V, revelou ser também maior que o obtido por Chakravorty<sup>(39)</sup>, que foi de 0,11 V.

Os valores de  $E^{0,298}$  para o complexo (II) foram obtidos analogamente aos anteriores, porém foram consideradas somente duas reações do eletrodo, uma vez que todos os resultados obtidos levaram a concluir que o complexo isolado possuía inicialmente somente um próton. Resultados de Análise Elementar; a constatação de somente um pKa determinado potenciométricamente e confirmado pela técnica voltamétrica, com valores de 6,82 e 6,78 e finalmente, o valor obtido para a inclinação da reta (Figura 3.20), ao ser plotado  $E_{1/2}$  vs pH, conforme a equação:

$$E_{1/2} = E^{0,298} - 0,059(m/n).pH$$

obtendo-se para  $E - 0,059(m/n)$  o valor de 0,0520, ou seja  $m = 0,9$ , confirmado pelo valor de  $m_{\text{médio}} = 1,1$  (Tabela 3.4), obtido pela Equação (1.25), indicaram com segurança, a transferência de somente um próton na faixa de pH 2,73 - 7,05.

O valor de  $E^{0,298} = 0,58 \pm 0,02$  V para o acoplamento de 1 elétron e 1 próton e  $E^{0,298} = 0,186 \pm 0,005$  V para a reação de eletrodo de somente 1 elétron, se parecem muito com os obtidos por Chakravorty<sup>(39)</sup> em seu trabalho com o ligante hexadentado. Ao levar-se em consideração somente os valores de  $E_{1/2}$  obtidos na faixa de pH 2,73-4,07 (Figura 3.20), o valor de  $m$  obtido foi igual a 1,3, o qual não pode configurar uma transferência real de 2 prótons. Em todo caso, o valor obtido de

$E^{\circ}_{298} = 0,770 \pm 0,019$  V, pela média de quatro pontos (quatro diferentes pH's) esteve abaixo do valor teórico, obtido pela Equação (1.35), que foi de 0,86 V, valor este muito coerente com os obtidos por Chakravorty<sup>(39)</sup>. É importante frisar que não foi constatado a existência da espécie de Ferro (III) protonada, mesmo em baixos valores de pH.

As observações efetuadas para os complexos de Níquel podem ser extrapoladas para os complexos de Ferro, uma vez que os potenciais obtidos para o complexo (I) foram, em média 0,7 V acima dos obtidos para o complexo (II) (Tabela 4.2), comprovando que na realidade pode ser a presença de mais um carbono na cadeia intermediária no complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$ , o principal responsável pela sua maior labilidade.

**Tabela 4.2** - Valores de  $E^{\circ}_{298}$  para  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  (I),  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  (II) e Hexadentado<sup>(39)</sup> (III) (Potenciais dados vs. *N.H.E.*).

Acoplamento	(I)	(II)	(III)
(A)	0,883 V	0,770* V	0,89 V
(B)	0,646 V	0,578 V	0,58 V
(C)	0,246 V	0,186 V	0,11 V

(\*) - Valor obtido em condições restritas.

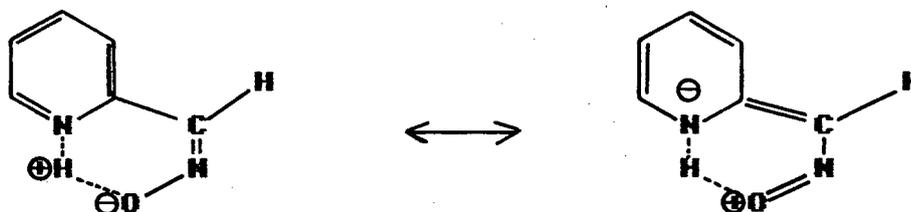
Por outro lado, observou-se uma maior estabilidade do complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , em meio ácido, porém de crescente instabilidade a partir de pH neutro, ocorrendo a formação de componentes

secundários em solução, muito bem caracterizados pela presença de "ombros" e picos secundários em seus voltamogramas, a pH's acima de 7, reforçando a hipótese sobre a transformação do composto (I) para um complexo com nova estrutura, originado pela ressonância das duplas ligações<sup>(57,71-73,83)</sup>, conforme descrito anteriormente.

#### 4.4 - COMPLEXO $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMNO})_2]^{2+}$ :

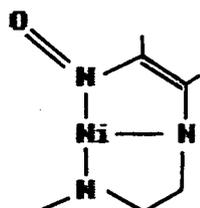
A hipótese do surgimento de uma nova estrutura para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  (Seção 2.4.7), pode ser reforçada por fontes da literatura<sup>(57,71-73,83)</sup>.

Krause<sup>(57)</sup> e colaboradores propôs uma ressonância em complexos de Níquel com o ligante 2-piridilaldoxima ao realizar estudos de espectroscopia de IV quando observou que a banda C=N a  $1520 \text{ cm}^{-1}$  é consideravelmente menor que o normal, tendo atribuído tal fato a estruturas do tipo:



no qual o próton da oxima está parcialmente ionizado. Como o próton da oxima pode se desprender a pH's elevados, é muito provável a contribuição do radical  $-\text{N}=\text{O}$  para a estrutura<sup>(65)</sup>, consequentemente a vibração  $-\text{C}=\text{N}-$  passa para menor frequência e a vibração  $\text{N}=\text{O}$  muda para mais alta frequência. Bellamy<sup>(75)</sup> lista valores da absorção  $\text{N}=\text{O}$  em monômeros C-nitroso a  $1600-1500 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.5).

Por outro lado resultados de experimentos com voltametria cíclica<sup>(74)</sup>, mostraram claramente que a protonação com  $pK_a$  3,70 não envolvia o próton da oxima no complexo  $[Ni^{IV}L]^{2+}$ , o qual se torna mais ácido com o acréscimo do estado de oxidação do íon metálico no complexo. Assim para a espécie  $[Ni^{II}L]$ , prótons foram removidos da solução a valores de  $pK_a$ 's de 7,80 e 5,90, enquanto que para  $[Ni^{III}L]^+$  a protonação ocorreu a  $pH < 5$  e para  $[Ni^{IV}L]^{2+}$ , abaixo de  $pH = 1$ . O cromóforo oxima-imino deprotonado proporciona considerável estabilização dos altos estados de oxidação e pode ser representado como um forte cromóforo  $n \rightarrow \pi^*$ .



A protonação debilita consideravelmente a ligação N-metal da imina e desestabiliza o alto estado de oxidação, como é notado em determinado potencial de redução<sup>(75)</sup>. No presente caso, a tautomerização pode alcançar destaque, levando-se em consideração o estado deprotonado do complexo  $[Fe^{II}(DPMH)_2]^{2+}$  em  $pH$ 's acima do  $pK_{a1}$ , quando o radical oximato começa a aparecer, propiciando a ressonância com as demais duplas ligações em conjugação, inclusive, com o anel piridínico. Para os

complexos  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPEH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPEH})(\text{DPE})]^+$  não foram observados o mesmo comportamento, aliás, seus resultados sempre estiveram dentro do previsível. No caso dos experimentos eletroquímicos, mesmo em altos pH's, não houveram casos de irreversibilidade nos voltamogramas. Isto revela que existe uma estabilidade da estrutura destes complexos em pH's mais elevados. Uma explicação para tal, pode ser a existência de mais um carbono na cadeia intermediária, impedindo a conjugação provavelmente existentes nas espécies  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPM})_2]$ .

Os dados espectrofotométricos deram claras indicações de que não houveram mudanças na geometria do complexo, porém os valores obtidos (Seção 2.5.5), para as transições eletrônicas, quando comparados com os valores para o complexo  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  indicaram que houveram alterações na estrutura do complexo.

As determinações eletroquímicas foram inúteis, devido a completa irreversibilidade dos voltamogramas em meio aquoso, não permitindo se extrair conclusões quanto ao valor de seu potencial ou se poderia haver uma dependência de pH. Trabalhos futuros poderão explorar este complexo, tentando analisá-lo eletroquimicamente em meios orgânicos.

A caracterização definitiva da estrutura proposta (Estrutura VII) requer a realização de outros experimentos, como: RMN e Raio-X, que poderão decididamente, elucidar certas dúvidas não resolvidas com as análises elementar de CHN e dos espectros de IV e UV-vis.

#### 4.5 - CONSIDERAÇÕES SERAIS.

Observando-se o traçado dos voltamogramas a altos pH's em torno de 10, tanto do  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$  como do  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{DPMH})_2]^{2+}$ , de características irreversíveis (Figura 3.23) e comparando-os com voltamogramas da literatura<sup>(61)</sup>, deduziu-se, em princípio, de que poderia estar ocorrendo a formação de dímero (Seção 3.3), hipótese descartada pela realização de medidas de absorção em diferentes concentrações num espectrofotômetro, de onde, os plotes de Absorbância vs. [M], não revelaram desvios da lei de Beer (Figuras 3.24 e 3.25), conforme esquematizado no Capítulo (III).

O fato de alguns voltamogramas terem características pseudo-reversíveis, pode ser interpretado como uma decorrência do efeito Resistência - Capacitância Elétrica (RC) da solução causado pela grande distância de separação entre os eletrodos de trabalho e referência, os quais originaram, em alguns casos, valores relativamente grandes de  $\Delta E_p$ <sup>(60)</sup>.

Comparações dos valores de  $E^{\circ}_{298}$  (Tabela 4.3), levam a seguinte relação empírica:

$$(E^{\circ}_{298})_{\text{Ni}} \sim (E^{\circ}_{298})_{\text{Fe}} + 0,36 (+/-0,07 \text{ V})$$

para os acoplamentos onde são envolvidos os complexos com os mesmos números de oxidação e de prótons.

Os resultados para os sistemas com Níquel, acompanham coletivamente aos obtidos para os sistemas com Ferro, provando que os processos redox observados, envolvem primariamente o íon metálico e não o sistema ligante preso ao íon. Isto está mais do que argumentado pelo fato de que os sistemas de Cobalto (III) com o ligante hexadentado não são reduzidos na faixa de potencial 0-1 Volt<sup>(38)</sup>.

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÃO.

Uma das principais realizações deste trabalho foi a caracterização inequívoca das reações acopladas de transferência de prótons e elétrons, as quais são de considerável interesse para químicos e bioquímicos<sup>(6)</sup>.

Os novos ligantes estudados revelaram, por um lado, resultados surpreendentes, com os altos potenciais, para os acoplamentos Ni(IV)/Ni(III) e Ni(III)/Ni(II) do complexo  $[\text{Ni}(\text{DPMH})_2](\text{NO}_3)_2$  e por outro, a relativa segurança de se ter obtido valores para o complexo  $[\text{Ni}(\text{DPEH})_2](\text{NO}_3)_2$ , confirmados pelos poucos dados envolvendo vários estados de oxidação encontrados na literatura. Quanto aos complexos  $[\text{Fe}(\text{DPMH})_2](\text{ClO}_4)_2$  e  $[\text{Fe}(\text{DPEH})_2](\text{ClO}_4)_2$ , se comportaram analogamente aos acoplamentos Ni(III)/Ni(II) de transferência de um elétron dos complexos de Níquel, porém com potenciais menores, próprios da influência do íon metálico, conforme o discutido na seção (4.5).

Com os resultados obtidos, ficou mais uma vez confirmado a participação do níquel tetravalente bem como a inequívoca identificação do Níquel (III) como intermediário em pH's mais elevados, a exemplo de outros trabalhos<sup>(2,8,38)</sup>. Isto vem comprovar de que a carga negativa do oxigênio oximato desempenha um importante papel na estabilização de altos estados de oxidação do Níquel<sup>(38)</sup>, possivelmente pelo decréscimo da carga positiva efetiva sobre o íon metálico central<sup>(39)</sup>, também sugerido por Lappin e Laranjeira<sup>(74)</sup>.

O excelente caráter Nernstiano das reações de eletrodo foi, sem dúvida, uma excelente indicação de que somente uma pequeníssima reorganização estereoquímica foi necessária durante o processo redox, ou seja, uma esfera de coordenação octaédrica do tipo  $NiN_6$  foi implicada para todos os estados de oxidação<sup>(39,43,55)</sup>.

Quanto a existência do suposto novo complexo de Ferro:  $[Fe(DPMNO)_2](ClO_4)_2$ , no momento, fica como proposta. Estudos mais detalhados devem ser realizados com experimentos mais avançados dentro do que dispõe a tecnologia analítica, como raio-X, inclusive a realização de trabalhos de eletroquímica em meios orgânicos.

Sobre o presente trabalho, não há a pretensão de se ter exaurido os estudos destes novos complexos, ao contrário. Alguns pontos merecem estudos complementares, como:

a) Determinação experimental dos estados de spin através de sinais de EPR, principalmente para os complexos de Ferro e em particular para o  $[\text{Fe}(\text{DPMNO})_2](\text{ClO}_4)_2$  com o intuito de determinar uma possível formação de radical sobre o Nitrogênio do radical oximato, detectados com experimentos de EPR/Eletroquímica;

b) Confirmação das constantes de protonação pelo método espectroscópico;

c) A obtenção de monocristais da espécie isolada  $[\text{Fe}(\text{DPMNO})_2](\text{ClO}_4)_2$  possibilitará o estudo de Raio-X, de fundamental importância para a elucidação definitiva de sua estrutura;

d) Espectroscopia Raman;

e) A realização de experimentos de espectroscopia eletroquímica, assegurará com muita precisão estudos espectroscópicos sobre os diferentes estados de oxidação dos complexos, além de proporcionar informações preciosas sobre as prováveis modificações estruturais que acompanham a mudança de estados de oxidação;

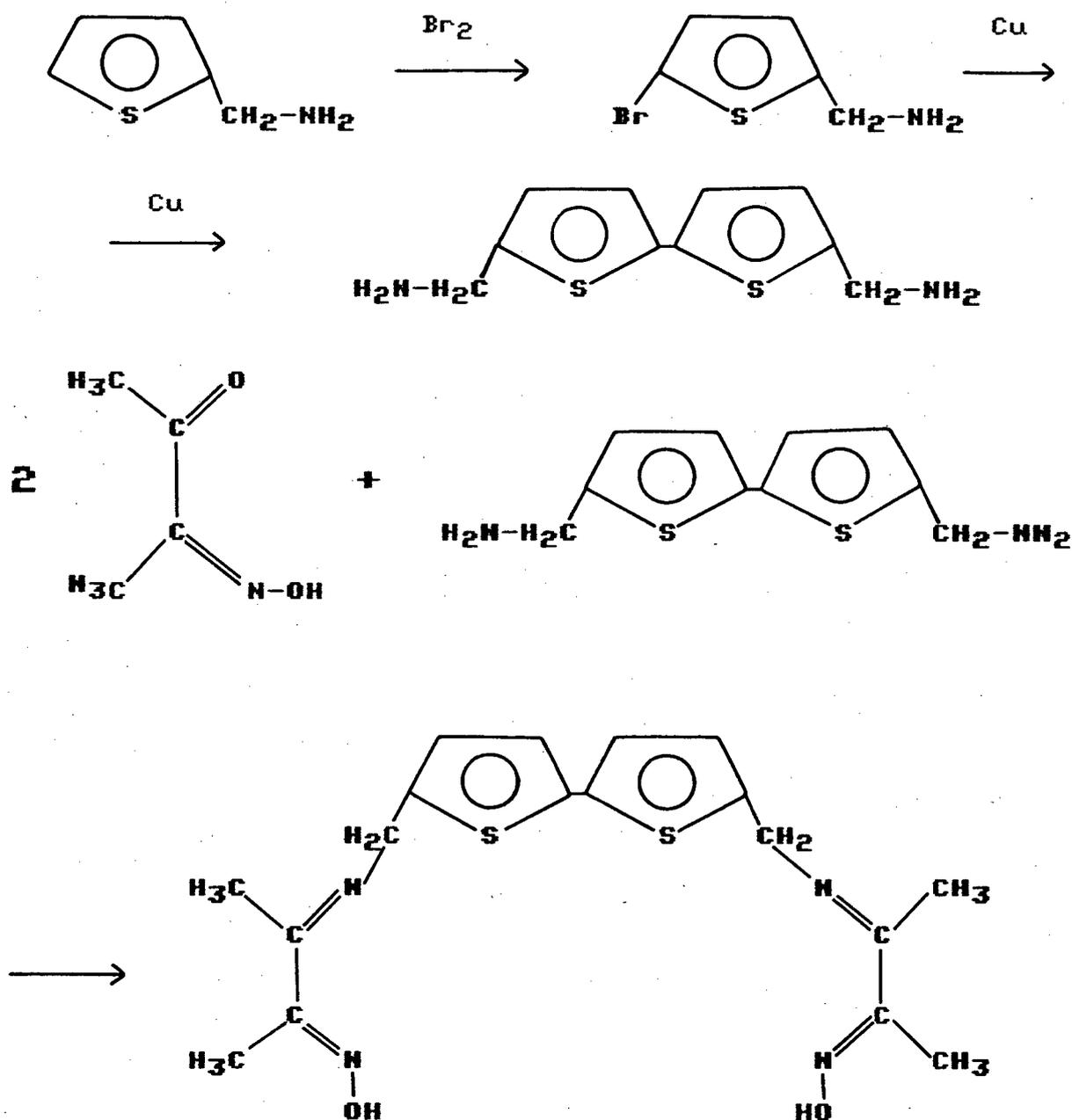
f) Encontrar condições de acondicionamento apropriados para manter estabilizado o complexo de Níquel (IV);

g) Determinação dos possíveis mecanismos que intervêm nas reações irreversíveis dos acoplamentos a altos pH's para os complexos  $[\text{Ni}(\text{DPM})_2]$  e  $[\text{Fe}(\text{DPM})_2]$  a altos pH's;

h) Determinação das auto-trocas de elétrons para os complexos, segundo a Teoria de Marcus-Hush<sup>(76)</sup>, assim como de trabalhos cinéticos de oxidação do  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$ , onde, L= DPM e DPE, em "stopped flow" com substratos como exemplo o  $\text{Br}_2$ <sup>(77)</sup>, Complexos de Polipiridina (1,10 Fenantrolina e 2-2'-bipiridina) de Ferro (III)<sup>(78)</sup>  $[\text{E9}]_2\text{aneN}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}]^{3+}$ <sup>(1,79)</sup>, a oxidação do  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  com Cério (IV)<sup>(80)</sup> e com o próprio  $[\text{E9}]_2\text{aneN}_3)_2\text{Ni}^{\text{II}}]^{3+}$ <sup>(1,79)</sup>.

i) A utilização de novas técnicas em voltametria cíclica através do revestimento da superfície do eletrodo com polímeros apropriados, onde o complexo fica nele adsorvido, propicia melhores condições de realização de trabalho em certos casos<sup>(81)</sup>.

j) Não tendo sido possível a obtenção de complexos com o ligante **DTM** (Diacetilmonoxima Tienil Metilimina) (Estrutura III), fica uma sugestão para a síntese e estudo do ligante hexadentado, obtido pelos mesmos reagentes que o **DTM**, ou seja:



k) Com os valores elevados de potencial para o complexo  $[Ni^{II}(DPMH)_2](NO_3)_2 / [Ni^{IV}(DPM)_2](NO_3)_2$ , fica em aberto uma perspectiva da utilização deste material como catalizador em oxidação de substratos orgânicos. Para isso, há a necessidade da realização de pesquisas com o propósito de buscar formas e meios de como explorá-lo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) - WIEGHARDT, K., *et alli.*, Inorg. Chem., 22, (20): 2953 (1983).
- (2) - LAPPIN, A. G., MARTONE, D. P. e OSVATH, P., Inorg. Chem., 24, (24): 4187 (1985).
- (3) - MCAULEY, A., NORMAN, P.R. e OLUBUYIDE, O., Inorg. Chem., 23, (13): 1938 (1984).
- (4) - NAG, K. e CHAKRAVORTY, A., Coord. Chem. Reviews, 33: 87-147 (1980).
- (5) - BAUCON, E. I. e DRAGO, R.S., J. Amer. Chem. Soc., 93: 24 (1971).
- (6) - HAMILTON, G., Progress in Bio-Organic Chemistry, 1: 83 (1971).
- (7) - STEIFEL, E. I., Procl. Natl. Acad. Sci. USA, 70: 988 (1973).
- (8) - SINGH, A. N., SINGH, R. P., MOHANTY, J. G. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., 16, (10): 2957 (1977).
- (9) - LIONS, F. e MARTIN, K. U., J. Amer. Chem. Soc., 79: 2733 (1977).
- (10) - UHLIG, Von E. e SCHNEIDER, D., Z. Anorg. Chem., 333: 90 (1964).
- (11) - TOMA, H. E., P.R.D.C.I. = DEA, Química Bioinorgânica, 29, 108 pgs. (1984).
- (12) - BURGESS, J., Metal Ions in Solution, Ellis Horwood Lt., Sussex, 481 pgs. (1978).
- (13) - MORINO, L. A. e TOMA, H. E., Anais V Simp. Bras. de Eletroq. e Eletroanalítica, 207 (1986).
- (14) - MELSON, G. A., Coord. Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, N.Y. (1981).

- (15) - GOEDKEN, U. L., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 207 (1972).
- (16) - COTTON WILKINSON, *Inorganic Chemistry Advanced*, 1980.
- (17) - HUHEEY, J. E., *Química Inorgánica-Princ. de estruct. y reactividade*, Harla, México, 2ª. Ed.: 420-448 (1981).
- (18) - KLOPMAN, G., J. Amer. Chem. Soc., 90: 223 (1968).
- (19) - JENSEN, W. B., *The Lewis Acid-Base Concepts, An Overview*, Wiley, New York, N. Y., 363 pgs. (1979).
- (20) - PEARSON, R. S., J. Amer. Chem. Soc., 85: 3533 (1963).
- (21) - FIGGIS, B.N., *Intr. to Ligand Fields*, Wiley, N. York, N. Y., 333 pgs. (1966).
- (22) - MOTEKAITIS, R. J. e MARTELL, A. E., Can. J. Chem., 60: 168 (1982).
- (23) - ROSSOTI, F. J. C. e ROSSOTI, H., *The determination of Stability Constants*, McGraw Hill, N. Y. (1961).
- (24) - ROSSOTI, F. J. C., ROSSOTI, H. S. e WHEWELL, R. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 33: 2051 (1971).
- (25) - SABATINI, A. e VACCA, A., J. Chem. Soc. Dalton: 1963 (1972).
- (26) - SILLEN, L. G., Acta Chem. Scand., 16: 159 (1962).
- (27) - SAYCE, I. G., Talanta, 14: 1397 (1967).
- (28) - SABATINI, A., VACCA, A. e GANS, P., Talanta, 21: 53 (1974).
- (29) - INGRI, N. e SILLEEN, L. G., Arkiv Kemi, 23: 97 (1965).
- (30) - TING-PO, I. e NANCOLLAS, G.H., Anal. Chem., 44: 1940 (1972).
- (31) - PERRIN, D. D. e SAYCE, I. G., Talanta, 14: 833 (1967).
- (32) - PERRIN, D. D. e SAYCE, I. G., J. Amer. Chem. Soc.: 83 (1967).
- (33) - TOBIAS, R. S. e HUGUS, A.A., J. Phys. Chem., 65: 2165 (1961).
- (34) - MARTELL, A. E. e SMITH, R. M., *Critical Stability Constants*, 1, Plenum, N. Y., (1974).

- (35) - STADLER, E., Apostila: *Princípios de Voltametria Cíclica*, (em fase de acabamento) (1987).
- (36) - KISSINGER, P.T. e HEINEMAN, W. R., *J. Chem. Educ.*, **60**, 9: 702 (1983).
- (37) - NICHOLSON, R. S. e SHAIN, I., *Anal. Chem.*, **36**, (4): 706 (1964).
- (38) - MOHANTY, J. G. e CHAKRAVORTY, A., *Inorg. Chem.*, **15**, (11): 2912 (1976).
- (39) - MOHANTY, J. G. e CHAKRAVORTY, A., *Inorg. Chem.*, **16**, (6): 1561 (1977).
- (40) - MOHANTY, J. G., SINGH, R. P., SINGH, A.N. e CHAKRAVORTY, A., *J. Indian Chem. Soc.*, L IV: 219 (1977).
- (41) - LARANJEIRA, M. C. M., *Tese sub. à Univ. de Glasgow* - Orientador: A.G. Lappin, grau PHD (1983).
- (42) - MEDEIROS, M. L., *Tese sub. à Univ. Fed. de Sta. Catarina* - Orientador: M.C.M. Laranjeira, grau Mestre (1987).
- (43) - MOHANTY, J. G., SINGH, R. P. e CHAKRAVORTY, A., *Inorg. Chem.*, **14**, (9): 2178 (1975).
- (44) - JILLOT, B.J. e WILLIAMS, R. J. P., *J. Chem. Soc.*: 462 (1958).
- (45) - JENSEN, K. A., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **229**: 275 (1936).
- (46) - NYHOLM, R. S. e TOBE, M.L., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, **5**: 1 (1963).
- (47) - FEIGL, F., *Chem. Ber.*, **57** (1924).
- (48) - DRAGO, R. S. e BAUCOM, E. I., *Inorg. Chem.*, **11**: 2064 (1972).
- (49) - SINGH, A.N. e CHAKRAVORTY, A., *Inorg. Chem.*, **19**: 969 (1980).
- (50) - FERRIN, D. D., *Aust. J. Chem.*, **16**: 572 (1963).
- (51) - SKOOG, D. A. e WEST, D. M., *Analytical Chemistry*, Third Ed., Philadelphia: 152 (1980).
- (52) - MORITA, T., *Manual de Soluções, Reag. e Solv.*, 2ª Ed., E. Blucher, S. Paulo (1986).
- (53) - WEAST, R. C., *Handbook of Chem. and Phys - CRC*, 53ª, Ohio (1972).

- (54) - ANGELICI, R. J., *Stability of Coord. Compounds*. Em: EICHHORN, G. L., *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1, pgs. 63-101 (1973).
- (55) - LAPPIN, A. G. e LARANJEIRA, M. C. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*: 1861 (1982).
- (56) - UHLIG, Uon E., CSASZAR, J. e MAAZER, M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 331: 324 (1964).
- (57) - KRAUSE, R. A., COLTHUP, N.B. e BUSCH, D. H., *Anal. Chem.*, 65: 2216 (1961).
- (58) - SANDERS, N., *J. Amer. Chem. Soc.*: 1563 (1971).
- (59) - ITO, T., TANAKA, N., HANAZAKI, I. e NAGAKURA, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41: 365 (1968).
- (60) - ANTROPOV, L. I., *Theoretical Electrochemistry*, Mir Publishers, Moscow, 568 pgs. (1972).
- (61) - EVANS, D. H., O'CONNELL, K. O., PETERSEN, R.A. e KELLY, M.J., *J. Chem. Educ.*, 60, (4): 290 (1983).
- (62) - KORUENRANTA, J., SAARINEN, H. e HASAKKALA, E., *Finn. Chem. Lett.*, 81 (1979).
- (63) - SING, A. N., MOHANTY, J. G. e CHAKRAVORTY, A., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 14: 441 (1978).
- (64) - MOHANTY, J. G. e CHAKRAVORTY, A., *Inorg. Chim. Acta.*, 18: L33 (1976).
- (65) - HEANEY, P.J., LAPPIN, A. G., PEACOCK, R. D. e STEWART, B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 769 (1980).
- (66) - RIFI, M.R., *Techniques of Organic Electrosynthesis*, Weinberg, N. L., Wiley, New York, N.Y.: 83 (1975).
- (67) - THOMAS, F. G. e BOTO, K.G., *The Chemistry of Hydrazo, Azo and Azoxy groups*, Patai, S., Wiley, N. Y.: 443 (1975).
- (68) - KRUMHOLZ, P., *Inorg. Chem.*, 4: 612 (1965).
- (69) - KRUMHOLZ, P., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75: 2163 (1953).
- (70) - CREUTZ, C. e ZWICKEL, M., *Inorg. Chem.*, 10, (11): 2395 (1971).
- (71) - TOMA, H. E. e STADLER, E., *Inorg. Chem. Acta.*, 119: 49 (1986).

- (72) - SANTOS, P. S. e TOMA, H. E., Inorg. Chim. Acta, 24: L61 (1987).
- (73) - SANTOS, P. S. e TOMA, H. E., Can. J. Chem., 55: 3549 (1987).
- (74) - LAPPIN, A. G., LARANJEIRA, M. C. M. e YOUDE-OWEI, L., J. Chem. S. Dalton: 721 (1981).
- (75) - BELLAMY, L.J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, N. Y.: 305-306 (1958).
- (76) - MARCUS, R. A., Ann. Rev. Phys. Chem., 15: 155-96 (1964).
- (77) - LAPPIN, A. G., OSVATH, P. e BARAL, S., Inorg. Chem., 26: 3089 (1987).
- (78) - MACARTNEY, D. H. e MCAULEY, A., Can. J. Chem., 61: 103 (1983).
- (79) - MCAULEY, A., NORMAN, P. R. e OLUBUYIDE, O., J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 1502 (1984).
- (80) - DULZ, G. e SUTIN, N., Inorg. Chem., 2 (5): 917 (1963).
- (81) - MURKERJEE, R., GOSWAMI, S. e CHAKRAVORTY, A., Inorg. Chem., 24, (26): 4528 (1985).
- (82) - HEINEMAN, W.R., J. Chem. Ed., 60: 305 (1983).
- (83) - ASBRINK, L., FRIDH, C. e LINDHOLM, E., J. Amer. Chem. Soc., 94, (15): 5502 (1972).