

UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA

Curso de Pós-Graduação em Físico-Química
Departamento de Química

ELETROQUÍMICA, CINÉTICA E MECANISMO DA
DISSOCIAÇÃO DIMERO-MONOMERO DO COMPLEXO
MACROCICLICO PENTADENTADO ([15] PIRIDINA N₅)
DE Fe (III) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Dissertação Submetida a UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA para a obtenção do grau de MESTRE
EM CIÊNCIAS

WENILTON RUBENS DE SOUZA

FLORIANÓPOLIS
FEVEREIRO DE 1991

ELETROQUIMICA, CINÉTICA E MECANISMO DA DISSOCIAÇÃO DIMERO-
MONOMERO DO COMPLEXO MACROCICLICO PENTADENTADO ([15]
PIRIDINA N₅) DE Fe (III) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

WENILTON RUBENS DE SOUZA

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

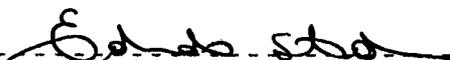


PROF. DR. EDUARDO STADLER
ORIENTADOR

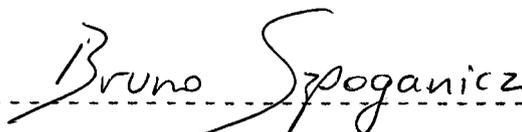


PROF. DR. ADEMIR NEVES
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. EDUARDO STADLER, UFSC



PROF. DR. BRUNO SZPOGANICZ, UFSC



PROF^ª. DR^ª. MARIA S. TAKASUGI, UFPR

A minha esposa , TEREZA CRISTINA que
comigo compartilhou de todos os
momentos e ainda me proporcionou
grandes alegrias, sendo uma delas,
o nosso filho JOAO LEANDRO.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Eduardo Stadler, por sua orientação durante a realização desta dissertação e principalmente pela sua dedicação e incentivo.
- Ao Prof. Dr. Valderez Drago, por sua gentil colaboração na determinação do espectro mossbauer.
- Ao Msc. Clóvis Antonio Rodrigues, pelo apoio, colaboração e amizade.
- A todos os colegas e amigos da Pós-Graduação, pelo companheirismo, solidariedade e amizade.
- Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação, Departamento de Química e Bibliotecárias, muito prestativos e alegres.
- A Universidade Federal de Santa Catarina, tão acolhedora.
- A CAPES e CNPQ pelo auxílio financeiro para realização desta dissertação.
- A minha sogra e cunhada, pela acolhida e amor dedicado ao meu querido filho João Leandro.
- Aos meus pais, que mesmo distante sempre compartilharam deste ideal.
- A DEUS ..., pelo dom precioso que nos concedeu...

ABREVIACOES

OX	- espécie oxidada
RED	- espécie reduzida
pr	- próton
e ⁻	- elétron
NHE	- Eletrodo normal de hidrogênio
v	- volt
vs	- versus
IR	- Infra - vermelho
UV-VIS	- ultra violeta - visível
K	- kelvin
�C	- Grau Celcius
s	- segundo
nm	- Nan�metro
�A	- Micro amp�re
l	- Litro
TC	- Transferência de carga (banda)
e	- Eletroquímico
Bipy	- 2,2' - bipyridil
Py	- piridina
Tbpy	- tercbutil piridina
4,4' bipy	- 4,4' - bipyridina
isonic	- isonicotinamida
Im	- imidazol
Fen	- Fenantrolina
B	- 2,13 - dimetil - 3,6,9,12,14,18 - penta azabicciclo - [12,3,1] octadeca - 1 (18),2, 12,14,16 pentaeno
P	- tetra (4-N-methylpyridyl)
TPPS	- tetra (p-sulfophenyl)

INDICE GERAL

CAPITULO I

1.1_	INTRODUÇÃO	
	1.1.1	OBJETIVO1
	1.1.2	SINTESE DE COMPLEXOS MACROCICLICOS2
	1.1.3	SISTEMAS MODELOS EM BIOINORGANICA7
	1.1.4	QUIMICA DOS COMPLEXOS DE FERRO10
1.2_	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E VISIVEL DE COMPLEXOS MACROCICLICOS DE FERRO17
1.3_	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE COMPLEXOS MACROCICLICOS DE FERRO19
1.4_	ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER22
1.5_	CINÉTICA QUIMICA23
1.6_	VOLTAMETRIA CICLICA25
	1.6.1	FUNDAMENTOS DA VOLTAMETRIA CICLICA25
	1.6.2	PARAMETROS DA VOLTAMETRIA CICLICA29
	1.6.3	SISTEMAS REVERSIVEIS, IRREVERSIVEIS E QUASE-REVERSIVEIS30

CAPITULO II

2.	PARTE EXPERIMENTAL	
2.1.	MATERIAIS	33
2.2.	SINTESES E PREPARAÇÕES	33
2.2.1.	SINTESE DO COMPLEXO $Fe_2B_2O(ClO_4)_4$	33
2.2.2.	PREPARO DO AMALGAMA DE ZINCO	34
2.2.3.	PREPARO DO COMPLEXO $FeB(OH_2)$	34
2.2.4.	PREPARO DE SOLUÇÕES	35
2.3.	APARELHAGENS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	35
2.3.1.	TÉCNICAS DE TRABALHO EM ATMOSFERA INERTE	35
2.3.2.	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIAO DO VISIVEL E ULTRAVIOLETA	35
2.3.3.	ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIAO DO INFRA- VERMELHO	36
2.3.4.	MEDIDAS DE pH	36
2.3.5.	MEDIDAS CINÉTICAS	36
2.3.6.	MEDIDAS ELETROQUIMICAS	36

2.3.7.	ELETRODOS E CÉLULA ELETROQUÍMICA	37
2.3.8.	DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO E DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO COMPLEXO	38
2.3.9.	OUTRAS MEDIDAS	39
2.3.10.	TRATAMENTOS DE DADOS	39
2.4.	CARACTERIZAÇÃO	40
2.4.1.	ANÁLISE ELEMENTAR (CHN).....	40
2.4.2.	ESPECTROS ELETRÔNICOS	40
2.4.3.	ESPECTRO VIBRACIONAL DO INFRAVERMELHO ...	41
2.4.4.	ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER	43

CAPITULO III

3.	RESULTADOS E DISCUSSAO	
3.1	DISSOCIAÇÃO DO DIMERO $Fe^{2+}B$	45
3.2	ELETROQUIMICA DAS ESPÉCIES MONOMERO-DIMERO	52
3.3	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSAO DO COMPLEXO MACROCICLICO DE Fe^{2+}	55
3.4	TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA PARA COMPLEXOS MONOMEROS DE Fe^{2+} COM LIGANTES N-HETEROCICLICOS	58

CAPITULO IV

4.	CONCLUSAO	80
	BIBLIOGRAFIA	82

INDICE DE TABELAS

TABELA (1):	Espectro Eletrônico dos Complexos [FeBX ₂]Y	18
TABELA (2):	Resultados da Análise Elementar	40
TABELA (3):	Dados cinéticos para a formação do monômero Fe ^{III} B	49
TABELA (4):	Dados para a determinação do coeficiente de difusão do Fe ^{III}	56
TABELA (5):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com 2,2' bipyridina (0,40M)	59
TABELA (6):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com isocianamida (1M)	60
TABELA (7):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com tercbutilpiridina pura	60
TABELA (8):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com imidazol (2,0M)	61
TABELA (9):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com piridina pura	62
TABELA (10):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com fenantrolina (1M)	62
TABELA (11):	Fe ^{III} acidificado (HClO ₄) e titulado com 4,4' bipyridina (1M)	63

TABELA (12):	Comparação das afinidades de R-H ₂ O	
	com os ligantes L a 25°C	78

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Ilustração da coordenação ao redor dos átomos de ferro em $[(H_2O)BFe-O-FeB(H_2O)](ClO_4)_4$	7
FIGURA 2: Esfera interna (linha cheia) e externa (tracejada) de coordenação	9
FIGURA 3: Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^6	11
FIGURA 4: Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^5	12
FIGURA 5: Estrutura do Ligante B	13
FIGURA 6: Variação da condutância molar com a concentração de $[FeB(NCS)_2]ClO_4$ e $Fe_2B_2O(ClO_4)_4 \cdot H_2O$ em nitrometano	16
FIGURA 7: Espectro infravermelho do $[FeBI_2]ClO_4$ em nujol	20
FIGURA 8: Espectro infravermelho do $Fe_2B_2O(ClO_4)_4 \cdot H_2O$ em nujol	21
FIGURA 09: Aparelhagem Mossbauer	22
FIGURA 10: Teste para uma reação de primeira ordem	24
FIGURA 11: Onda Triangular para Voltametria Cíclica	25

- FIGURA 12: Eixos Corrente - Potencial para técnicas de Voltametria Cíclica26
- FIGURA 13: Voltamograma Cíclico de um processo monoeletrônico reversível27
- FIGURA 14: Voltamograma Cíclico típico mostrando o método de extrapolação das linhas bases e a determinação dos picos de correntes30
- FIGURA 15: Ilustração do Complexo $Fe_2B_2O(ClO_4)_4 \cdot xH_2O$ 34
- FIGURA 16: Célula Eletroquímica típica38
- FIGURA 17: Espectro Eletrônico da mistura do complexo μ -oxo de ferro (III) e do complexo monômero de ferro (III)41
- FIGURA 18: Espectro Vibracional do complexo macrocíclico μ -oxo de ferro (III)42
- FIGURA 19: Espectro Mossbauer do complexo macrocíclico μ -oxo de ferro (III)44
- FIGURA 20: Mudança espectral a 366 nm em função da concentração de $[H^+]$ na presença de tampão $[KCl]=0,1M$ a $25^\circ C$ 46
- FIGURA 21: Gráfico de $-\log K_{obw}$ X pH47
- FIGURA 22: Gráfico de K_{obw}^{-1} vs $[H^+]$ para formação do complexo aquo monômero ($25^\circ C$, $\mu=0,10M$ KCl)51

- FIGURA 23: A dependência de pH do potencial de pico catódico para as espécies dímica e monômera dissociada53
- FIGURA 24: A dependência de pH para o potencial do pico catódico, na dissociação das espécies dímica (A) e monômero (B)54
- FIGURA 25: Gráfico corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade57
- FIGURA 26: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Bipy64
- FIGURA 27: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com isonic65
- FIGURA 28: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Tbpv66
- FIGURA 29: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Im67
- FIGURA 30: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com py pura68
- FIGURA 31: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Fen69

- FIGURA 32: Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com 4,4' bipy70
- FIGURA 33: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com Bipy71
- FIGURA 34: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com Isonic72
- FIGURA 35: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com Tbpy73
- FIGURA 36: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com Im74
- FIGURA 37: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com Py pura75
- FIGURA 38: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com Fen76
- FIGURA 39: Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{2+} titulado com 4,4' bipy77
- FIGURA 40: Gráfico do pK_m (complexo) vs pK_m (ligante)79

RESUMO

Os complexos de Ferro (III) de ligantes macrocíclicos sintéticos tem facilitado o entendimento do modo de ligação do oxigênio molecular em processos naturais onde ocorre transporte de oxigênio e também do comportamento eletroquímico em sistemas biológicos.

Os estudos realizados de substituição e reações de transferência de elétrons com estes tipos de complexos, são provas uteis na elucidação dos mecanismos de captação do oxigênio e transporte de elétrons em ferri e ferroproteínas.

O complexo macrocíclico de ferro (III) estudado é solúvel em água e apresenta formas monômeras e dimeras dependentes do pH, semelhantes a processos biológicos de complexos de ferro (III) em sistemas orgânicos.

O Complexo de ferro (III) foi preparado em meio aquoso, de acordo com a adaptação do procedimento de John D. Curry e Daryle H. Busch.

A estrutura eletrônica do complexo $Fe_2B_2O(ClO_4)_4$, foi investigada através de análise elementar, espectroscopia de infravermelho, ultra-violeta, visível e Mossbauer sendo comparados com dados da literatura.

O complexo de ferro (II) foi obtido "in situ" a partir do complexo de ferro (III) pela redução com amálgama de zinco, sob atmosfera de argônio.

A determinação das constantes de equilíbrio para o complexo de ferro (II) foi realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica.

A cinética e o comportamento eletroquímico das interações monômero-dímero para o complexo de ferro (III) com ligantes macrocíclicos ([15] piridina N_5), foram estabelecidas em solução aquosa com dependência de pH, sendo observadas três espécies, uma delas presentes em $pH \leq 4,0$ e duas outras acima do mesmo pH.

Houve um sistemático decrescimento nas correntes de pico a $E_{1/2} = -0,35 \text{ V}$ vs NHE que foi associado com a redução do complexo dímero e também a $E_{1/2} = 0,10 \text{ V}$ vs NHE que foi atribuído ao complexo hidroxido, a pH acima de 4,0.

Um aumento da corrente de pico a $E_{1/2} = 0,25 \text{ V}$ vs NHE foi devido a redução do complexo aquo monômero a pH menor do que 4,0.

O valor calculado para a constante de equilíbrio da dissociação do dímero protonado foi $K_d = 7,22 \times 10^{-3} \text{ M}$.

A constante cinética da dissociação do complexo dímero (k_m) e a constante de equilíbrio para a dissociação do complexo aquo (K_M) foi de $4,4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $6,30 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ respectivamente correspondendo a um pKa igual a $4,4 \pm 0,1$, comparável a valores de literatura para complexos semelhantes.

A interação do complexo na forma de Fe(II) com diferentes ligantes n-heterocíclicos foi estudado e determinado os pKas das ligações Fe-L.

ABSTRACT

The iron complexes of Synthetic macrocyclic ligands have greatly improved our understanding of the modes of binding of molecular oxygen in naturally occurring oxygen carrier, and also of the electro chemical behavior in biological systems.

Studies of substitution and electron-transfer reaction of iron (III) complexes with synthetic macrocyclic ligands, are becoming increasingly useful probes in the elucidation of the mechanisms of oxygen and electron transport in ferri and ferroproteins.

In this work, iron (III) complexes with ligands pentadentate are useful because these complexes are water soluble and have dimeric and monomeric forms which are pH dependent, similar to the chemical processes of iron (III) in biological system.

The iron (III) complex was prepared in aqueous medium, around with the adaptation of the behaviour of John D. Curry and Daryle H. Busch.

The electronic structure of the complex $Fe_2B_2O(ClO_4)_4$, have been characterized by elemental analysis, IR, UV-VIS and Mossbauer spectroscopy.

The kinetic and electrochemical behavior of the monomer-dimer interactions of iron (III) ions with a macrocyclic ligands ([15] pydiene N_{10}), were studied in aqueous solution, as a function of pH.

The electrochemical behavior of the iron (III) complex was determined using cyclic voltammetry. Three species were detected, two of them were present above pH 4 and one new specie below that pH. It was observed at $E_{1/2} = 0.1$ V vs NHE one peak attributed to the reduction of dimeric complex $[LFe^{III}-O-Fe^{III}L]$ and there was a systematic decrease and one displacement in the peak currents at $E_{1/2} = -0.35$ V vs NHE, which was associated with the reduction and protonation

of the dimeric complex $[\text{LFe}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}]$, both at $\text{pH} \geq 4$. An increase of the peak current at $E_{1/2} = 0,25 \text{ V vs NHE}$ was due to the reduction of the monomer aquo complex at $\text{pH} \leq 4$.

The equilibrium and Kinetic constants for dissociation of dimeric complex were obtained based on electronic spectroscopy and electrochemical data. The calculated value for the equilibrium constant of dimeric was $K_d = 7.22 \times 10^{-3} \text{ M}$ corresponding to a $\text{pK}_a = 2.14 \pm 0.1$. The rate constant of the dimer complex for the aquo complex dissociation (K_m) were $4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ and $6.30 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ respectively; the later corresponding to a $\text{pK}_a = 4.2 \pm 0.1$.

CAPITULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1.1 OBJETIVO

Nos últimos anos tem sido notável o desenvolvimento da química inorgânica, particularmente nas áreas de bioinorgânica, reatividade e catálise.

Os metais de transição com estados de oxidação mais elevados, como ferro (III), níquel (III)/(IV), têm sido alvo de grande interesse por parte de pesquisadores ⁽¹⁻⁵⁾, devido a relativa dificuldade em estabilizá-los na forma de complexos.

Alguns destes metais de transição são intermediários em reações redox de processos químicos e biológicos ⁽⁶⁾, muitos destes metais são essenciais para regular o metabolismo de organismos vivos ⁽⁷⁾, havendo particular interesse nos complexos de ferro, níquel, cobre, cobalto, vanádio, especialmente em reações de transferência de elétrons e prótons, a exemplo de reações a nível intracelular, onde os íons dos metais estão ligados a sítios ligantes que produzem prótons dissociáveis.

Neste trabalho sintetizamos um complexo macrocíclico de ferro (III) com o ligante macrocíclico pentadentado 2,13 dimetil - 3,6,9,12,18 penta-azabicyclo [12,3,1] octadeca 1 (18), 2,12,14,16 pentaene, Fig. (5).

Para este complexo macrocíclico a estereoquímica envolve uma coordenação pentagonal bipyramidal ao redor do átomo de ferro com cinco átomos doadores ocupando o plano do anel e grupos monodentados acima e abaixo deste plano.

A importância deste tipo de composto macrocíclico é que podemos utiliza-los como modelos de complexos naturais de sistemas biológicos, simulando, a captação e transporte de gases atmosféricos, transferência de elétrons e catalisadores em reações biológicas.

Neste trabalho foram estudados aspectos da química inorgânica do ferro, e os complexos isolados foram caracterizados através de análise elementar de CHN, espectroscopia infra-vermelho, mossbauer, ultra-violeta e visível.

Procuramos também estudar o comportamento cinético, eletroquímico e espectroscópico dos complexos de ferro, determinando a sua reatividade em relação a substituição de ligantes n-heterocíclicos e as constantes de equilíbrio e velocidade para a dissociação monômero-dímero do complexo na forma de ferro (III).

1.1.2 SÍNTESE DE COMPLEXOS MACROCÍCLICOS

Os compostos macrocíclicos são definidos como sendo compostos cíclicos com nove ou mais membros, todos com três ou mais heteroátomos doadores de elétrons sendo que, os complexos macrocíclicos naturais desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de gases atmosféricos, armazenando energia, transferindo elétrons e fornecendo íons para a manutenção do equilíbrio osmótico e dos mecanismos de ativação da membrana celular « ».

A importância dos complexos macrocíclicos sintéticos está relacionado com a possibilidade de simular grande parte destes processos que ocorrem na natureza como: Transferência de elétrons no caso de citocromo C, transporte de oxigênio

na hemoglobina e na mioglobina, conversão de energia luminosa no processo de fotossíntese no caso das clorofilas, utilização do oxigênio como substrato de oxidação orgânica no caso da enzima P-450, e no caso do citocromo C, oxidase na redução da água acoplado com a formação do ATP, etc.

Desde o reconhecimento da importância dos complexos contendo ligantes macrocíclicos («»), consideráveis esforços tem sido realizado nas sínteses destes importantes compostos.

Os procedimentos de sínteses geralmente descrito na literatura, enquadram-se normalmente em três categorias :

- 1*) Sínteses envolvendo reações de complexação
- 2*) Sínteses "in situ"
- 3*) Sínteses envolvendo modificações do ligante macrocíclico

A primeira categoria envolve uma reação de complexação entre um ligante pré-sintetizado e o íon metálico em solução.

A principal vantagem deste método está no fato de que os ligantes macrocíclico podem ser isolados, purificados e caracterizados antes da síntese do complexo.

Uma outra vantagem é de que as mudanças ocorridas com a complexação do ligante macrocíclico pode ser prontamente observadas .

Uma desvantagem deste método é de que a síntese do ligante macrocíclico freqüentemente resulta em um baixo rendimento do produto desejado, para tentar aumentar o rendimento do complexo macrocíclico e evitar reações de polimerização, a síntese é freqüentemente realizada sob condições de alta diluição.

A princípio, os complexos que podem ser sintetizados por este método estão restritos somente pela natureza dos reagentes.

A segunda categoria de reações, envolvem a síntese do ligante macrocíclico na presença do íon metálico, estas reações "in situ" tem sido largamente usadas nas sínteses de complexos macrocíclicos tais como as porfirinas, corrinas, etc., sendo que a função do íon metálico nestas reações é a de favorecer o processo de ciclização mostrando um aumento de rendimento dos produtos cíclicos, sendo que o íon metálico neste caso serve como direcionador da reação e é geralmente utilizado em reações de condensação.

Uma das vantagens deste método é que em muitos casos o rendimento de um complexo macrocíclico particular pode ser melhorado pela adição do íon metálico durante o curso da reação, sendo que o aumento do rendimento do produto desejado é usualmente alcançado pela eliminação, ou a redução, de reações paralelas tais como polimerização ou reações com formação de produtos não macrocíclicos.

Em alguns casos o ligante macrocíclico é obtido somente na presença de íons metálicos como Zn, Mg, Ca, etc. o qual é retirado posteriormente, possibilitando um alto grau de seletividade, mas em alguns casos este método não é aconselhado porque ao tentarmos remover o ligante macrocíclico destruimos o complexo. Desta forma, sínteses "in situ" são menos usuais e mais específicas. Apesar das desvantagens e da possibilidade de maior contaminação dos complexos macrocíclicos $\langle \text{M} \rangle$, as sínteses "in situ" possuem uma grande aceitação.

O terceiro método para sínteses de complexos macrocíclicos envolve a modificação do ligante estando ele já coordenado ao íon metálico.

Alguns exemplos de sínteses de complexos macrocíclicos:

Dentre as muitas reações estudadas estão aquelas que envolvem os processos de dehidrogenações oxidativas, apresentada inicialmente por Curtis ⁽¹⁰⁾ o qual demonstrou a possibilidade de interconversão na formação de uma série de complexos contendo diferentes graus de insaturações. Os produtos destas reações são freqüentemente complexos com íons metálicos específicos, demonstrando a importância do íon metálico no direcionamento do rumo estérico das reações.

Muitos complexos macrocíclicos são cineticamente inertes em relação a substituição do ligante macrocíclico, sendo o íon metálico fundamental pois a coordenação do ligante macrocíclico altera as propriedades ácido-base do ligante ⁽¹⁰⁾.

Outros exemplos de reações de modificações do ligante macrocíclico, envolvem reações de oxidação e redução do íon metálico ^(11,12), sendo que a síntese de complexos com estado de oxidação não usual tem sido realizada por técnicas químicas e eletroquímicas, obtendo ligantes macrocíclicos com propriedades de estabilizar uma larga faixa de estados de oxidação.

Portanto o procedimento na escolha do método de síntese de um complexo macrocíclico depende destes fatores vistos acima, e mais do que um método pode ser utilizado ⁽¹⁰⁾.

Um outro exemplo da utilização do íon metálico na síntese "in situ" de um complexo com um ligante macrocíclico pentacoordenado envolve a condensação do 2,6

diacetilpiridina com trietilenotetramino na presença do sal perclorato de ferro (II), em meio ácido; o ligante macrocíclico pentacoordenado 2,13 - dimetil - 3,6,9,12,18 - penta azabicciclo - [12,3,1] octadeca - 1 (18),2,12,14,16 pentaeno, que passaremos a chamar de B (estrutura I) foi obtido na forma de complexo de ferro III originalmente formulado como $[Fe^{III}B(OH)](ClO_4)_2$ ⁽¹³⁾.

O complexo $[Fe^{III}B(OH)](ClO_4)_2$ é de grande interesse, devido a raridade da sétima coordenação que ocorre com os metais de transição da primeira fila da tabela periódica (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ⁽¹⁴⁾ e devido a possibilidade de utilizar-se como modelo de complexos macrocíclicos naturais devido a sua estrutura ser comparável a de muitos complexos macrocíclicos que ocorrem na natureza.

Existem alguns aspectos importantes que podem ser relacionados com estes tipos de complexos tais como:

- a) Eles possuem a capacidade de acomodar a diferentes íons metálicos numa geometria bipiramidal-pentagonal.
- b) Eles se adaptam as diferentes geometrias requeridas pelos diferentes íons metálicos ⁽¹⁵⁾.

O complexo $[Fe^{III}B(OH)](ClO_4)_2$ é estável em estado sólido, em solução e térmicamente, sendo que ocorre fusão a aproximadamente a 200°C com decomposição, os dados magnéticos o caracterizam como sendo de alto spin (Fe^{III}) ⁽¹⁶⁾, e estáveis por longos períodos em solução na ausência de oxigênio.

A síntese, citada anteriormente foi reinvestigada por E. Fleischer e S. Hawkinson e o complexo $Fe^{III}B(OH)(ClO_4)_2$ foi caracterizado como um dímero ligado por uma ponte de oxigênio ^(17,18) conforme a Fig. (1).

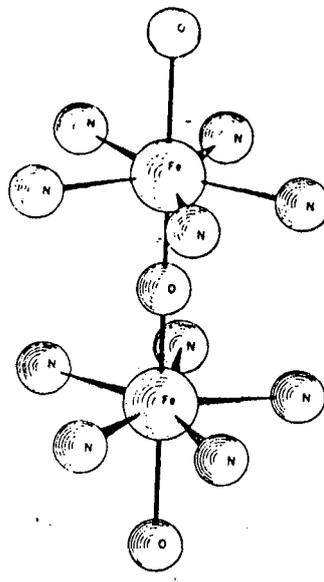


Fig. (1) - Ilustração da coordenação ao redor dos átomos de ferro em $[(H_2O)_5BFe-O-FeB(H_2O)_5](ClO_4)_4$.

A configuração ao redor do átomo de ferro é semelhante a uma bipirâmide pentagonal com uma distância axial reduzida que permanece nas espécies de ferro (II).

Uma molécula de água ocupa a posição axial externa, e o dímero é composto de duas unidades de $FeB(H_2O)_5$ ligadas por uma ponte linear de oxigênio $\langle O \rangle$ sendo que os comprimentos aproximados das ligações entre Fe-O é 1,8 Å, Fe-(H_2O) é 2,15 Å e Fe-N é 2,2 Å $\langle 10 \rangle$.

1.1.3 - SISTEMAS MODELOS EM BIOINORGANICA

Os elementos inorgânicos desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de oxigênio e gás carbônico, armazenamento de energia, transferência de elétrons e fornecimento de íons para manutenção do equilíbrio osmótico nos 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, dando a estrutura de sustentação da vida $\langle 19 \rangle$.

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 íons metálicos no complexo macrocíclico está diretamente relacionado com a natureza química deste e reflete as propriedades configuracionais, eletrônicas e espacial do meio, influenciando na afinidade por ligantes e no comportamento redox, e espectroscópico⁽²⁰⁾.

O ambiente químico que cerca o íon metálico é constituído pelos ligantes que definem a esfera interna de coordenação Fig. (2), algumas vezes representados por íons ou moléculas do próprio solvente que 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.



Fig. (2)- Esfera interna (linha cheia) e externa (tracejada) de coordenação

O campo da química de coordenação dos complexos macrocíclicos tem apresentado um crescimento espetacular durante os últimos 25 anos, devido a grande variedade de sínteses de compostos macrocíclicos estimulando o crescimento e o interesse nos sistemas bioinorgânicos, visto que complexos macrocíclicos servem como modelo para sistemas biologicamente importantes de ligantes macrocíclicos naturais ⁽²¹⁾.

A utilidade e a natureza de um composto modelo está relacionado com a complexidade do sistema e do campo da ciência sob investigação. Alguns problemas são difíceis de resolver quando tentamos estudar com complexos macrocíclicos naturais, porém com uma aproximação simplificada utilizando-se de modelos é possível obtermos informações úteis que permitirão um melhor entendimento do sistema real ⁽²²⁾, revelando alguns princípios fundamentais como interações de processos eletroquímicos, espectroscópicos relacionados diretamente com a influência sentida pelo íon central, podendo ser também aplicados a outros processos, como reações de interesse industrial ou simplesmente teóricos. Um exemplo é o estudo da clorofila, que permite não só uma melhor compreensão dos sistemas fotossintéticos, como também a natureza de seu estado excitado no processo de

transferência de energia. Para isso são utilizados modelos <23>.

1.1.4 - QUÍMICA DOS COMPLEXOS MACROCÍCLICOS DE FERRO

O ferro é o metal de transição, existente em maior quantidade nos organismos vivos, sendo que algumas funções dos complexos que contêm ferro nos sistemas naturais, são: transporte de oxigênio e no ciclo de transferências de elétrons nos organismos. Sendo que a quantidade de ferro necessária a essas finalidades são tão grandes que existem sistemas químicos para armazená-lo e transportá-lo <24>.

Os complexos de ferro e de todos os sistemas d^5 e d^6 , admitem duas configurações de spins: spin baixo e spin alto.

Os complexos de ferro nos estados de oxidação +2 e +3, com ligantes do tipo fenantrolina, bipyridina e oxima-imino etc., apresentam a configuração baixo spin, no estado fundamental, e uma mistura de transições nos estados excitados, sendo que para o íon livre o termo fundamental do desdobramento é A_{1g} . Ou seja as configurações d^5 e d^6 (baixo spin) apresentam como estado fundamental os termos 3I e 1I respectivamente.

Para um íon d^6 , de alto ou baixo spin, os termos espectroscópicos desdobram-se conforme observamos na Fig. (3), sendo que, observamos duas transições permitidas onde não ocorre a troca de multiplicidade de spin, e para um íon d^5 , o efeito de Jahn-Teller e as transições proibidas contribuem para o alargamento da banda de transição Fig. (4) <25>.

termos	campo	campo	termos	configu-
íon-livre	crystalino	crystalino	campo-forte	rações
	fraco	intermediário		de campo
				forte

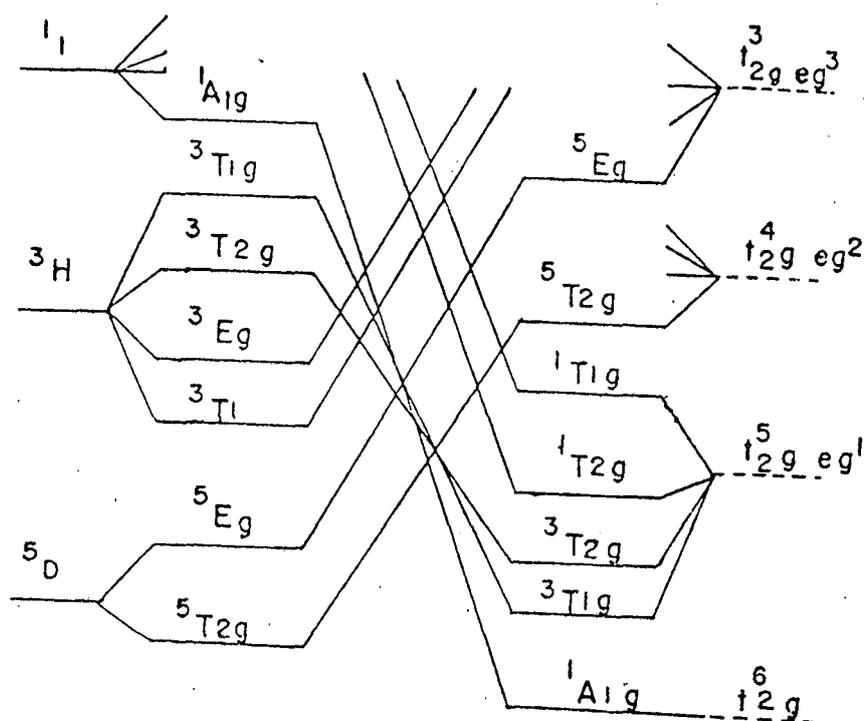


Fig. (3) - Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^6 .

termos	campo	campo	termos	configu-
ion-livre	crystalino	crystalino	campo-forte	rações
	fraco	intermediário		de campo
				forte

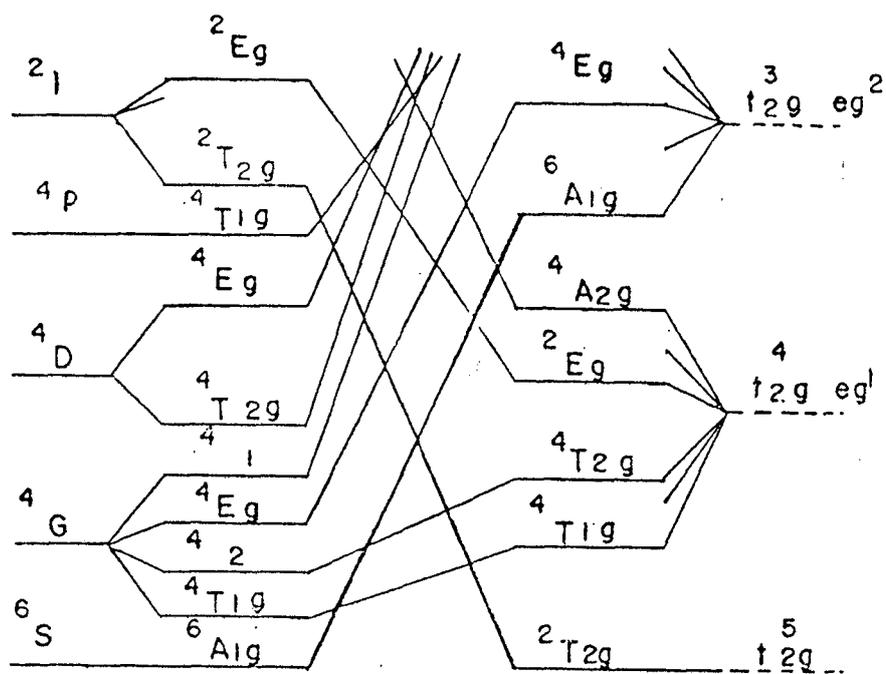


Fig. (4) - Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^3

Exemplos conhecidos de complexos que possuem sete posições de coordenação estão limitados principalmente aos elementos da segunda ou terceira série de transição, e aos elementos da série dos lantanídeos e actinídeos.

Um exemplo de complexo que possui uma sétima posição de coordenação foram preparados com o íon ferro (III) a partir dos ligantes macrocíclicos pentacoordenados 2,13 dimetil - 3,6,9,12,18 penta - azabícíclico [12,3,1] octadeca 1(18),2,12,14,16 pentaene [estrutura I], mostrado na Fig. (5) <26>.

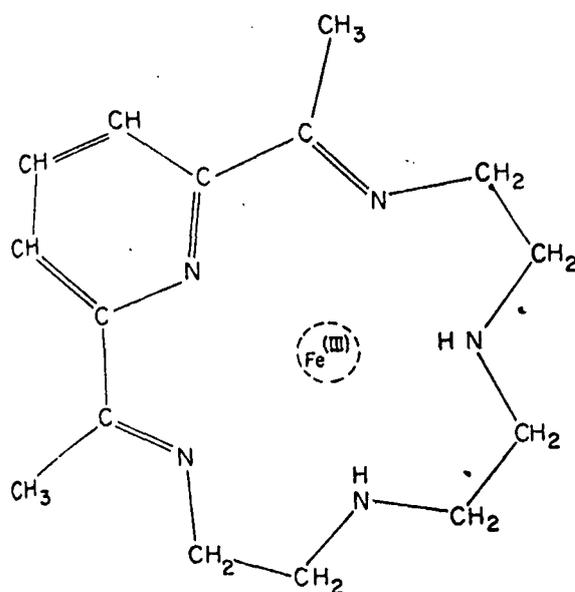


Fig. (5) Estrutura do ligante B

Esses ligantes macrocíclicos pentadentados, mantêm as cinco posições de coordenação com os átomos de nitrogênio do ligante em um arranjo essencialmente planar, permitindo dessa maneira a aproximação de dois ânions para coordenar com o íon metálico, sendo um acima e outro abaixo do plano do anel.

Os compostos de estequiometria $FeBX_2Y$ são sólidos cristalinos, onde B é o ligante macrocíclico, X= Cl, Br, I, ou NCS ligantes axiais e Y= ClO_4^- , BF_4^- , ou NCS utilizados normalmente como contraíon, sendo que estes complexos são moderadamente solúveis em água, e em solventes orgânicos polares. São preparados em soluções acidificadas, e precipitados com o sal, dando compostos cristalinos, estáveis e coloridos.

As cores dos cristais variam de acordo com o ligante axial: ou seja o anion Cl^- apresenta cor amarela, Br^- laranja, I^- verde escuro e NCS^- vermelho intenso.

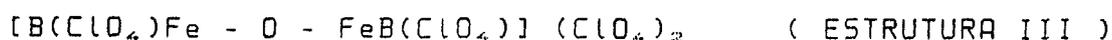
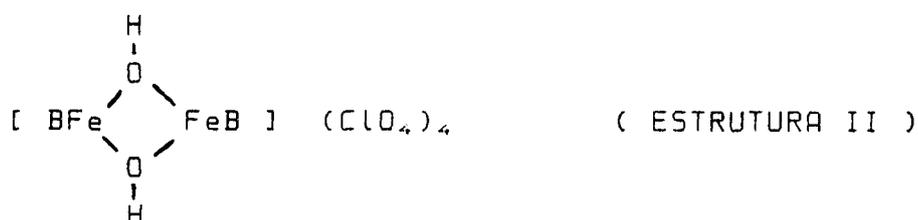
Neste trabalho utilizamos o complexo macrocíclico penta coordenado inicialmente obtido por Busch⁽²⁴⁾, sendo que os espectros infravermelho apresentados por ele confirmam que o ligante macrocíclico B permanece intacto na formação do complexo e que em 1100 cm^{-1} apresentam bandas indicando que o ClO_4^- e BF_4^- não estão coordenados ⁽²⁴⁾ sendo que Busch propôs a seguinte fórmula geral $[FeB(OH)](ClO_4)_2$. Este composto apresenta a temperatura ambiente um momento magnético de 1,9 B.M. No entanto os momentos magnéticos dos compostos $FeBX_2Y$ estão próximos de 5,92 B.M., prognosticado ferro (III), alto spin. Portanto o complexo preparado por Busch não se enquadra nesta classe, indicando a possibilidade de que um outro tipo de estrutura está envolvido.

A posição das energias de transições dos complexos $FeBX_2Y$ variam para os haletos sendo que para (Cl, 362 nm; Br, 442 nm; I, 630 nm). E as absorptividades molares variam na faixa ($E_m = 5600 - 15500\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), sugerindo uma absorção envolvendo uma banda de transferência de carga.

De acordo com as observações acima para o momento magnético e as caracterizações espectroscópicas do composto modelo $FeB(OH)(ClO_4)_2$ correspondem a um sistema d^5 de baixo spin, em um campo ligante de baixa simetria, mas isto não

está de acordo com o modelo estrutural proposto por Busch, por não existir nenhuma razão pela qual o complexo deva ser de baixo spin quando todos os outros $[FeBX_2]^+$ são de alto spin, portanto mais tarde ele propôs uma nova estrutura sugerindo uma forma dímica para este complexo <27>.

Uma dúvida surgida a seguir foi qual tipo de forma dímica o complexo apresentava sendo que muitas estruturas para complexos dímicos que apresentam a sétima coordenação envolvem dupla ponte hidroxô (estrutura II) ou uma simples ponte - oxo (estrutura III) entre os átomos metálicos com coordenação de um ânion e/ou solvente adicional.



Existe evidência em favor da estrutura (III):

O espectro infravermelho do complexo apresenta um ombro em 795 cm^{-1} , somente em complexos que apresentam ponte μ -oxo o qual não é afetado pela deuteração ou perda de H_2O , e pode ser atribuído à vibração de estiramento M-O-M (M=metal). Um outro fator que contribui para a confirmação de que a estrutura do complexo é a de um dímico μ -oxo é que a condutância molar em uma solução 10^{-3} M em nitrometano vale $164 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, um valor que é consistente

com a literatura para a estrutura III, mas não com a estrutura II⁽²³⁾.

Outro fato é que a largura e o perfil no espectro infravermelho na região 900 - 1200 cm^{-1} é melhor interpretado em termos de modelos de interpenetração devido a grupos coordenados e grupos iônicos perclorato ⁽²³⁾.

A confirmação da estrutura de sete coordenações em solução tem sido confirmado pelas medidas de condutância elétrica em nitrometano que mostra que todos os complexos comportam-se como eletrólitos univalente. As condutâncias molares em nitrometano mostram uma pequena dependência sobre a concentração, indicando uma negligenciável dissociação do cátion neste solvente.

Em água, por outro lado, a condutância molar aumenta rapidamente, com o decréscimo da concentração. A fig.(6), mostra a variação da condutância molar com a concentração do $[\text{FeB}(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$ e $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em nitrometano.

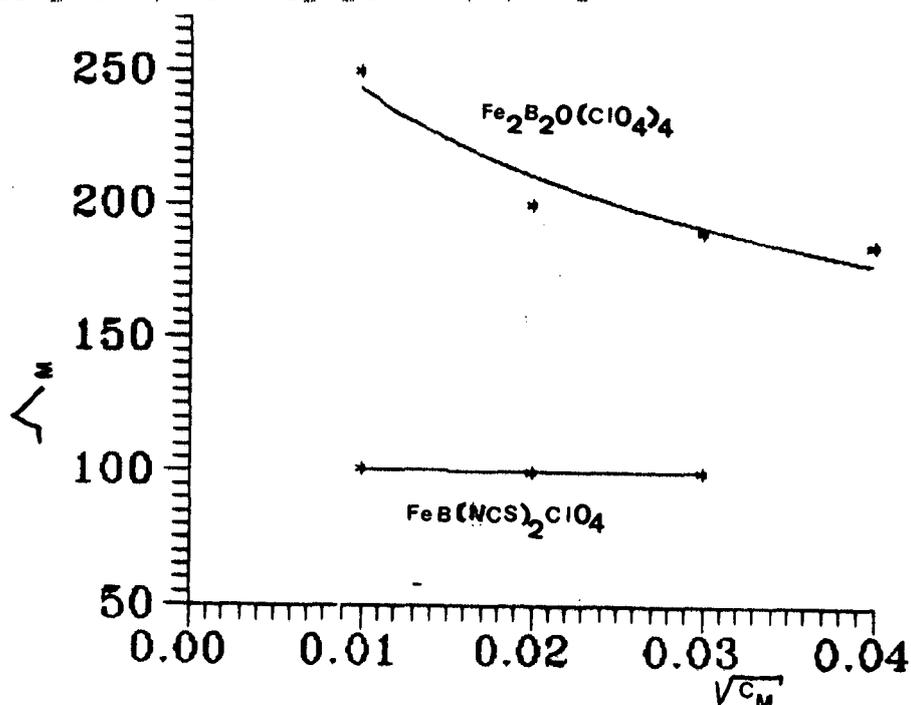


Fig. (6) - Variação da condutância molar com a concentração do $[\text{Fe}_2\text{B}(\text{NCS})_2]\text{ClO}_4$ e

1.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA E VISIVEL DE COMPLEXOS MACROCICLICOS DE FERRO

A absorção molecular do complexo macrocíclico depende de sua estrutura eletrônica, sendo quantizada conduz a transições eletrônicas de orbitais no estado fundamental para orbitais de maior energia no estado excitado, Fig.(17).

A energia total do complexo é a soma das energias de ligação ($E_{l.i.g.}$), eletrônica ($E_{e.l.e.t.}$), vibracional ($E_{v.i.b.}$) e rotacional ($E_{r.o.t.}$), sendo que a energia absorvida pelo complexo macrocíclico em uma transição eletrônica, frequência (μ) e comprimento de onda é:

$$\delta E = h\mu = hc/\lambda \quad (1)$$

onde : h , constante de planck; c , velocidade da luz e δE é a energia absorvida pelo complexo.

Os estudos espectroscópicos ⁽²⁹⁾ dos complexos mononuclear $[FeBX_2]Y$ indicam que nenhuma decomposição ou dissociação do íon complexo ocorre em nitrometano ou em acetona e com ligantes ($X = Cl, Br, I, NCS$) apresentam uma forte absorção na região do visível e ultravioleta próximo, Tab. (1) .

TABELA 1
ESPECTROS ELETRONICOS DOS COMPLEXOS [FeBX₂]Y

complexos	solventes	λ , nm (ϵ , M)
[FeBCl ₂]ClO ₄	acetona	362 (6.000)
[FeBBr ₂]ClO ₄	CH ₃ NO ₂	442 (15.000)
[FeBI ₂]ClO ₄	CH ₃ NO ₂	630 (5.600), 565sh
[FeB(NCS) ₂]ClO ₄	CH ₃ NO ₂	489 (15.000)
[FeBCl ₂]ClO ₄	H ₂ O	273 (97.000), 216 (28.000)
[FeBBr ₂]ClO ₄	H ₂ O	273 (96.000), 217 (26.000)
[FeBI ₂]ClO ₄	H ₂ O	275 (95.000), 218 (30.000)
[FeB(NCS) ₂]ClO ₄	H ₂ O	273 (95.000), 217 (30.000)
[Fe ₂ OB ₂](ClO ₄) ₄ .H ₂ O	Acetona	480 sh, 367(4.500)
[Fe ₂ OB ₂](ClO ₄) ₄ .H ₂ O	H ₂ O	480sh, 365 (4.200), 275 (9.000)

Os complexos mononucleares semelhantes apresentam o mesmo perfil de espectro em água e em solventes orgânicos. No entanto, os espectros alteram-se com o tempo em solução aquosa, sendo que a absorvidade molar da banda absorção em 365 nm decresce de $4200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ após 15 minutos, e para aproximadamente $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ após 16 horas. Isto justifica a formação do complexo dímero, já que a faixa de absorção na região de 300 - 500 nm é uma propriedade do dímero Fe-O-Fe, não ocorrendo em soluções orgânicas.

Outra justificativa é que em solução aquosa a 20°C ocorre um aumento do momento magnético de 3.6 BM, após 3 horas, para 5.7 BM após 22 horas.

Isto confirma a existência do equilíbrio monômero-dímero

1.3... ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE COMPLEXOS MACROCICLICOS DE FERRO

Análise espectral do ligante macrocíclico B, na região do infravermelho confirma que o ligante permanece intacto na formação dos complexos FeBX_2Y . Especificamente para o caso do complexo estudado $[\text{FeB}(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$, a forte absorção na região de 1.655 cm^{-1} é atribuída aos grupos C=N, e o pico agudo observado na região 3.270 cm^{-1} sugere a presença de amins secundárias, e não de amins primárias.

As absorções em 1.100 e 620 cm^{-1} , são atribuídas aos contraíons percloratos que apresentam uma forte, e larga banda nesta região <42> Fig (7).

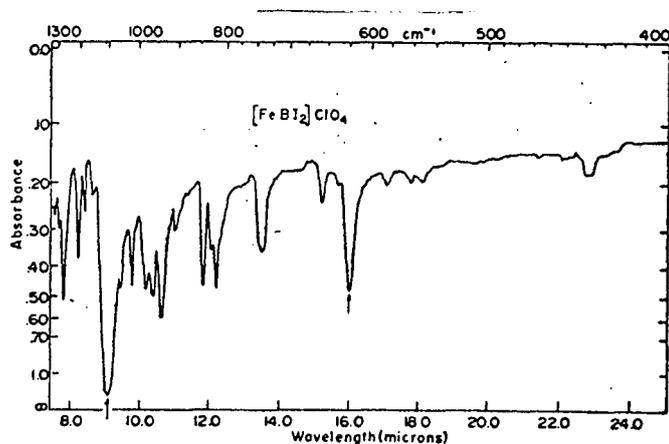


Fig. (7) - Espectro de infravermelho do complexo $[\text{FeBI}_2]\text{ClO}_4$, em nujol.

Os dados de microanálise e de infravermelho revelaram que o complexo binuclear pode ser isolado em uma das várias formas, $[\text{Fe}_2\text{OB}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, diferenciado no número de moléculas de água. Desta maneira, a banda de intensidade variável que ocorre na região 3.430 cm^{-1} , depende do método de secagem do cristal.

O espectro infravermelho do complexo $[\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido em nujol (Fig. (8)), foi obtido com o complexo seco sob pentóxido de fosforo por 12 horas mostrando uma banda de moderada intensidade na região de 3.430 cm^{-1} .

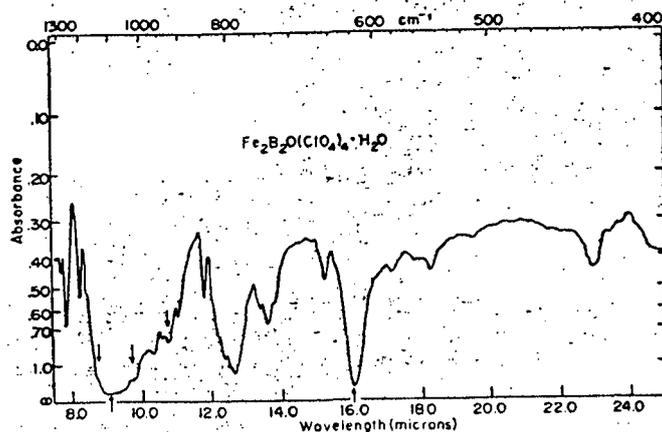


Fig. (8) - Espectro infravermelho do complexo $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obtido em nujol.

A forte absorção do íon perclorato binuclear observado na região entre $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$ é ^{mais} muito larga que a absorção observada na mesma região para o íon perclorato mononuclear, podendo ser observados nas Fig.(7) e (8) indicadas pelas setas.

Outra observação importante é que a intensa absorção na região de 792 cm^{-1} observada para os complexos dimeros Fig. (8), está ausente no espectro dos complexos mononucleares sendo que esta absorção tem sido atribuída a uma vibração antisimétrica metal-Oxigênio-metal.

Nos sistemas onde aparecem o grupo Metal-OH-Metal, observam-se absorções em frequências menores na faixa de $540-580 \text{ cm}^{-1}$.

1.4. ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Os espectros Mossbauer foram obtidos no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, junto ao laboratório do Prof. Valderez Drago. A aparelhagem utilizada encontra-se esquematizada na Fig. (09).

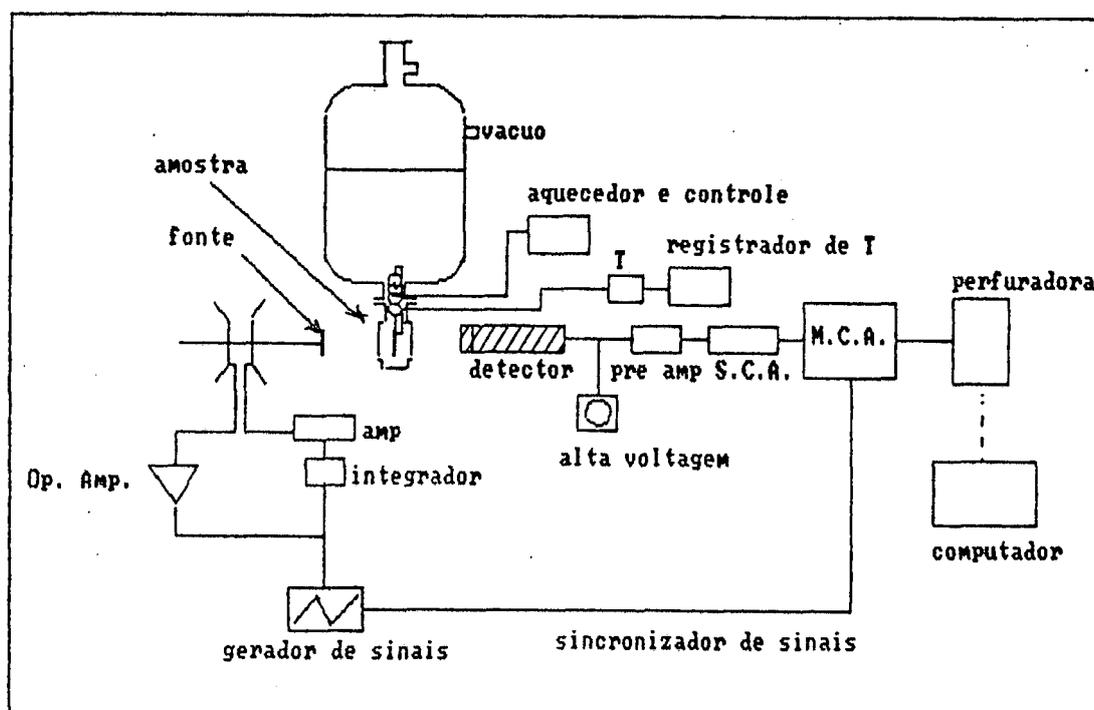


Fig. (09) - Aparelhagem Mossbauer

A fonte radioativa se move para frente e para trás, num movimento harmônico, impelida por um dispositivo eletromagnético. Seu movimento faz com que o comprimento de onda da radiação que atinge a amostra varie em função do tempo, devido ao efeito Doppler. A amostra absorve radiações gama específicas. O detector coleta e envia estas informações para o dispositivo SCA ("Single-Channel analyser) que guarda e relaciona estas informações que chegam a cada um dos canais (relacionadas a um comprimento de onda). Este os passa para o dispositivo MCA ("Multi-

Channel analyser"), que agrupa as informações na forma de um espectro de pontos. Esses dados são então enviados a um dispositivo intermediário de coleta de dados (como um disquete ou uma perfuradora de cartão) sendo posteriormente lidos por um programa de computador específico, que desenha os espectros e os decompõe em funções lorentzianas^{<30>}.

Estes dados de espectroscopia de Mossbauer foram úteis no nosso caso para caracterizar o complexo dímero.

♥

1.5... CINÉTICA QUÍMICA

Sob certas condições de pHs, concentrações ou potenciais, os complexos macrocíclicos, dímeros ou monômeros podem sofrer transformações químicas, como: dissociações, troca de ligantes, processos redox, etc., obtendo-se novas espécies químicas com propriedades diferentes, observadas por técnicas de espectroscopia e eletroquímica, sendo que através destas técnicas pudemos propor o mecanismo da dissociação do complexo macrocíclico $Fe_2OB_2(ClO_4)_4 \cdot xH_2O$, no equilíbrio monômero-dímero, determinar a constante de velocidade de dissociação. Portanto a determinação do mecanismo cinético foi imprecendível neste trabalho.

A equação de velocidade teórica foi estabelecida por uma curva empírica e as constantes de velocidade determinadas experimentalmente, confirmaram esta equação, sendo que, estabeleceu-se a influência e dependência da concentração com a temperatura^{<31>}.

Na dissociação do equilíbrio monômero-dímero, a etapa determinante é a dissociação do complexo intermediário μ -hidroxo, representado pela equação abaixo:



Considerando esta reação de primeira ordem, podemos estabelecer a seguinte equação:

$$-r_A = -d[\text{BFe-OH-FeB}]/dt = k [\text{BFe-OH-FeB}] \quad (3)$$

Rearranjando obtemos:

$$- \frac{d[\text{BFe-OH-FeB}]}{[\text{BFe-OH-FeB}]} = k dt$$

e

$$-\ln([\text{BFe-OH-FeB}]/[\text{BFe-OH-FeB}]_0) = k t \quad (4)$$

O gráfico para a equação (4) pode ser observado plotando-se $-\ln([\text{BFe-OH-FeB}]/[\text{BFe-OH-FeB}]_0)$ versus tempo em segundos, Fig. (10).

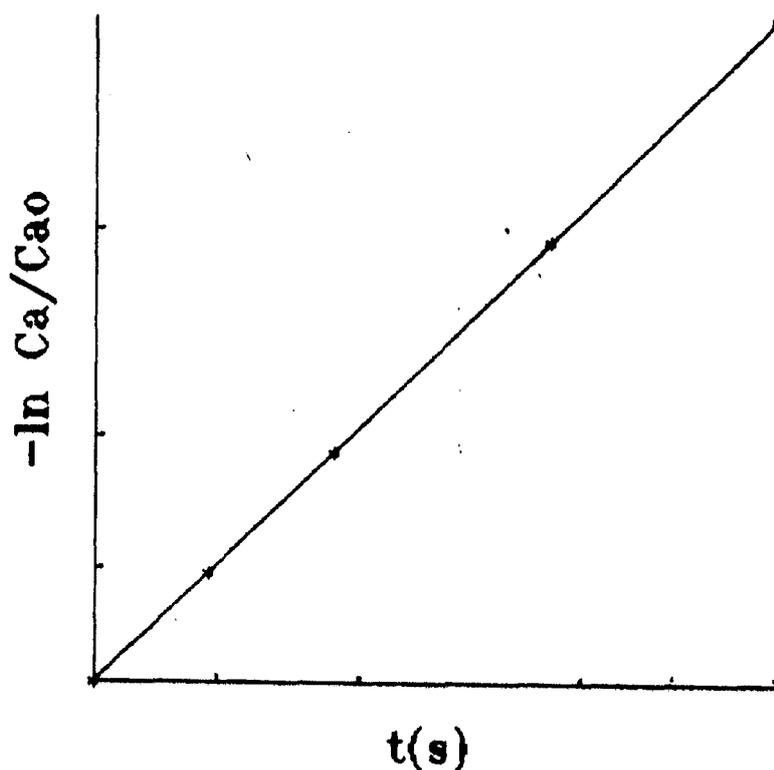


Fig. (10) - Teste para uma reação de primeira ordem

Se obtivemos uma reta que passa pela origem, então podemos dizer de que a hipótese estabelecida está correta, isto é, a reação é de primeira ordem.

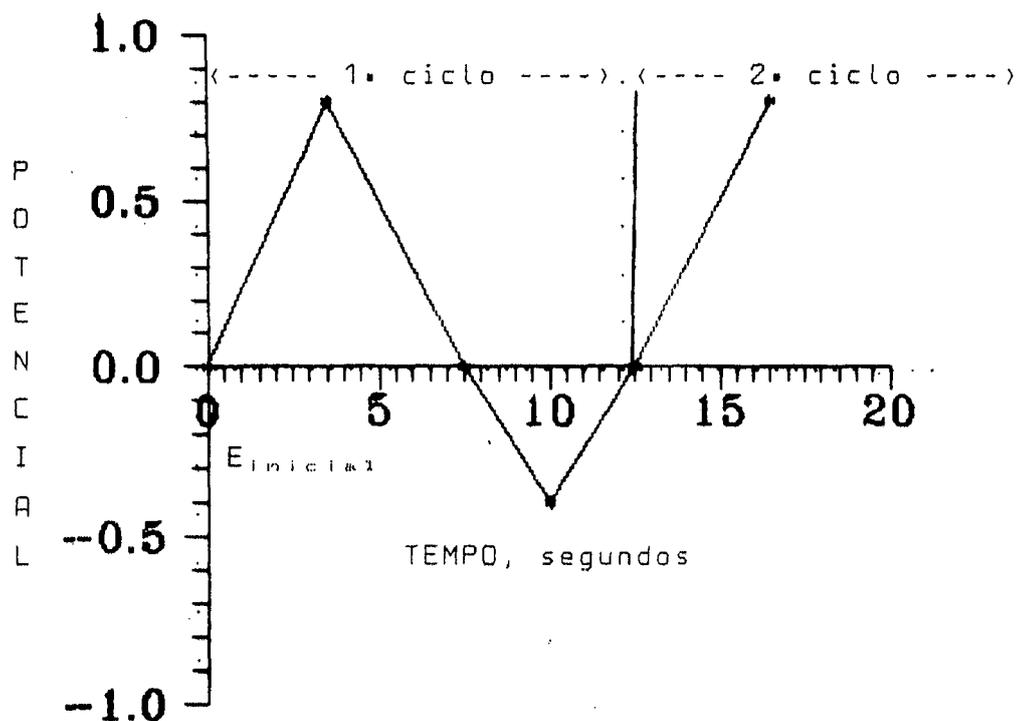
1.6. VOLTAMETRIA CICLICA

1.6.1 FUNDAMENTOS DA VOLTAMETRIA CICLICA

A voltametria cíclica tornou-se um instrumento popular como técnica eletroanalíticas no estudo de espécies eletroativas, sendo um instrumento de grande valia na química inorgânica, orgânica e bioquímica, devido a sua versatilidade.

Para complexos inorgânicos, esta técnica é útil no estudo do potencial redox, do íon metálico devido ao efeito da coordenação e na elucidação de mecanismo de reação obtendo-se parâmetros termodinâmicos e cinéticos.

A voltametria cíclica se baseia em registrar a intensidade de corrente (Ampéres) e o potencial aplicado (Volts), obtendo-se uma onda triangular ⁽³²⁾, conforme mostra a Fig. (11).



A varredura de potencial é cíclica e os valores são convencionados de acordo com o sistema em estudo, de forma a fornecerem linha de base anódica e catódica bem definidas <30> Fig. (12).

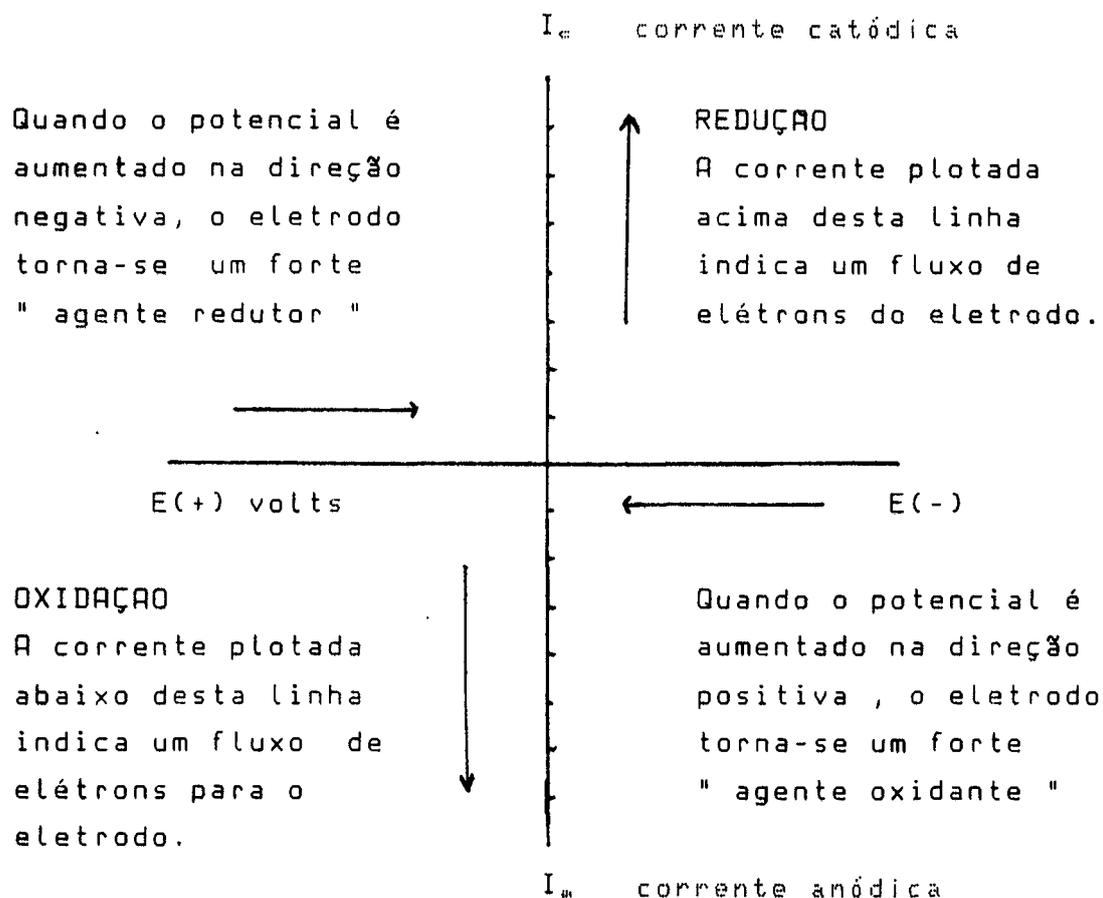


Fig. (12) - Eixos corrente - Potencial para técnicas de Voltametria Cíclica

Um exemplo de voltamograma cíclico de um processo monoeletrônico e reversíveis, com linhas de base anódica e catódica bem definidas, pode ser observado na Fig. (13).

Uma vez que o processo é reversível, isto é, a reação é rápida em ambos os sentidos e a relação entre as concentrações das espécies oxidada e reduzida

($[OX] / [RED]$) obedece a equação de Nerst. A corrente anódica, no entanto, não cresce indefinidamente. Isto porque a concentração da espécie reduzida diminui gradualmente nas proximidades da superfície do eletrodo de trabalho, implicando numa queda de corrente que se reflete no pico (d) e no trecho (e - f) do voltamograma, mostrado na Fig. (13).

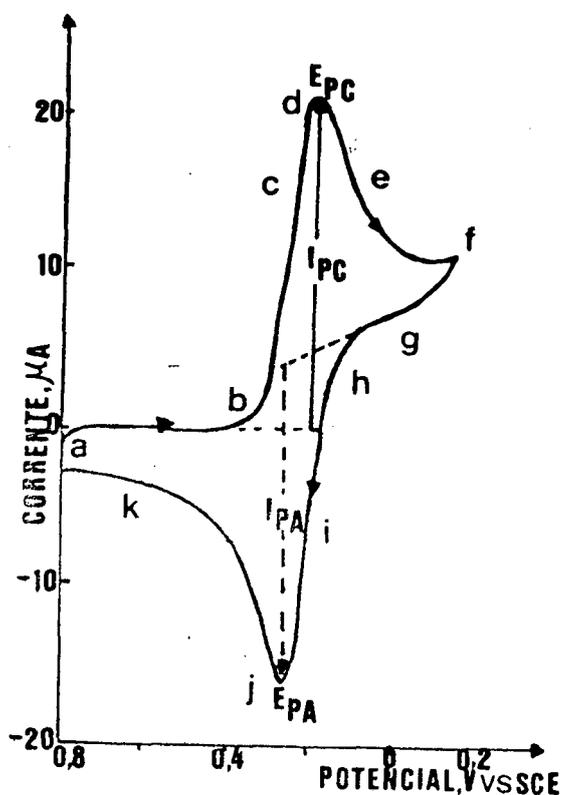


Fig. (13) - Voltamograma Cíclico de um processo monoelétrônico reversível.

O pico anódico é o resultado de um balanço de dois fatores opostos. Inicialmente observamos um aumento progressivo do potencial que tende a aumentar a corrente seguido de uma diminuição da concentração da espécie reduzida que tende a baixar a corrente. Inicialmente o primeiro fator predomina, mas a partir de um certo ponto a corrente passa a ser limitada pelo coeficiente de difusão da espécie reduzida que chega ao eletrodo, isto é, o potencial aplicado gera um gradiente de concentração entre a

aplicado gera um gradiente de concentração entre a superfície do eletrodo e o meio de forma que, a conversão das espécies reduzidas em espécies oxidadas passa a depender da velocidade de difusão da espécie reduzida. Esta corrente é chamada de corrente de difusão.

Em (f), o sentido da varredura é invertida, e inicialmente o potencial é suficientemente positivo para manter o processo de oxidação, quando o potencial torna-se negativo, dá-se o processo inverso, ou seja de redução, que é evidenciado pelo aumento de corrente catódica, no trecho (i-j). Analogamente observamos o processo inverso para a espécie oxidada, gerando o pico (j) e o trecho (j-k).

É interessante salientar que na voltametria cíclica, o único mecanismo de transporte de massa presente é o da difusão.

Outros mecanismos como : migração (que é o movimento de partículas carregadas, íons, sob a ação de um campo elétrico) e convecção (que é o movimento de camadas de material em uma solução sob agitação mecânica) podem ser eliminado, aumentando-se a concentração do eletrólito suporte eliminando o campo elétrico que atua no eletrodo e no material eletroativo e no segundo caso permitindo que a transferência eletrônica ocorra exclusivamente a nível de eletrodo.

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 eletrôdo é impregnado por adsorção com algum material que tanto pode facilitar o processo de transfêrencia de carga, como impedi-lo completamente.

1.6.2 PARAMETROS DA VOLTAMETRIA CICLICA

Os voltamogramas cíclicos correspondentes a processos monoeletrônicos e reversíveis, com linhas de base anódica e catódica bem definidas, são medidos diretamente das curvas corrente (i) vs potencial (E), conforme mostra a figura (13). Os parâmetros obtidos do voltamograma cíclicos são os seguinte:

- corrente de pico anódico (ip_a) ;
- corrente de pico catódico (ip_c) ;
- potencial de pico anódico (Ep_a) ;
- potencial de pico catódico (Ep_c) ;
- potencial de meio pico $Ep_c/2$, $Ep_a/2$;
- potencial de meia onda ($E_{1/2}$) .

A definição de $E_{1/2}$ provém do método polarográfico ⁽¹²⁾ e derivado da equação de Nernst.

$$E_{1/2} = E^0 + (RT / nF) \ln (D_R / D_O)^{1/2} \quad (5)$$

onde:

- E^0 é o potencial normal de redução
- D_R e D_O são os coeficientes de difusão das espécie 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

Para os voltamogramas cíclicos que não apresentam linha base bem definida aplica-se o método de Nicholson ⁽³³⁾ que permite o cálculo da razão das correntes de pico a partir da relação :

$$ip_c/ip_a = (ip_a)_o / (ip_c)_o + 0,485 (ip_a)_o / (ip_c)_o + 0,086 \quad (6)$$

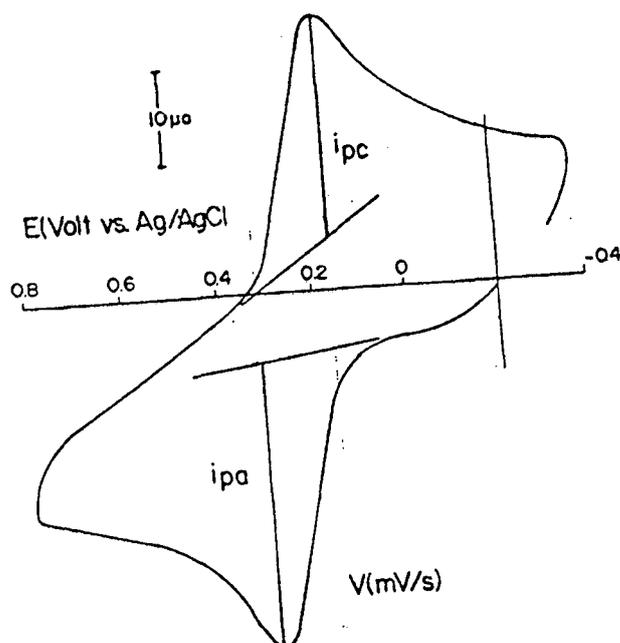


Fig. (14) - Voltamograma Cíclico típico mostrando o método de extrapolação das linhas bases e a determinação dos picos de correntes.

1.6.3 SISTEMAS REVERSÍVEIS, IRREVERSÍVEIS E QUASE-REVERSÍVEIS

A corrente resultante da varredura de potencial depende de dois fatores: transporte de massa e transferência de carga que está relacionada com a velocidade com que os elétrons são transferidos do eletrodo para a solução ou vice-versa.

De acordo com a nomenclatura mais usada, classificamos os processos de eletrodo em:

a) Reversíveis - são processos em que a velocidade de difusão determina a velocidade de reação. São também os processos em que a velocidade é suficientemente rápida em

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

b) Irreversíveis - são processos cuja velocidade das reações são limitadas pela transferência de carga, mediante a qual ocorre o transporte de cargas (íons ou elétrons) entre a fase metálica do eletrodo e a solução eletrolítica, através da dupla camada elétrica.

c) Quase-Reversível - são processos em que as velocidades das reações dependem simultaneamente das velocidades de transferência de carga e de difusão.

Os critérios utilizados para diagnosticar o tipo de processo do eletrodo são :

I) Reversível

- a) O potencial de pico (E_p) independe da velocidade de varredura (v);
- b) $E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = 59/n$ mv, à 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) $(I_{p_c}/I_{p_a})=1$, independe da velocidade de varredura,
- e) $E_p - E_{1/2} = 0,0285/n$, sendo (+) para o segmento anódico e (-) para o segmento catódico;

II) Irreversíveis

- a) o potencial de pico anódico 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_{p_c} no sentido catódico. Sendo α o coeficiente de transferência.

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

c) Geralmente não se observa o pico anódico;

III) Quase-reversível

a) E_p aumenta com a velocidade de varredura de potenciais (v);

b) $(E_{pa} - E_{pc})$ aproxima-se de $60/n$ (mv) à medida que a velocidade diminui e aumenta quando a velocidade aumenta;

c) $i_p/v^{1/2}$ é independente da velocidade (v);

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

e) o sistema tende à irreversibilidade à medida que a velocidade aumenta.

CAPITULO II

2. Parte Experimental

2.1. Materiais

Os reagentes 2,6 diacetilpiridina, trietilenotetramina, imidazol, 4,4'bipiridina, 2,2'bipiridina, 2,2'fenantrolina, 2 aminometilpiridina, isonicotinamida, 4-cianopiridina, tercbutilpiridina, cloreto de ferro (II), ácido clorídrico, perclorato de sódio, etanol, pentóxido de fósforo, ácido perclórico, hidróxido de potássio utilizados foram de procedência da Aldrich Chemical Company e Merck.

2.2 Sínteses e preparações

2.2.1 Síntese do complexo $[\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Esta síntese foi realizada adaptando-se o procedimento de John D. Curry e Daryle H. Busch ⁽³²⁾, sendo que adicionamos 3,26 gramas de 2,6- diacetilpiridina (0,02 moles), e 3,98 gramas de cloreto de ferro (II) tetra hidratado (0,02 moles) em 60 ml de água destilada, sob agitação constante. Em seguida adicionamos 2,92 gramas de trietilenotetramina, e 5 gotas de ácido clorídrico 16 M.

Havendo a formação de uma solução púrpura, a qual foi filtrada, e 7 gramas de perclorato de sódio foi adicionado ao filtrado. Mantivemos o borbulhamento de ar por 36 horas, oxidando o ferro no processo de condensação. O produto da condensação foi removido por filtração e recristalizado a 45°C em uma mistura etanol-água, na proporção 1:1, e seco sob vácuo em pentóxido de fósforo por uma noite ⁽³³⁾. Este ensaio foi realizado várias vezes até se conseguir um bom rendimento. A estrutura do complexo sintetizado é apresentada na Fig. (15).

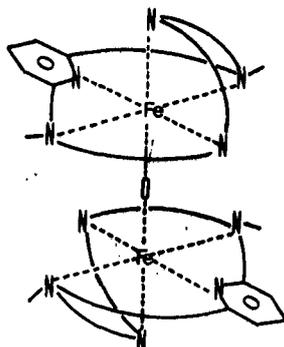


Fig. (15) - Estrutura do Complexo $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{X H}_2\text{O}$

2.2.2 Preparo do Amálgama de zinco

Partindo-se de zinco metálico (Merck) na forma granulada, previamente tratado com solução de ácido clorídrico 2 M, juntou-se óxido de mercúrio (II) (Merck), em uma solução ácida pH=2. Após alguns minutos de agitação o amálgama foi separado da solução, lavado repetidas vezes, seco ao ar e utilizada em seguida (34).

2.2.3 Preparo do complexo $\text{Fe}^{+2}\text{B}(\text{OH}_2)$

O complexo $\text{Fe}^{+2}\text{B}(\text{OH}_2)$, foi preparado "in situ", pela redução do complexo $\text{Fe}^{+3}\text{B}(\text{OH}_2)$, com amálgama de zinco, sob atmosfera de argônio, durante trinta minutos. Foi observado uma mudança na coloração da solução de amarela

para azul indicando a formação de um novo complexo $Fe^{+2}B(OH_2)$.

2.2.4 Preparo de Soluções

As medidas cinéticas foram realizadas em soluções tampão acetato, preparadas pela mistura de quantidades adequadas de soluções padronizadas de acetato de sódio e ácido acético. As soluções de cloreto de potássio usadas como eletrólito suporte nas medidas eletroquímicas, foram preparadas por dissolução direta do sal, em água bidestilada e deionizada.

2.3 Aparelhagens e Técnicas Experimentais

2.3.1 Técnicas de Trabalho em Atmosfera Inerte

As soluções sensíveis à oxidação pelo ar foram preparadas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio. Para isto utilizamos balões de vidros com rolhas de polietileno apresentando três orifícios: o primeiro orifício ligamos ao gás inerte por um capilar de teflon, o segundo orifício serviu para saída do gás e o terceiro para a adição e retirada dos reagentes. As transferências das soluções foram feitas por meio de seringas previamente calibradas, lavadas com argônio e com a solução de aerada.

2.3.2 Espectros de Absorção na Região Visível e Ultravioleta

Os espectros e as cinéticas foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 219 da Varian, utilizando-se células retangulares de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os

espectros foram obtidos em solução aquosa na região de 200 a 800 nm, com temperatura controlada à 25°C utilizando-se um termostato Haake Instruments.

Com soluções sensíveis ao oxigênio, utilizamos celas com tampas de borracha, e através de capilares de polietileno conectamos à linha de atmosfera inerte.

2.3.3 Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de infra-vermelho foram registrados na região de 200 a 4000 cm^{-1} , em KBr num espectrofotômetro da Perkin-Elmer modelo 283.

2.3.4 Medidas de pH

As medidas de pH foram efetuadas num pH-metro Mícronal modelo B375, utilizado-se eletrodos de vidro de Ag/AgCl da Analion, calibrados com soluções tampões da QEEL nos de pHs 4,00 e 7,00 \pm 0.01 à 25°C. As medidas foram feitas sempre em solução de KCl saturada, para controlar a força iônica.

2.3.5 Medidas Cinéticas

A dissociação do complexo dímero $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_4$ (em solução tamponada de acetato/ácido acético 0,02 M a vários pHs com força iônica 0,1 N de KCl, 25 °C) foi acompanhada registrando-se a variação da absorbância, no comprimento de onda de 366 nm, em função do tempo.

2.3.6 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram obtidas em um voltâmetro cíclico da Bio Analytical System Inc., modelo CV 27, acoplado a uma plotadora XY da Houston Instruments, modelo Dminigrafhic 100.

Os voltamogramas foram obtidos em atmosfera de argônio, com eletrólito suporte KNO_3 0,1 M ou KCl 0,1M, a 25 °C.

As soluções dos complexos foram preparadas na concentração aproximada de $5,0 \times 10^{-4}$ M. Os potenciais medidos foram referenciados ao potencial normal de hidrogênio, adicionando-se 0,204 volts aos potenciais obtidos.

2.3.7 Eletrodo e Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica foi construída por nós e consistiu de um recipiente de vidro contendo uma tampa de teflon com vários orifícios nos quais foram introduzidos os eletrodos de trabalho, referência, auxiliar e um eletrodo com o qual controlamos o pH da solução Fig. (16).

Um sistema de três eletrodos foi utilizado: um eletrodo auxiliar constituído de um fio de platina, um de referência é um eletrodo de Ag/AgCl, com solução de KCl 1,0 M saturado com AgCl, e como eletrodo de trabalho carbono vítreo de área determinada de $0,61 \text{ cm}^2$. (secção 2.3.8).

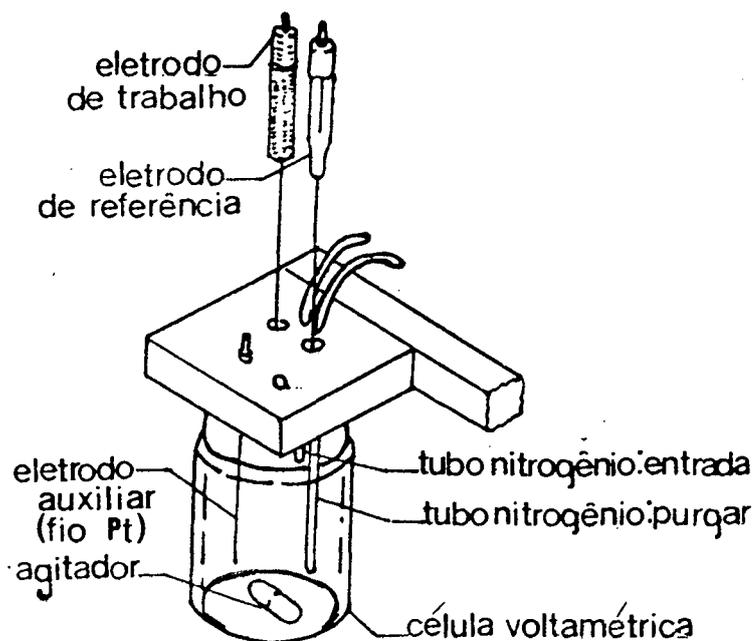


Fig. (16) - Célula Eletroquímica Típica

2.3.8 DETERMINAÇÃO DA ÁREA DO ELETRODO DE TRABALHO E DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO COMPLEXO.

A área do eletrodo de trabalho de carbono vítreo foi determinada utilizando-se de uma solução $9,263 \times 10^{-3}$ de ferricianeto de potássio ($K_3Fe(CN)_6$) em 0,1 M a 25 °C com auxílio da equação de Randles-Sevcik ⁽³⁵⁾ :

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C_o \times V^{1/2} \quad (11)$$

onde :

i_p - corrente de pico (amperes)

n - número de elétrons envolvidos na reação

A - área do eletrodo (cm^2)

D - coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \times \text{s}^{-1}$)

C_o - concentração da espécie eletroativa no seio da solução ($\text{mol} \times \text{cm}^{-3}$)

V - velocidade de varredura de potencial ($\text{V} \times \text{s}^{-1}$)

D - para o $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $7,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (36).

De voltamogramas cíclicos realizados a várias velocidades de varreduras, obtivemos valores correspondentes a i_p , calculando desta forma a área do eletrodo de trabalho para cada velocidade de varredura. A média aritmética das áreas foi a área do eletrodo de trabalho, ou seja $0,061 \text{ cm}^2$.

2.3.9 Outras Medidas -

As pesagens foram realizadas numa balança analítica eletrônica Metler, modelo AE100 e numa outra modelo H31 AR.

2.3.10. Tratamento de Dados

Os dados cinéticos, de titulações espectrofotométricas e outros, foram processados nos microcomputadores TK 3000 //e da Microdigital e IBM-PC.

2.4. Caracterização

2.4.1 Análise Elementar (CHN)

Complexo $\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}(\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ apresentou os seguintes resultados microanalíticos.

TABELA (2)
RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

%C		%N		%H	
calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.
30,98	30,38	12,05	11,54	4,82	4,93

2.4.2 Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos obtidos na região do visível e ultra-violeta para as espécies monômero e dímero estão apresentados na Fig. (17). Nestes espectros observamos para a espécie Fe^{3+} uma banda de absorção na região de 366 nm ($\epsilon = 4,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuída à transição de transferência de carga ligante-metal⁽³⁶⁾. Na região ultra-violeta foi observado um ombro em 297 nm e uma banda de absorção em 217 nm ($\epsilon = 26.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) de acordo com a literatura⁽³⁶⁾.

Para o complexo na forma de Fe^{2+} foi observada uma banda em 622 nm na região do visível e uma banda em 297 nm na região do ultra-violeta, Fig. (17)⁽³⁶⁾.

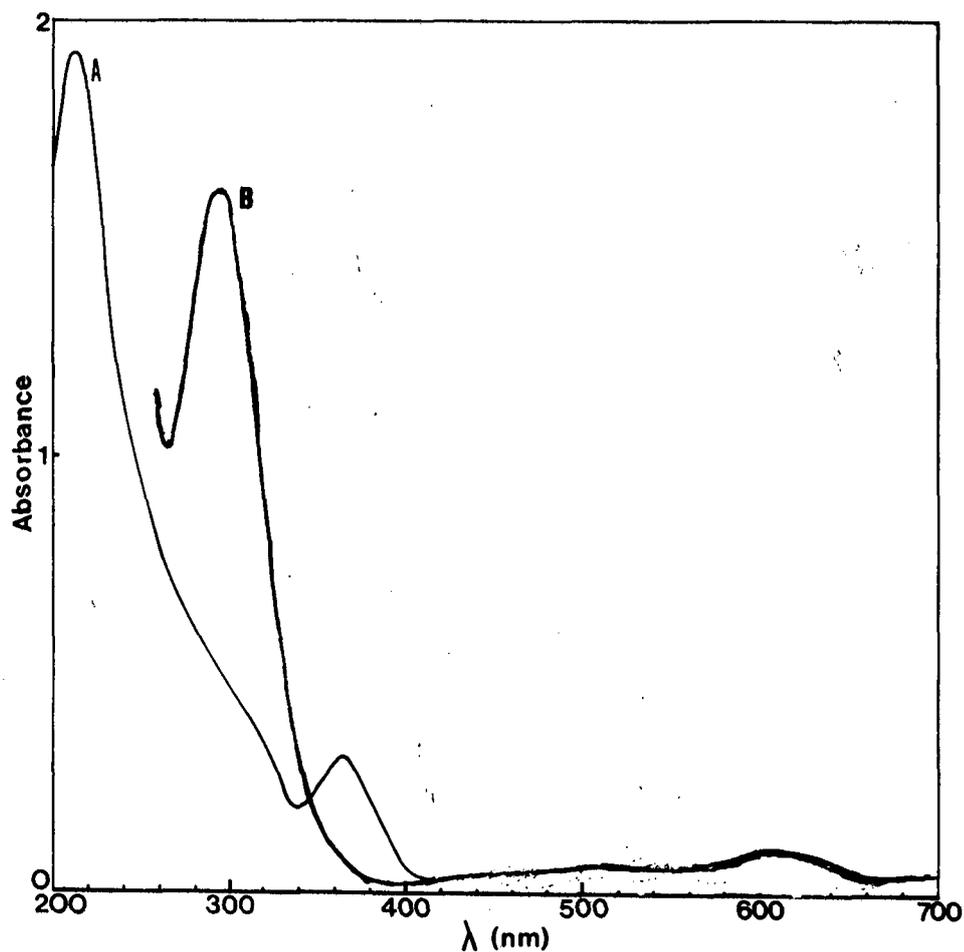


Fig. (17) - Espectro Eletrônico do complexo μ -oxo de ferro (III) e do complexo monômero de ferro (II).
 (A) $2,1 \times 10^{-3}$ M de Fe^{III} .
 (B) $1,0 \times 10^{-4}$ M de Fe^{II} .

2.4.3 Espectro Vibracional de Infravermelho

O complexo binuclear pode ser isolado em várias formas, $[\text{Fe}_2\text{OB}_2](\text{ClO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, dependendo do número de moléculas de água associado. Deste modo, a intensidade da banda que ocorre a 3430 cm^{-1} depende do período e do método de secagem do complexo.

A Fig. (18) mostra o espectro de infravermelho de uma amostra que foi preparada em pastilhas de KBr. Na faixa

entre ($1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$) é observado uma forte absorção devido ao perclorato. As setas apresentadas na Fig. (18) e que apontam para cima indicam as posições onde ocorre a absorção do perclorato iônico, e as setas que apontam para baixo indicam as posições onde ocorre a absorção do perclorato monodentado em simetria C_{3v} (28). A forte absorção que ocorre a 795 cm^{-1} , é atribuído para a vibração do estiramento Fe-O-Fe (39) do complexo dímero.

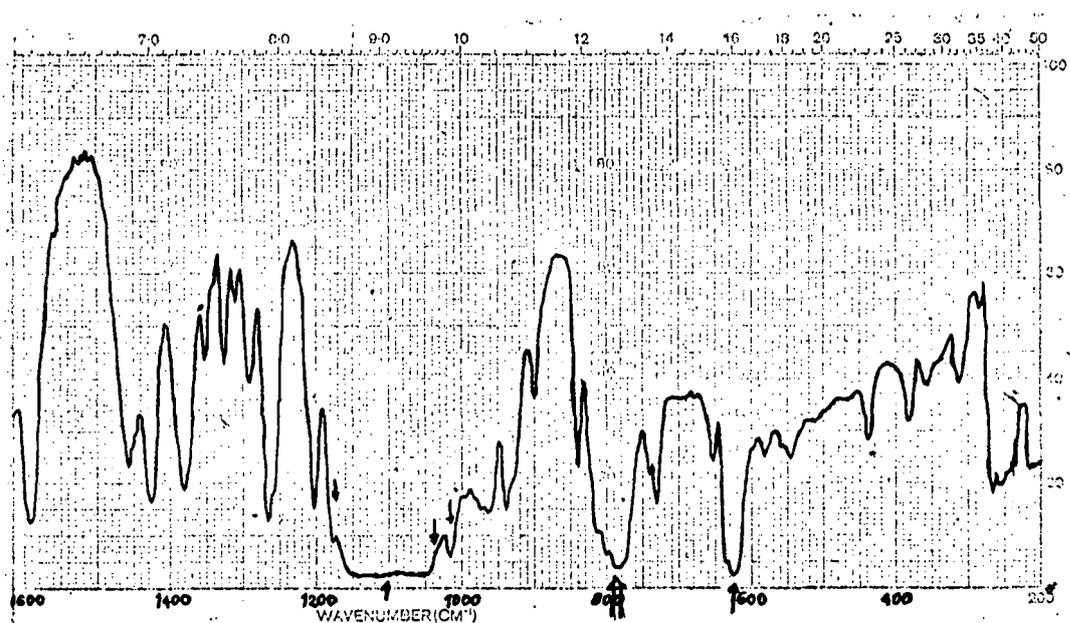


Fig. (18) - Espectro Vibracional do complexo macrocíclico μ -oxo de ferro (III)

2.4.4... ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Os espectros Mossbauer foram obtidos no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, junto ao laboratório do Prof. Dr. Valderez Drago. As amostras, contendo cerca de 20 mg de Fe, foram montadas num porta amostra de lucite, e os espectros foram obtidos, à temperatura ambiente.

Do espectro mossbauer obtivemos informações importantes à cerca das interações hiperfinas do núcleo metálico com suas vizinhanças <27>.

O complexo macrocíclico de ferro (III) em estudo, é baixo spin sendo portanto paramagnético. O I.S., deslocamento isomérico e o Q.S., desdobramento quadrupolar, refletem diretamente propriedades relacionadas com o ligante.

O espectro Mossbauer do complexo macrocíclico de ferro Fig. (19) apresenta dublete simples com largura de linha fina (WID = 0,29). O deslocamento isomérico para o complexo apresenta valor que cai dentro da faixa de I.S. detectada para complexos dímeros de ferro (III) com sete coordenações e baixo spin <30> comparado com outros complexos ferro-macrocíclicos dímeros da literatura.

A forma da curva e a ausência de outros picos dentro da faixa investigada, mostraram que o ferro encontra-se em apenas um estado de oxidação, e a microcristalinidade apresentada comprova o alto grau de pureza da amostra.

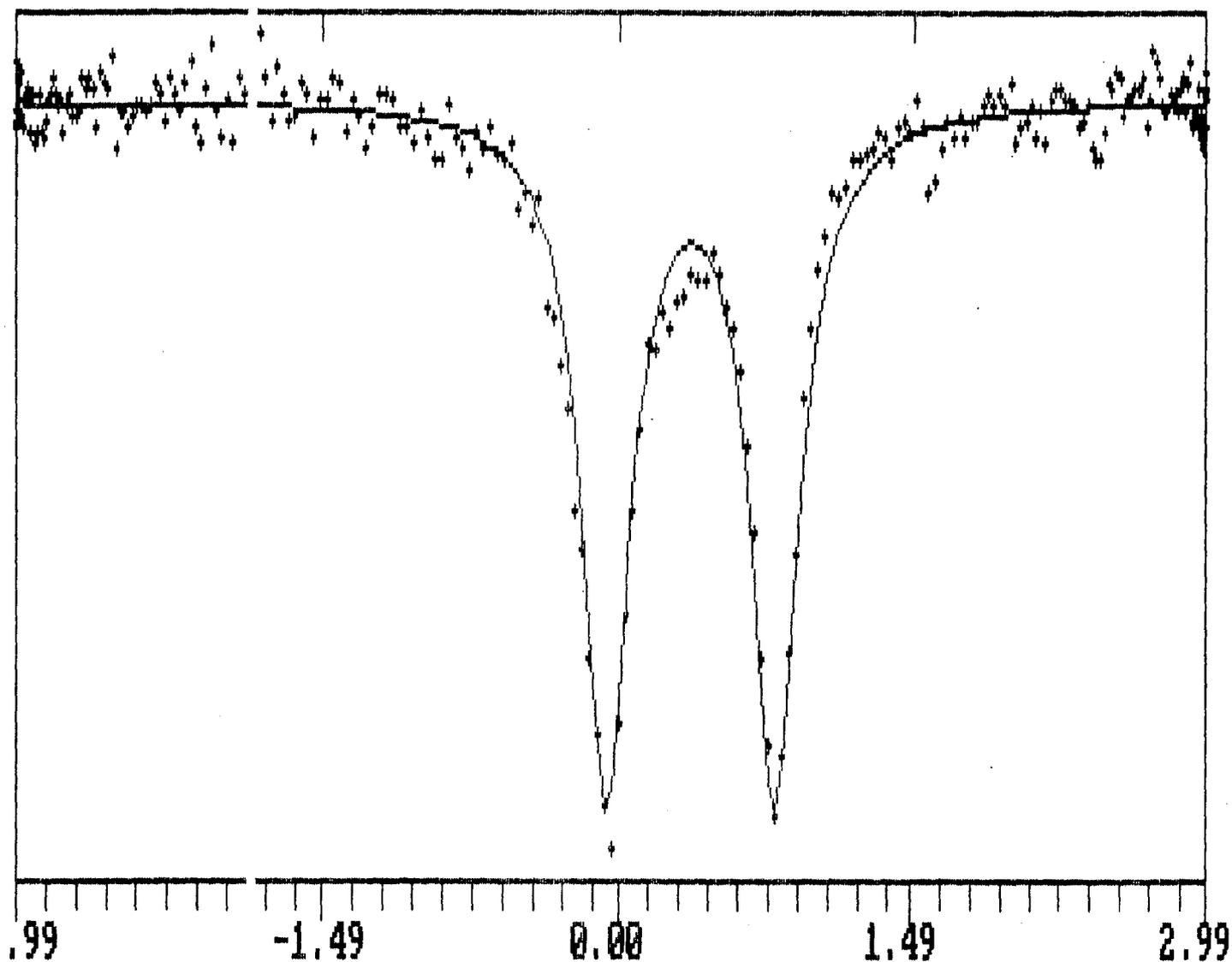


Fig. (19) - Espectro Mössbauer do complexo macrocíclico μ -oxo de ferro (III)

CAPITULO III

3. RESULTADOS E DISCUSSAO

3.1. DISSOCIAÇÃO DO DIMERO Fe^{III}_2B

Com a finalidade de determinar a constante de velocidade de dissociação do complexo macrocíclico $[Fe_2OB_2](ClO_4)_4 \cdot xH_2O$, no equilíbrio monômero-dímero e propor um mecanismo cinético, utilizamos de técnica espectroscópica em experimentos cinéticos.

O complexo dímero μ -oxo $[Fe_2OB_2](ClO_4)_4 \cdot xH_2O$ apresenta uma forte banda de absorção no espectro eletrônico em 366 nm ($\epsilon = 4,7 \times 10^3 M^{-1} cm^{-1}$). Esta banda é dependente de pH, sendo que em valores de pH ácido ocorre um desaparecimento desta banda, com o aparecimento de outra forte absorção em 217 nm ($\epsilon = 26000 M^{-1} cm^{-1}$), ao qual associamos à banda de transferência de carga dos ligantes axiais ferro (III) que ocorrem a altas energias.

Como a velocidade de formação do monômero é dependente do pH, determinamos desta forma os parâmetros cinéticos e o pKa da dissociação, monitorando o decréscimo da absorbância em 366 nm em função da variação do pH do meio.

A Fig. (20) mostra o espectro dependente do tempo para o complexo $[Fe_2B_2O](ClO_4)_4 \cdot xH_2O$, em pH= 4,50.

As medidas cinéticas foram obtidas dos espectros registrados a cada 20 minutos, com concentração constante do complexo em aproximadamente $5,0 \times 10^{-3}$, e $\mu=0,10$ (KCl) a 25°C.

Este procedimento foi realizado nos seguintes pHs : 2,50, 2,80, 3,20, 3,80, 4,00, 4,30, 4,40, 4,50 e foram obtidos gráficos semelhantes ao da Fig. (20).

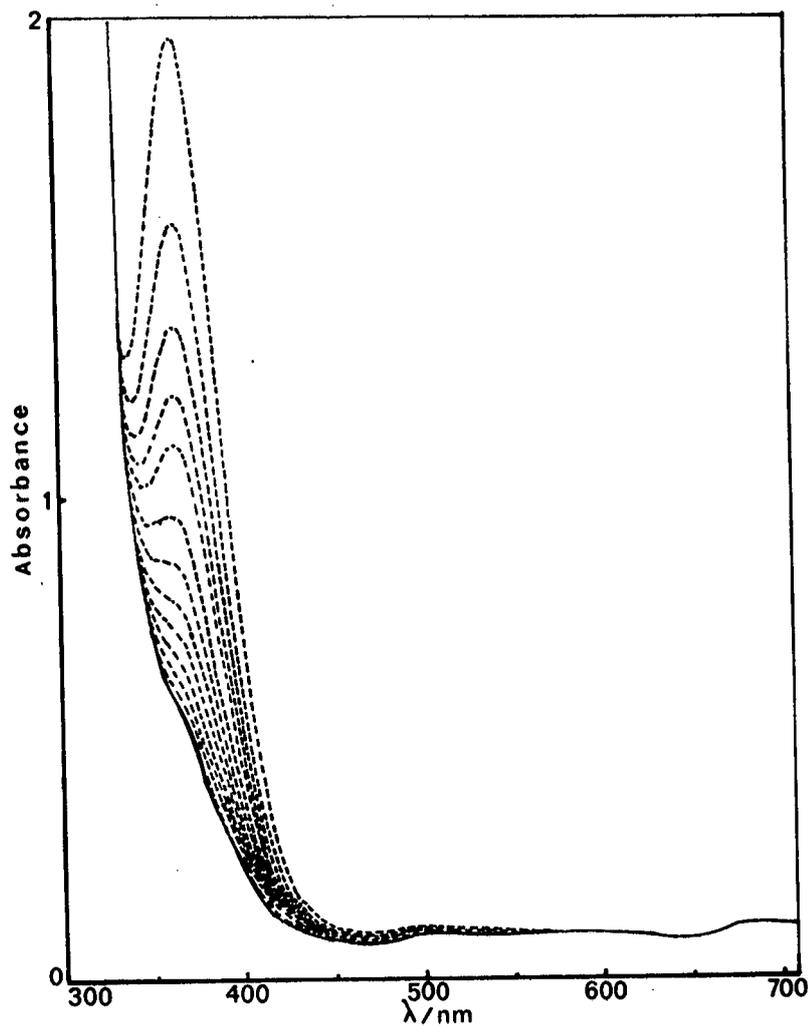


Fig. (20) - Mudança Espectral a 366 nm em função da concentração de H^+ , do complexo μ oxo de Fe^{III} faixa de pH 2,0-5,0, em solução tamponada de acetato/ac. acética 0,02 e a força iônica com $[\text{KCl}]=0,1\text{M}$ a 25°C .

Sugerindo que a dissociação seja de primeira ordem, veja introdução e portanto obedece a seguinte equação :

$$k_{obs} \times t = \ln (A_0 / A_t) \quad (14)$$

sendo :

k_{obs} é a constante de velocidade de dissociação observada

t é o tempo em segundos

A_0 é a absorvância no instante inicial

A_t é a absorvância num instante qualquer

Desta forma, a constante de velocidade de dissociação do dímero, foi determinada.

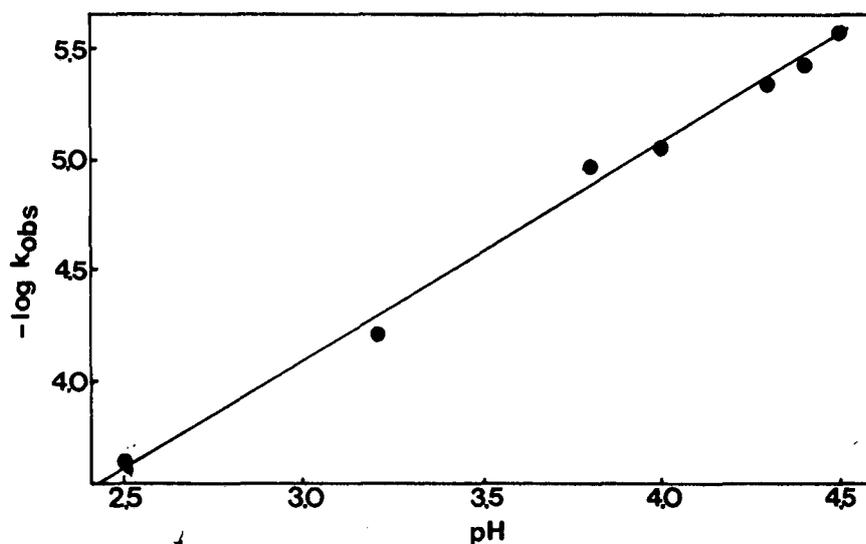
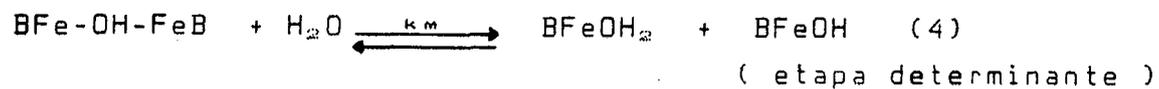
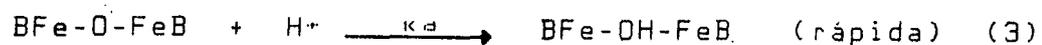


Fig. (21) - Gráfico de $-\log k_{obs} \times \text{pH}$, para determinar a faixa de pH, que obedece a equação de primeira ordem.

O gráfico da Fig. (21) para a formação do monômero Fe^{III}B apresenta na faixa de pH 2,0 a 5,0 uma linearidade, com um coeficiente angular de aproximadamente $0,97 \pm 0,01$ confirmando que a reação é de primeira ordem em relação a $[\text{H}^+]$.

Um mecanismo consistente com a expressão de velocidade observada consiste de um rápido pré-equilíbrio da associação do dímero com H^+ , seguido pela lenta decomposição $\llcorner \llcorner \llcorner$ e o seguinte mecanismo pode ser sugerido :



Os dados cinéticos para a formação do monômero $Fe^{III}B$ são apresentados na Tabela 3 .

TABELA 3
DADOS CINÉTICOS PARA A FORMAÇÃO DO MONOMERO $Fe^{III}B$

pH	$[H^+]^{-1}$	k_{obs}	k_{obs}^{-1}	$-\log k_{obs}$
2,50	220,24	$2,3497 \times 10^{-4}$	4255,8625	3,6290
2,80	439,44	$1,2777 \times 10^{-4}$	7826,5634	3,8936
3,20	1103,82	$0,6111 \times 10^{-4}$	16365,005	4,2139
3,80	4394,40	$1,059 \times 10^{-5}$	94428,706	4,9751
4,00	6964,66	$8,8386 \times 10^{-6}$	113140,09	5,0536
4,30	13896,3	$4,4591 \times 10^{-6}$	224260,50	5,3508
4,40	17494,4	$3,7127 \times 10^{-6}$	269345,76	5,4303
4,50	22024,2	$2,6197 \times 10^{-6}$	381723,09	5,5817

Considerando que: $[Fe]_T$, $[BFe-O-FeB]$, $[BFe-OH-FeB]$ representam a concentração do dímero total, a concentração do dímero μ -oxo e a concentração do dímero μ -hidroxo, respectivamente, e que a decomposição das espécies μ -hidroxo é a etapa determinante do processo, a constante de velocidade observada (k_{obs}) pode ser determinada:

$$\text{Velocidade} = - d [Fe]_T / dt = k_m [BFe-OH-FeB] \quad (15)$$

onde:

$$[Fe]_T = [BFe-OH-FeB] + [BFe-O-FeB] \quad (16)$$

$$K_d = [BFe-OH-FeB] / [BFe-O-FeB] [H^+]$$

então:

$$[BFe-O-FeB] = [BFe-OH-FeB] / K_d [H^+] \quad (17)$$

substituindo a equação (17) em (16) temos:

$$[Fe]_T = [BFe-OH-FeB] (1 + 1/K_d [H^+]) \quad (18)$$

substituindo a equação (18) em (15) temos:

$$\text{Veloc.} = - d[Fe]_T / dt = k_m [Fe]_T (1 + 1/K_d [H^+])^{-1} \quad (19)$$

Portanto:

$$k_{obs} = k_m (1 + 1/K_d [H^+])^{-1} = (1/k_m + 1/k_m K_d [H^+])^{-1}$$

de onde :

$$k_{obs}^{-1} = k_m^{-1} + (K_d k_m)^{-1} [H^+]^{-1} \quad (20)$$

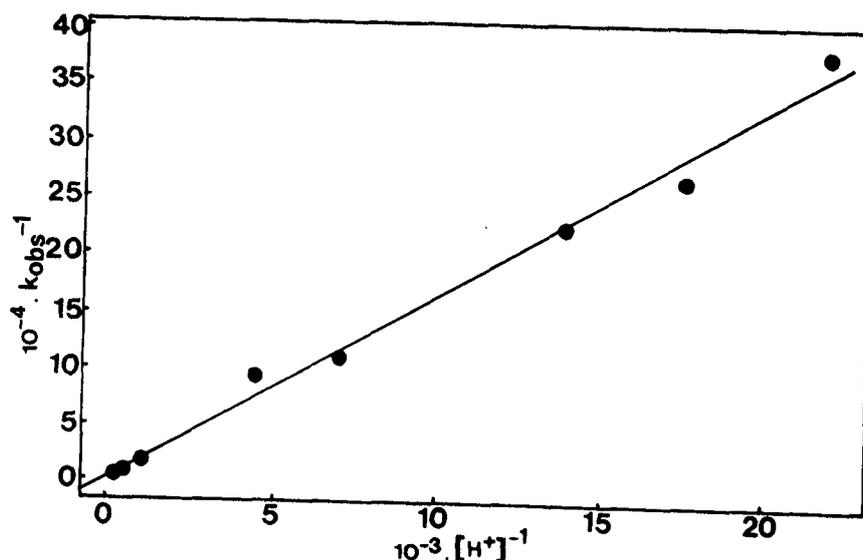


Fig. (22) - Gráfico de k_{obs}^{-1} vs $[H^+]^{-1}$ para formação do complexo aquo monômero (25°C, $\mu=0,10M$ KCl).

O gráfico k_{obs}^{-1} vs $[H^+]^{-1}$ mostrado na Fig. (22) a partir da equação (20), é linear, com um coeficiente angular $(k_m K_d)^{-1} = 16,43$ e um coeficiente linear de $k_m^{-1} = 2.250,15$ onde $k_m = 4,4 \times 10^{-4}$ (s^{-1}) para a formação do monômero $Fe^{III}B$ (25 °C , $\mu=0,10$ (KCl)), portanto $K_d = 138,32 M^{-1}$ e $K_f = 7,22 \times 10^{-3} M$.

Correspondendo a um valor de $pK_m = 2,14 \pm 0,01$ para o complexo $BFe-OH-FeB$ estudado, comparando nosso resultado com valores obtidos na literatura⁽⁴⁰⁾ para o complexo ferriporphyrin, tetra (4-N-methylpyridyl) porphineiron(III), $Fe^{III}P$ onde o pK_a observado foi de 5.9 e com o complexo tetra(p-sulfophenyl) porphineiron (III), $Fe^{III}TPPS$ de pK_a igual a 8.5. Sendo estes valores de pK_a s muito diferentes, existindo portanto dependência do tipo de ligante macrocíclico. O complexo macrocíclico utilizado por nós é neutro, e os ligantes porfirínicos aniônicos e básicos.

Concluimos, portanto que existe uma influência

sinérgica muito grande entre o tipo de ligante na força da ligação metal-ligante macrocíclico e o dímero, sendo que para Fe^{III} a ordem de força de ligação entre o metal e o ligante macrocíclico é:

TPPS>Porfirina>B.

3.2 ELETROQUÍMICA DAS ESPÉCIES MONOMERO - DÍMERO

O comportamento eletroquímico do complexo de ferro (III) foi determinado usando a técnica do voltametria cíclica à vários pHs como mostrado na Fig. (23) .

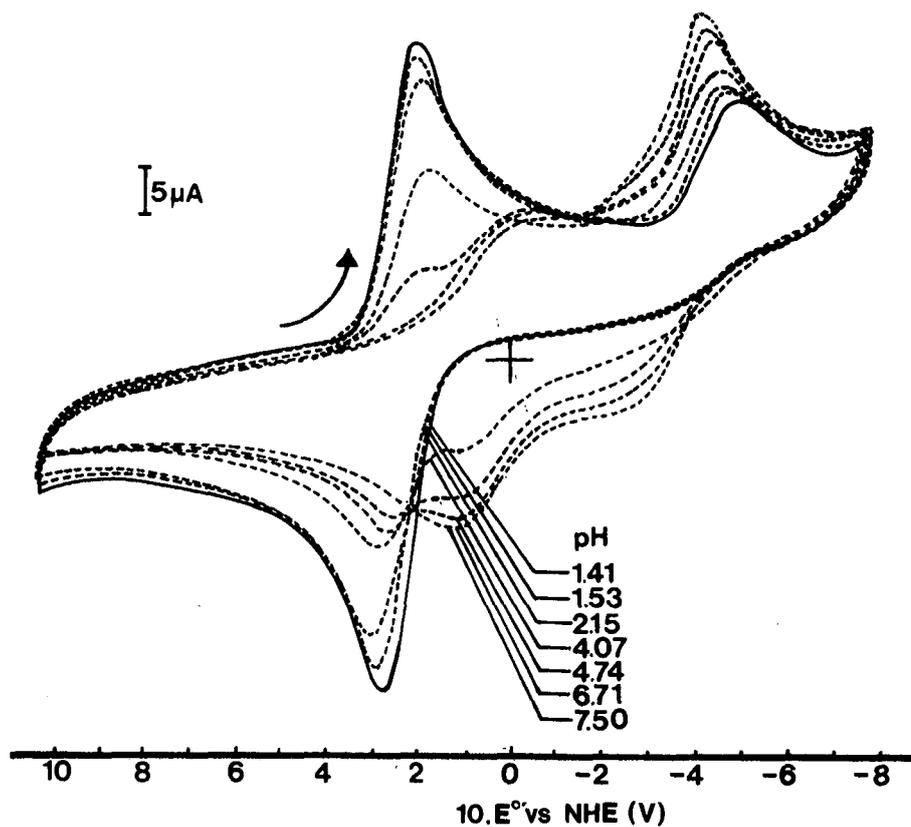


Fig. (23) - A dependência de pH do potencial de pico catódico para as espécies dímera e monômera dissociadas.

Acima de pH 4,00, duas ondas foram observadas, indicando que duas espécies estão presentes.

Existe uma onda irreversível com um potencial de aproximadamente $E_{1/2} = -0,35 \text{ V vs NHE}$, que esta associada com a redução do complexo dimérico [BFe-O-FeB].

A outra onda foi observada num potencial de aproximadamente $E_{1/2} = 0,10 \text{ V vs NHE}$ indicando a formação do complexo hidroxido $\langle \text{Fe}(\text{OH})_2 \rangle$.

Abaixo de pH 4,00 existe um sistemático aumento na corrente de pico a um potencial correspondente a $E_{1/2} = 0,25$ V vs NHE consistindo a uma onda reversível, que acreditamos estar associada com a redução do aquo-complexo $[BFeOH_2]^{2+}$.

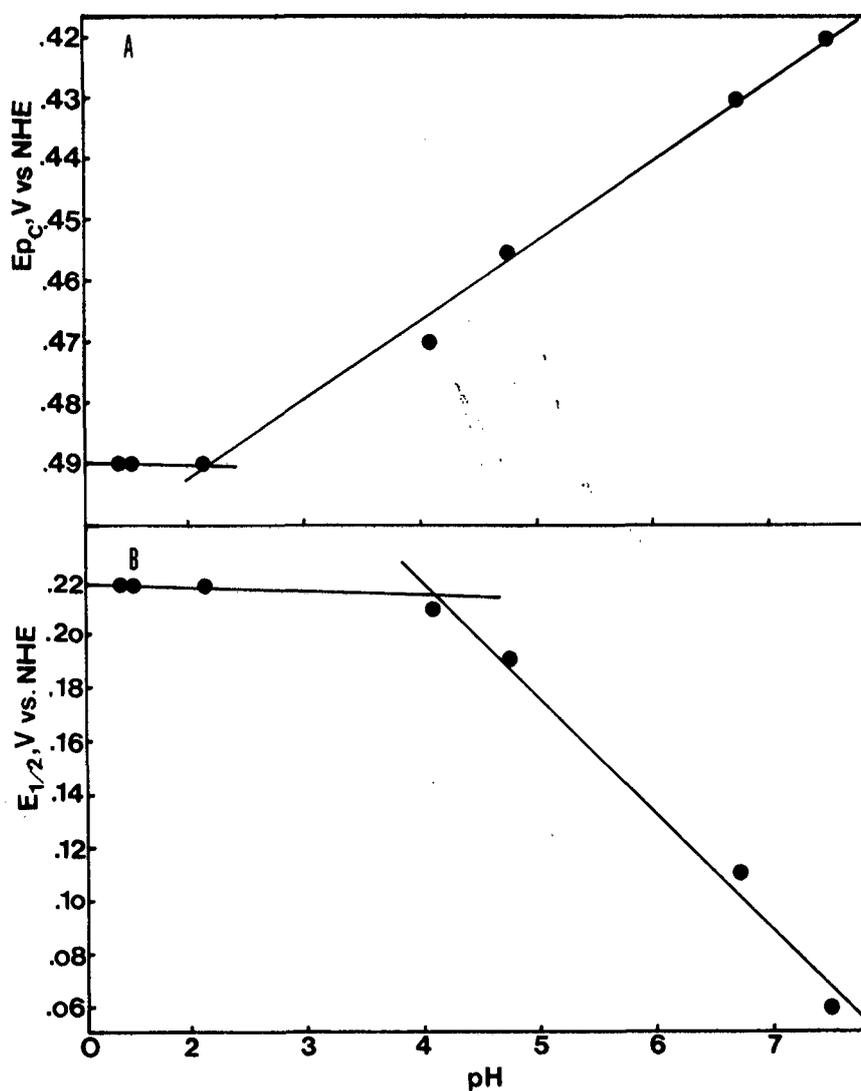


Fig. (24) - A dependência de pH para o potencial do pico catódico, na dissociação das espécies dímera (A) e monômera (B).

O gráfico do potencial de pico catódico vs pH mostrado na Fig.(24), nos dá $pK_a = 2,1 \pm 0,1$ obtido do intercepto para

a dissociação do dímero μ -hidroxo, confirmando o valor obtido espectrofotometricamente. O gráfico de $E_{1/2}$ vs pH nos dá o valor do $pK_a = 4.2 \pm 0.1$ para o complexo aquo-monômero com $K_m = 6.30 \times 10^{-5} M^{-1}$, este valor está de acordo com o valor de $pK_a = 4.1 \pm 0.1$ obtido para o complexo macrocíclico $[Fe^{III}(mac)(Nmim)(H_2O)]^{3+}$, onde (mac) é meso-5,5,7,12,12,14-hexamethyl-1,4,8,11 tetraazacyclotetra-deca-1,4,8,11-tetraene⁽⁴²⁾.

3.3 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO COMPLEXO MACROCÍCLICO DE Fe^{III}

A determinação do coeficiente de difusão do complexo macrocíclico de Fe^{III} dímero foi feita para transferência de um elétron a partir do traçado da curva corrente-potencial ($i-E$) do complexo em estudo, a várias velocidades de varredura, sendo que a baixas velocidades de varredura, as separações dos picos (E_{pc}) e (E_{pa}), foram entre 58 e 60 mv, indicando uma reação reversível.

O gráfico i_p versus a raiz quadrada da velocidade de varredura, ($v^{1/2}$) deu uma reta com coeficiente, corresponde ao valor de $i_p/v^{1/2}$.

Finalmente aplicando equação de Randles-Sevcik, determinamos o coeficiente de difusão

$$i_p = 2,69 \times 10^{-5} \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (12)$$

sendo que as curvas corrente - potencial ($i-E$) foram feitas nas seguintes condições: velocidades de 50, 100, 200, 300, 400, 500 mv/s, sensibilidade do aparelho 0,02 mA/V, intensidade 100 mv/cm onde obtivemos o valor de i_p para cada varredura conforme Tab.4. que permite construir o gráfico $i_p \times v^{1/2}$ Fig (25).

TABELA 4
DADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DO Fe^{2+}

V (mv/s)	i_p	$v^{1/2} (v/s)^{1/2}$
50	$2,80 \times 10^{-6}$	0,2236
100	$5,20 \times 10^{-6}$	0,3162
200	$8,40 \times 10^{-6}$	0,4472
300	$10,60 \times 10^{-6}$	0,5477
400	$12,60 \times 10^{-6}$	0,6325
500	$14,00 \times 10^{-6}$	0,7071

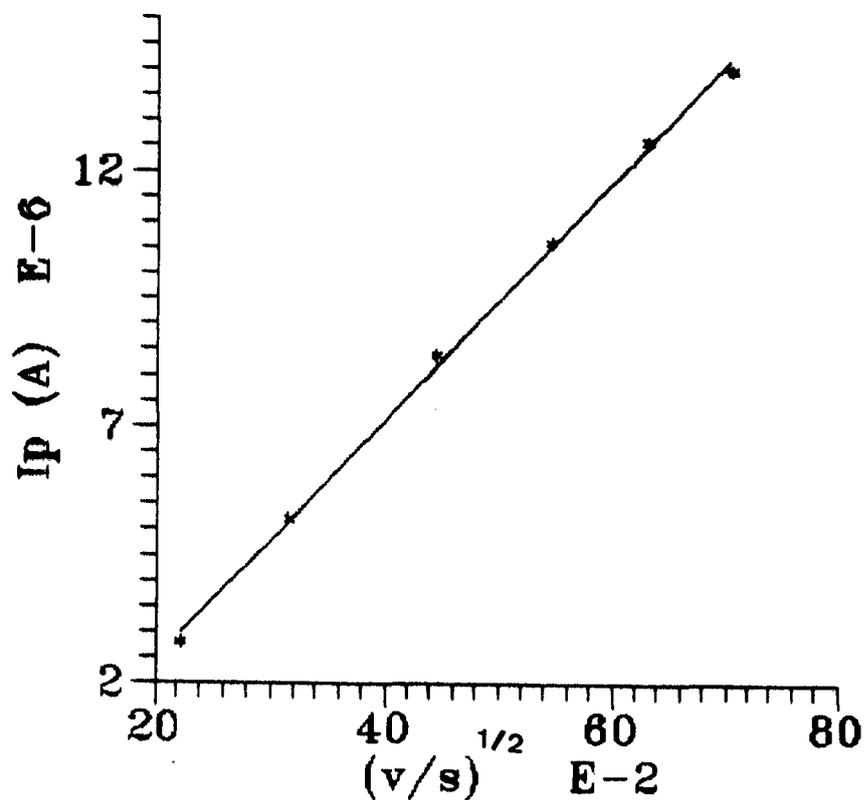


Fig. (25) - Gráfico corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade

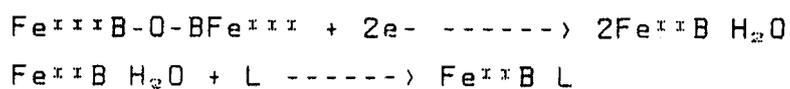
O coeficiente angular do gráfico corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade, corresponde a razão $i_p / v^{1/2} = 2,325 \times 10^{-5}$.

O coeficiente de difusão determinado de acordo com a equação de Randles-Sevcik para um processo monoelétrico na concentração de $5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ área do eletrodo $0,061 \text{ cm}^2$ foi de $8,0305 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, comparável aos valores dos

coeficientes de difusão obtidos na literatura para complexos dímeros⁽⁴⁴⁾.

3.4 TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA PARA COMPLEXOS MONOMEROS DE Fe^{II} COM LIGANTES N-HETEROCICLICOS.

Nos voltamogramas cíclicos resultantes da titulação do complexo de ferro II monômero com ligantes N-heterocíclicos, obtidos "in situ" a partir do complexo dímero de ferro III com amalgama de zinco, conforme Esquema abaixo:



Variando o pH ou a concentração do ligante " L " observamos o deslocamento sistemático dos picos anódicos e catódicos, conforme mostra Tabelas 5-11 e Figuras 25 - 31.

TABELA 5

TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO (HClO_4) COM Bipy

$V_1 = 10\text{ml}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Bipy}] = 0,40 \text{ M}$
 Fator Correção = +0,204

pH	[L]	$E_{p,c}$	$E_{p,a}$	$E_{1/2}$	δE	I_c	I_a	I_c / I_a
1,25	$5,00 \times 10^{-3}$	0,174	0,234	0,204	60	7,30	7,50	0,97
1,34	$4,81 \times 10^{-3}$	0,169	0,248	0,209	79	6,70	6,80	0,97
1,40	$4,72 \times 10^{-3}$	0,169	0,254	0,212	85	6,30	6,40	0,98
1,50	$4,63 \times 10^{-3}$	0,164	0,264	0,214	100	5,90	6,00	0,98
1,60	$4,55 \times 10^{-3}$	0,164	0,269	0,217	105	5,50	5,50	1,00
1,77	$4,46 \times 10^{-3}$	0,154	0,284	0,219	130	4,90	4,60	1,07
1,97	$4,39 \times 10^{-3}$	0,159	0,284	0,222	125	4,70	4,70	1,00
2,28	$4,31 \times 10^{-3}$	0,164	0,284	0,224	120	4,60	4,60	1,00
2,90	$4,24 \times 10^{-3}$	0,164	0,289	0,227	125	4,40	4,50	0,98
3,40	$4,20 \times 10^{-3}$	0,164	0,286	0,225	122	4,30	4,40	0,98
3,70	$4,16 \times 10^{-3}$	0,154	0,284	0,219	130	4,10	4,10	1,00

TABELA 6
TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO ($HClO_4$) COM
ISONIC

$V_i = 10ml$ $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-3} M$ $[ISONIC] = 1 M$
Fator de Correção = 0,204

pH	[L]	E_{p_c}	E_{p_m}	δE_p	$E_{1/2}$	I_c	I_m	I_c/I_m
1,70	-	0,174	0,284	110	0,229	6,10	6,00	1,02
2,00	0,194	0,184	0,279	95	0,231	6,10	5,80	1,05
2,75	0,192	0,180	0,284	94	0,232	5,90	5,60	1,05
3,30	0,190	0,174	0,279	105	0,226	5,70	5,50	1,04
3,50	0,182	0,169	0,274	105	0,222	5,50	5,40	1,02
3,80	0,185	0,164	0,274	110	0,219	5,30	5,20	1,02
4,00	0,182	0,154	0,269	115	0,212	5,20	5,00	1,04
4,13	0,177	0,154	0,264	110	0,209	4,90	4,80	1,02
4,20	0,174	0,134	0,264	130	0,199	4,80	4,70	1,02
4,30	0,169	0,139	0,259	120	0,199	4,60	4,60	1,00
4,40	0,167	0,134	0,254	120	0,194	4,30	4,30	0,96

TABELA 7
TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO ($HClO_4$) COM Tbpv

$V_i = 10ml$ $[Fe^{2+}] = 5,00 \times 10^{-3} M$
Fator de correção = 0,204

pH	E_{p_c}	E_{p_m}	$E_{1/2}$	δE_p	I_c	I_m	I_c/I_m
1,45	0,164	0,239	0,202	75	5,10	4,90	1,04
1,69	0,164	0,234	0,199	70	5,50	5,20	1,06
2,70	0,164	0,244	0,204	80	5,30	5,00	1,06
4,80	0,084	0,194	0,139	110	4,20	4,60	0,91
5,47	0,034	0,184	0,109	150	3,20	4,00	0,80
5,74	-0,046	0,214	0,084	260	2,30	3,10	0,74

TABELA 8

TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO (HClO_4) COM Im $V_1 = 10\text{ml}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Im}] = 2,0 \text{ M}$

Fator de correção = 0,204

pH	$E_{p,c}$	$E_{p,a}$	$E_{1/2}$	δE_p	$I_{p,c}$	$I_{p,a}$	$I_{p,c} / I_{p,a}$
1,54	0,194	0,264	0,229	70	4,70	5,00	0,94
2,20	0,189	0,273	0,231	84	4,40	4,60	0,96
2,89	0,189	0,273	0,231	84	4,40	4,60	0,96
3,33	0,189	0,277	0,233	88	4,55	4,55	1,00
3,82	0,174	0,264	0,219	90	4,20	4,40	0,95
4,30	0,151	0,253	0,202	102	3,50	3,80	0,92
4,93	0,095	0,212	0,154	117	3,30	3,60	0,92
5,19	0,108	0,194	0,151	86	3,30	3,70	0,89
5,60	0,082	0,017	0,128	92	3,20	3,80	0,84
6,00	0,034	0,174	0,080	140	3,10	3,50	0,89
6,47	0,004	0,154	0,079	150	2,80	3,70	0,76
6,95	-0,026	0,128	0,051	154	3,10	3,30	0,94
7,19	-0,056	0,114	0,029	170	3,10	3,20	0,97
7,54	-0,074	0,104	0,014	184	3,10	3,20	0,94

TABELA 9

TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO (HClO_4) COM Py $V_1 = 10\text{ml}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$

Fator de correção = 0,204

pH	$E_{p,c}$	$E_{p,a}$	δE_p	$E_{1/2}$	I_c	I_a	I_c / I_a
1,80	0,184	0,274	90	0,229	7,60	7,80	0,97
2,50	0,184	0,269	85	0,227	7,60	7,80	0,97
3,50	0,174	0,264	90	0,219	7,30	7,60	0,96
4,00	0,164	0,254	90	0,209	6,90	7,40	0,93
4,50	0,129	0,242	113	0,186	6,20	7,10	0,87
5,00	0,104	0,224	120	0,164	6,00	6,70	0,98
5,64	0,074	0,194	120	0,134	5,70	6,70	0,85
6,00	0,044	0,184	140	0,114	5,30	6,30	0,84
6,20	0,034	0,174	140	0,104	5,20	6,20	0,84
6,40	0,034	0,154	120	0,094	4,80	6,00	0,80

TABELA 10

TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO (HClO_4) COM Fen $V_1 = 10\text{ml}$ $[\text{Fe}^{2+}] = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Fen}] = 1 \text{ M}$

Fator de correção = 0,204

pH	[L]	$E_{p,c}$	$E_{p,a}$	$E_{1/2}$	δE_p	I_c	I_a	I_c / I_a
1,82	$5,00 \times 10^{-3}$	0,194	0,274	0,234	80	5,90	5,60	1,05
2,80	$4,85 \times 10^{-3}$	0,179	0,294	0,236	115	4,90	4,50	1,09
4,00	$4,83 \times 10^{-3}$	0,159	0,274	0,217	115	4,70	4,50	1,04
4,30	$4,81 \times 10^{-3}$	0,159	0,264	0,212	105	4,60	4,50	1,04
4,85	$4,78 \times 10^{-3}$	0,134	0,234	0,184	100	4,40	4,30	1,02
5,20	$4,76 \times 10^{-3}$	0,114	0,224	0,169	110	4,10	4,30	0,95
5,68	$4,73 \times 10^{-3}$	0,074	0,204	0,139	130	3,60	4,10	0,88
6,00	$4,67 \times 10^{-3}$	0,044	0,189	0,117	145	3,20	3,80	0,84

TABELA 11

TITULAÇÃO VOLTAMÉTRICA DO Fe^{2+} ACIDIFICADO ($HClO_4$) COM 4,4'
Bipy

$V_i = 10ml$ $[Fe^{2+}] = 5,00 \times 10^{-3} M$ $[4,4'] = 1M$
Fator de correção = 0,204

pH	[L]	$E_{p,c}$	$E_{p,a}$	δE_p	$E_{1/2}$	I_c	I_a	I_c/I_a
1,54	-	0,174	0,274	100	0,224	5,6	5,4	1,04
2,30	0,197	0,171	0,284	113	0,228	5,4	5,3	1,02
3,35	0,195	0,164	0,284	120	0,229	4,8	4,3	1,12
4,20	0,193	0,124	0,270	146	0,197	4,1	4,0	1,03
4,40	0,190	0,114	0,274	160	0,194	3,7	3,7	1,00
4,60	0,189	0,094	0,274	180	0,184	3,4	3,3	1,03
4,80	0,182	0,074	0,274	200	0,174	2,9	3,0	0,97
4,90	0,179	0,044	0,274	230	0,159	2,6	2,7	0,96
5,00	0,175	0,034	0,275	241	0,154	2,2	2,1	1,04
5,03	0,172	0,024	0,024	250	0,149	2,0	2,6	0,77

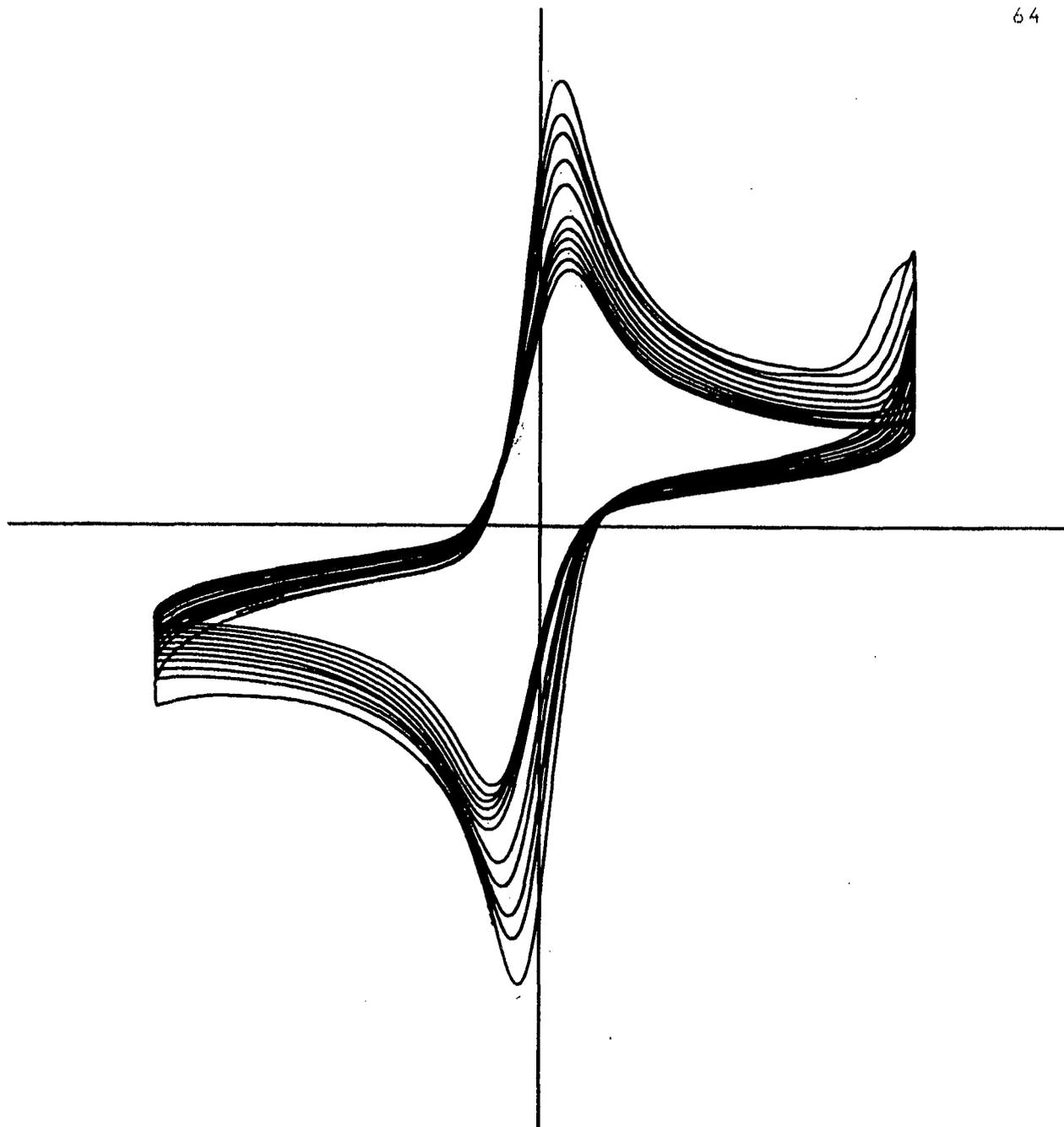


Fig. (26) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com bipy.

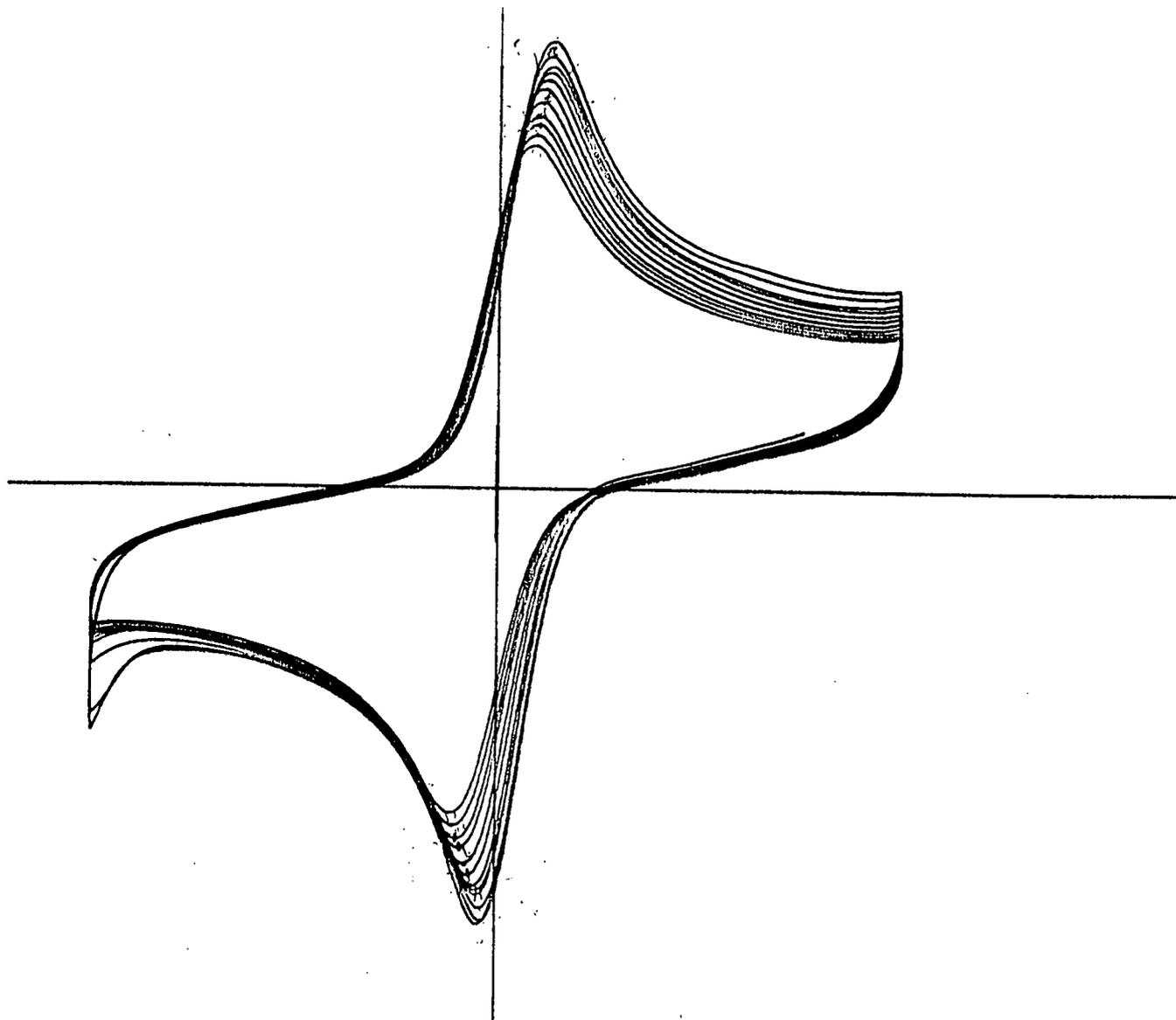


Fig. (27) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com isonic.

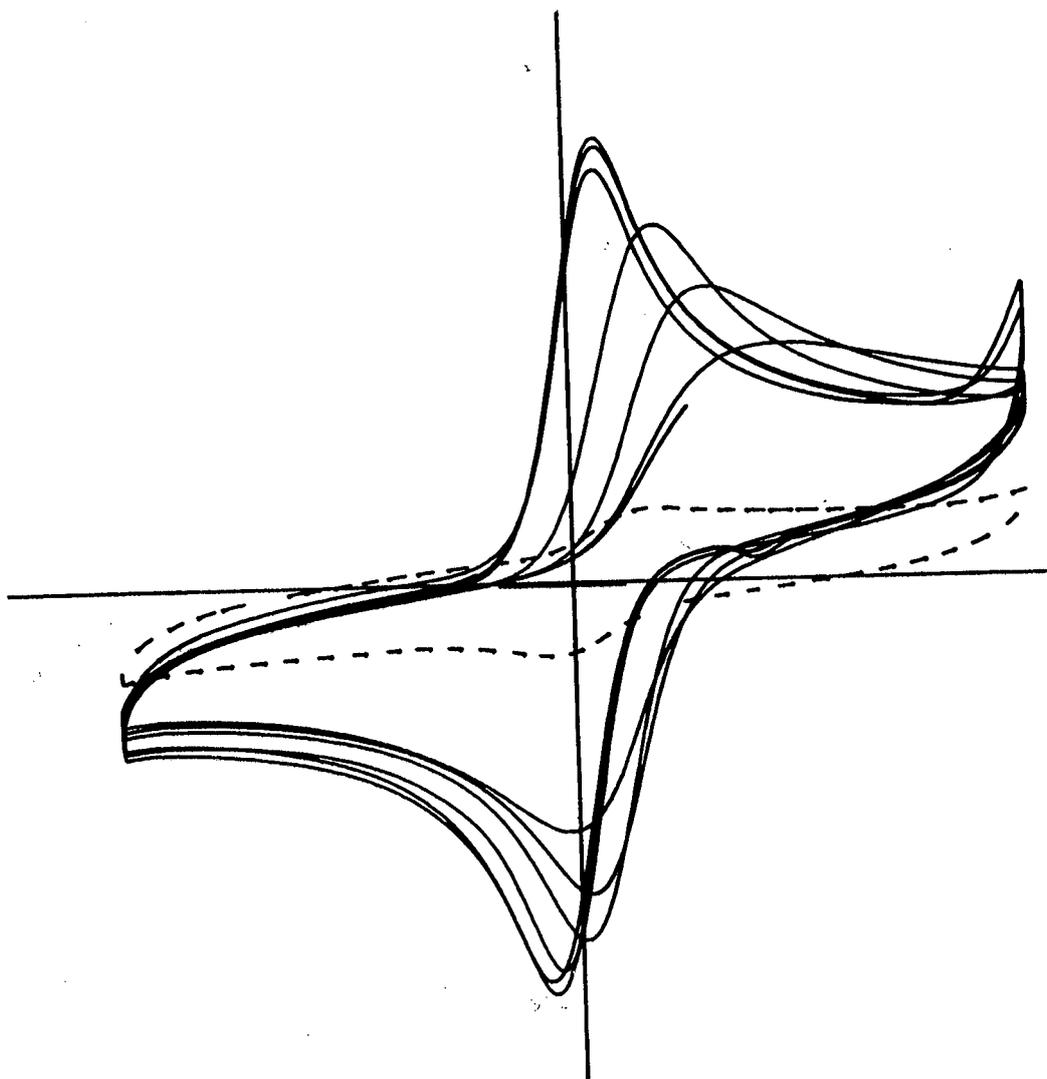


Fig. (28) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Tbpv.

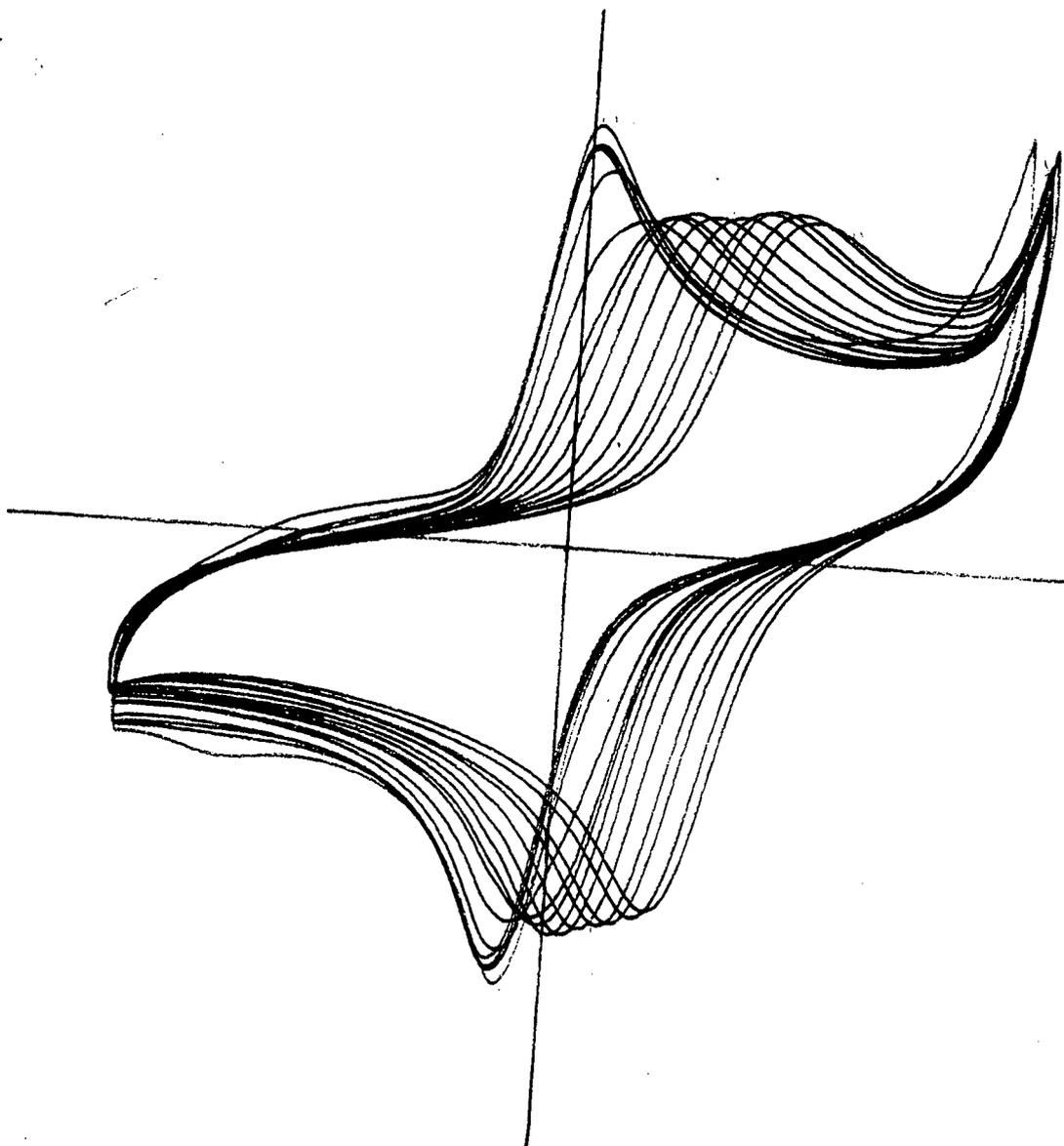


Fig. (29) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Im.

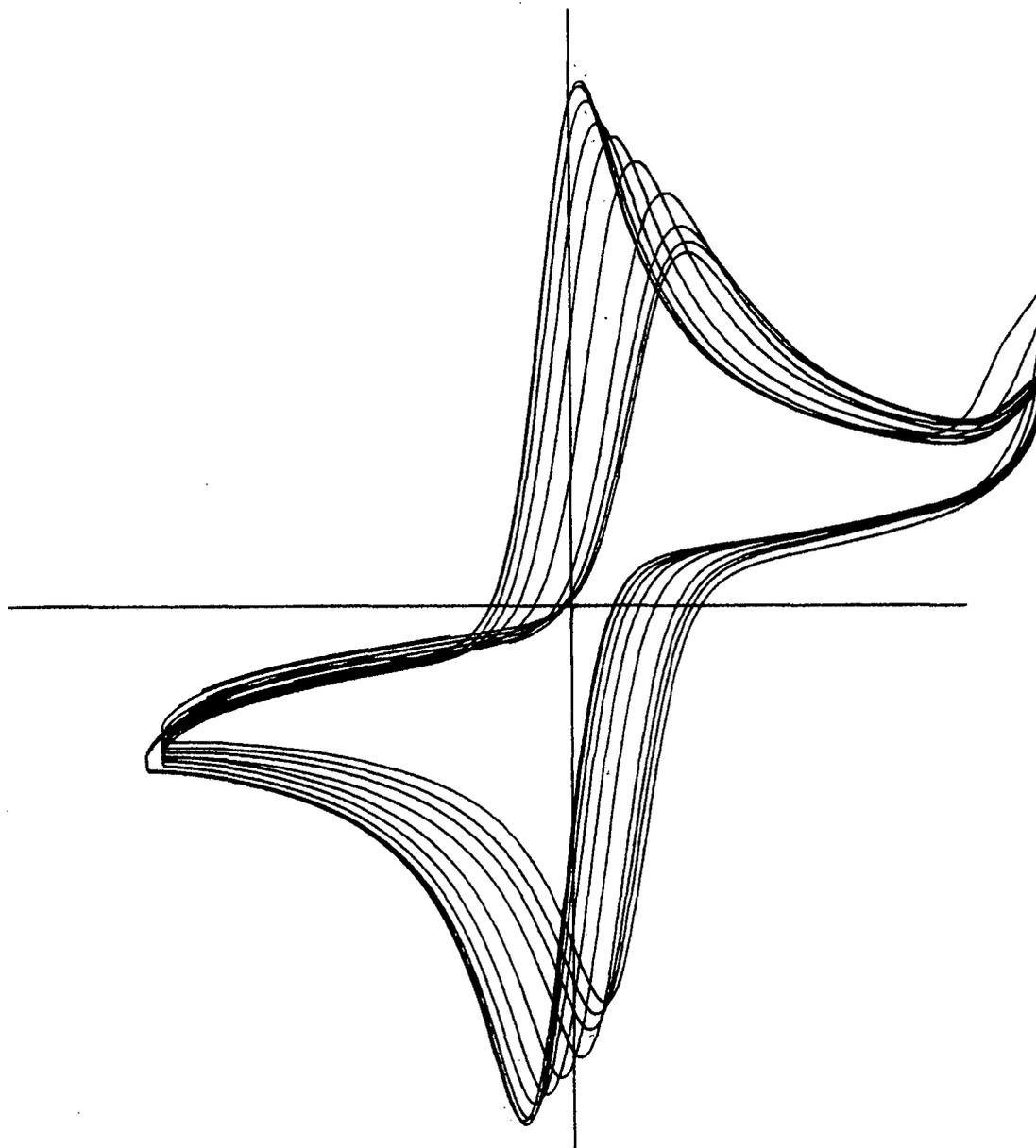


Fig. (30) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Py pura.

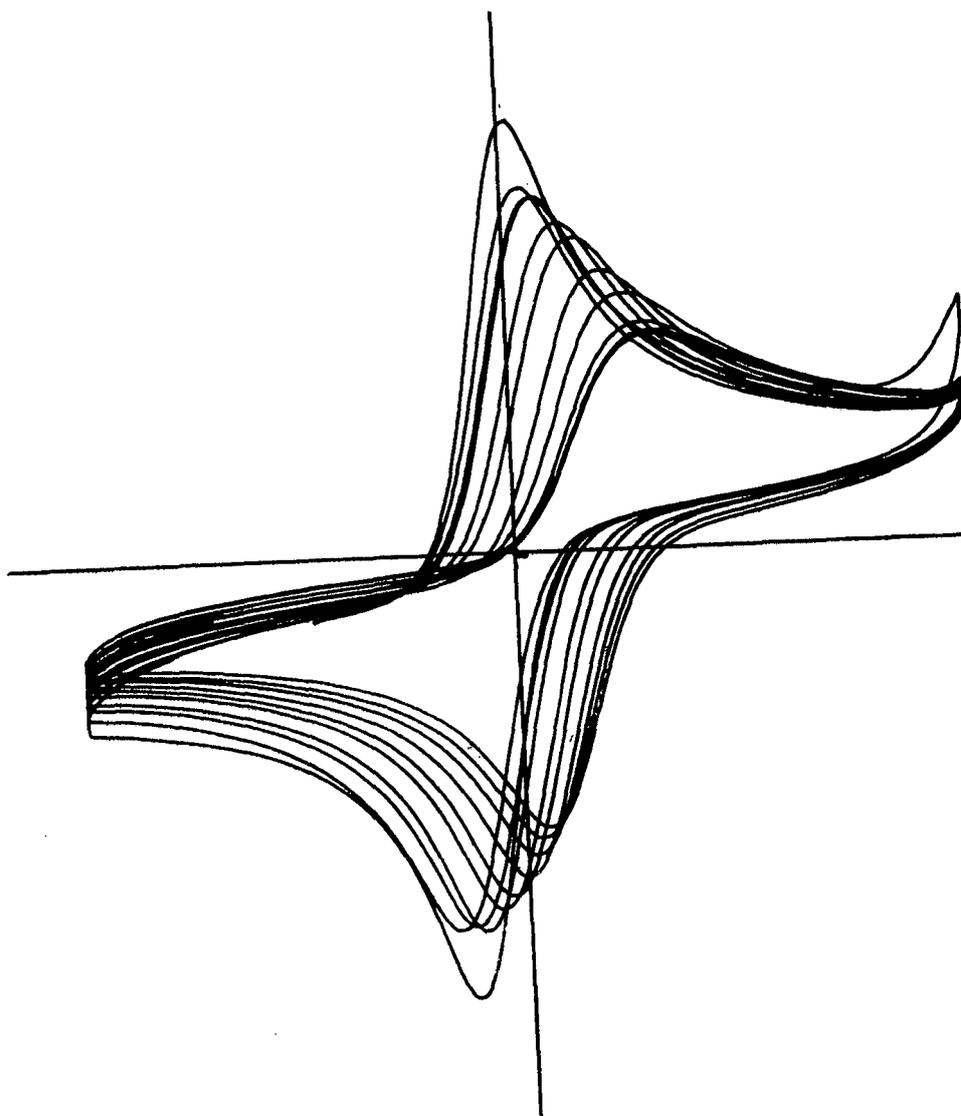


Fig. (31) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado, titulado com Fen.

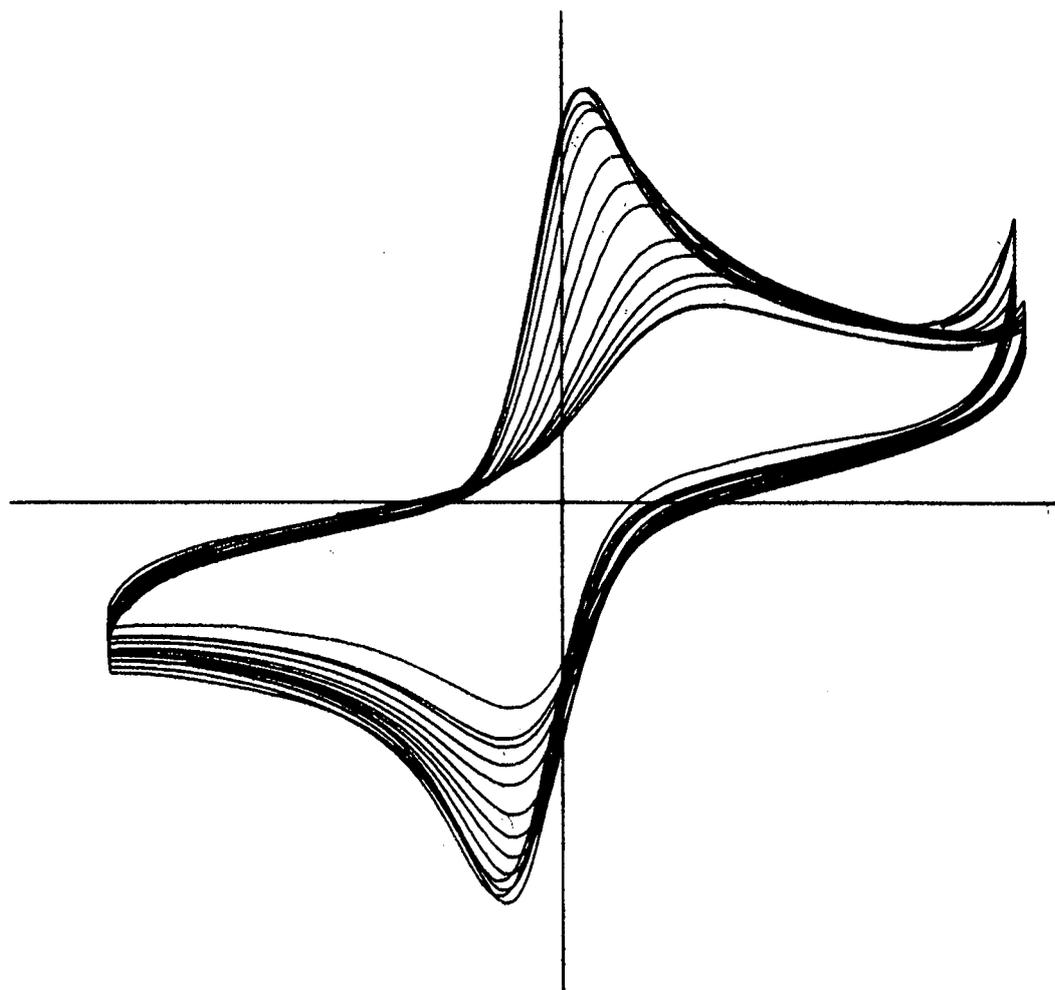


Fig. (32) - Voltamograma cíclico do complexo macrocíclico de Fe (II) acidificado titulado com 4,4' bipy.

Os gráficos de $E_{p.c.}$ vs pH, apresentados nas Figuras, 33 - 39, expressam a variação do potencial com o pH, sendo que o valor da inclinação da reta obtida se aproxima do valor da inclinação da equação de Nernst (0,059 volts / pH) indicando um processo monoeletrônica.

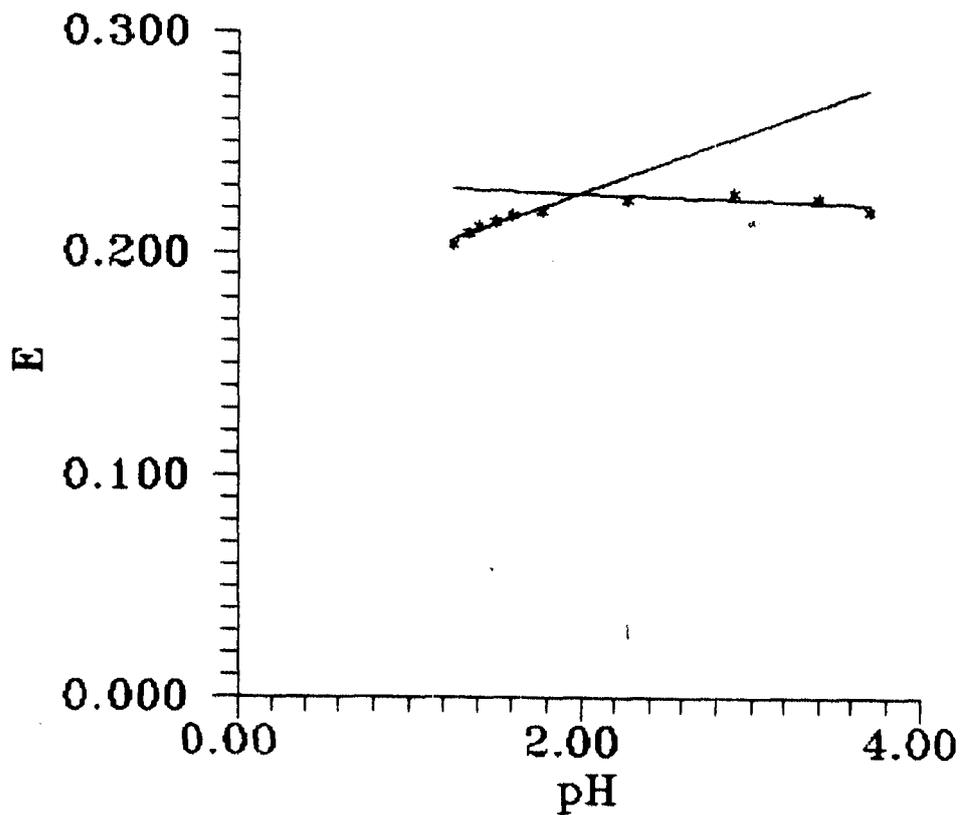


Fig. (33) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{3+} titulado com 2,2' bipy.

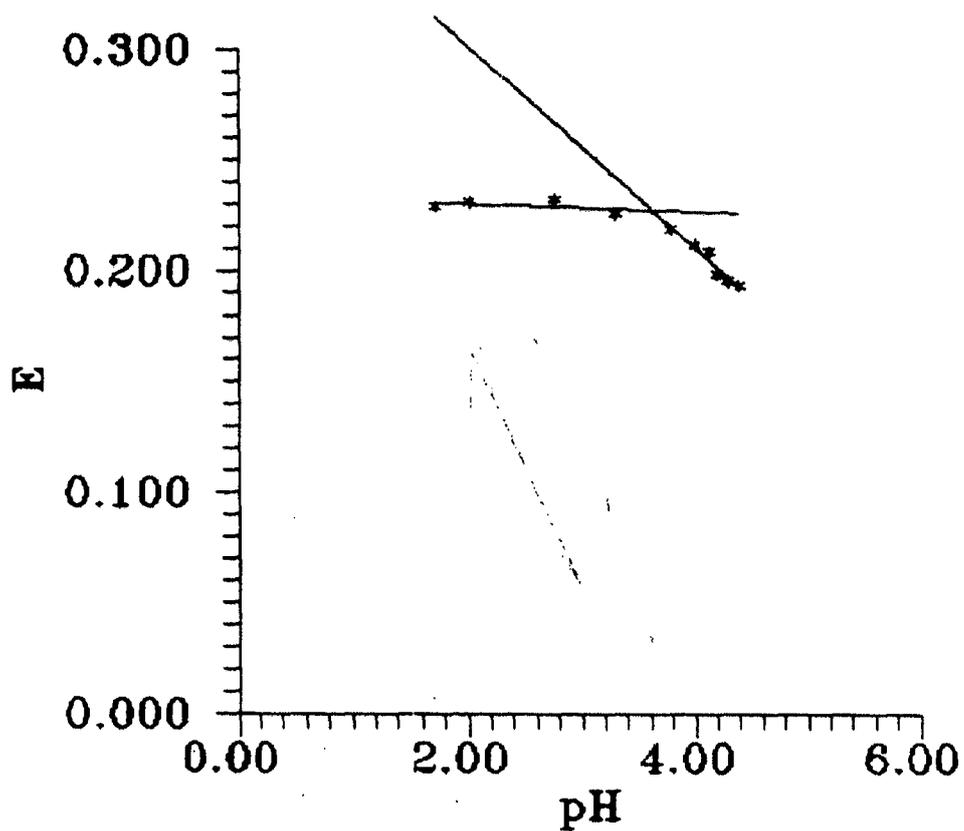


Fig. (34) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo de Fe^{3+} titulado com isonic

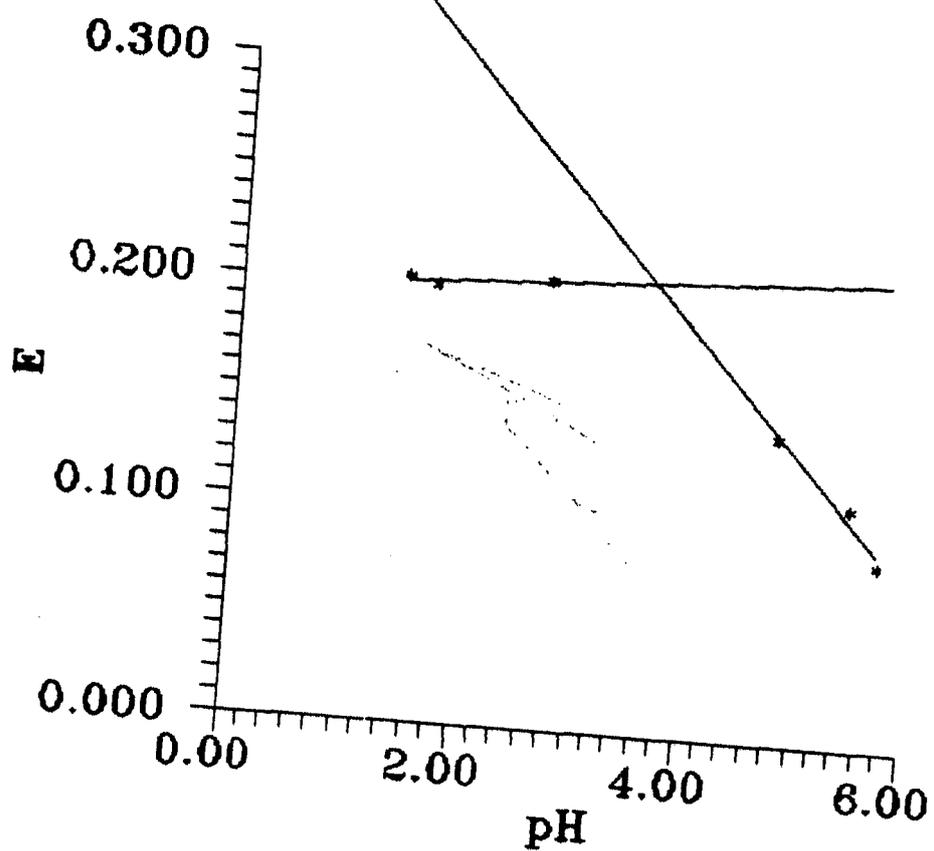


Fig. (35) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH , para o complexo de Fe^{3+} titulado com tppy.

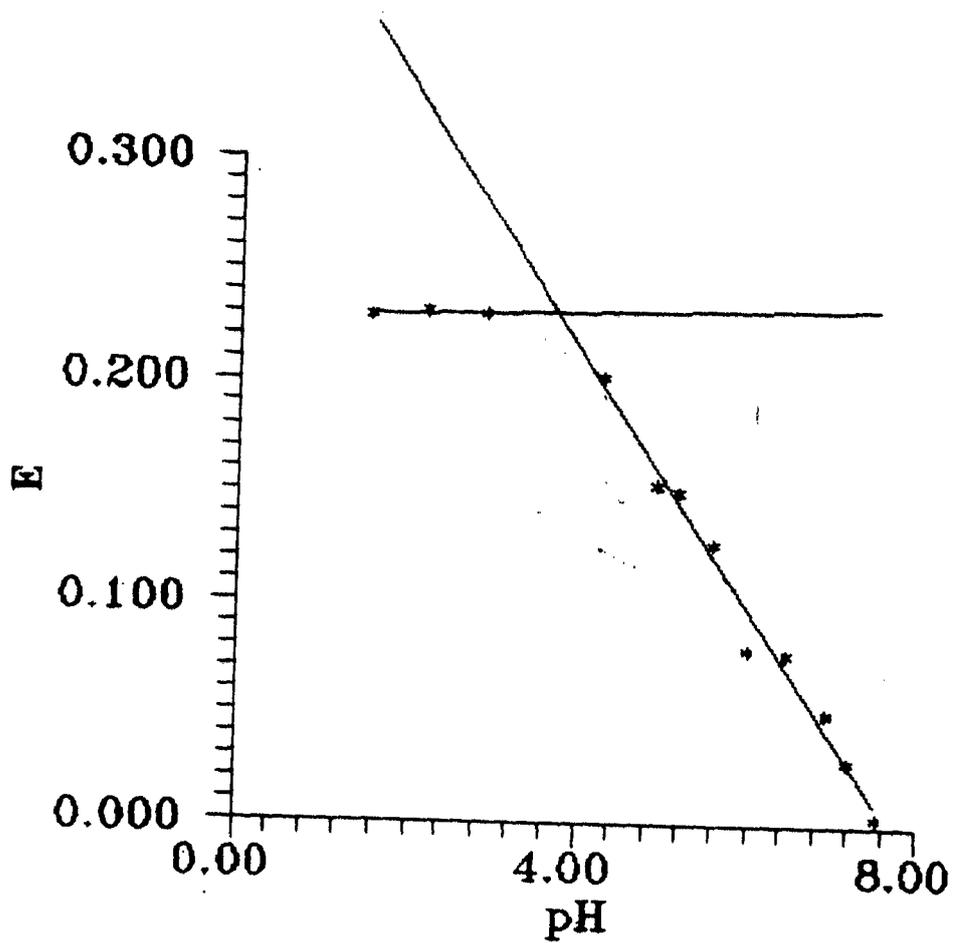


Fig. (36) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo Fe^{II} titulado com Im.

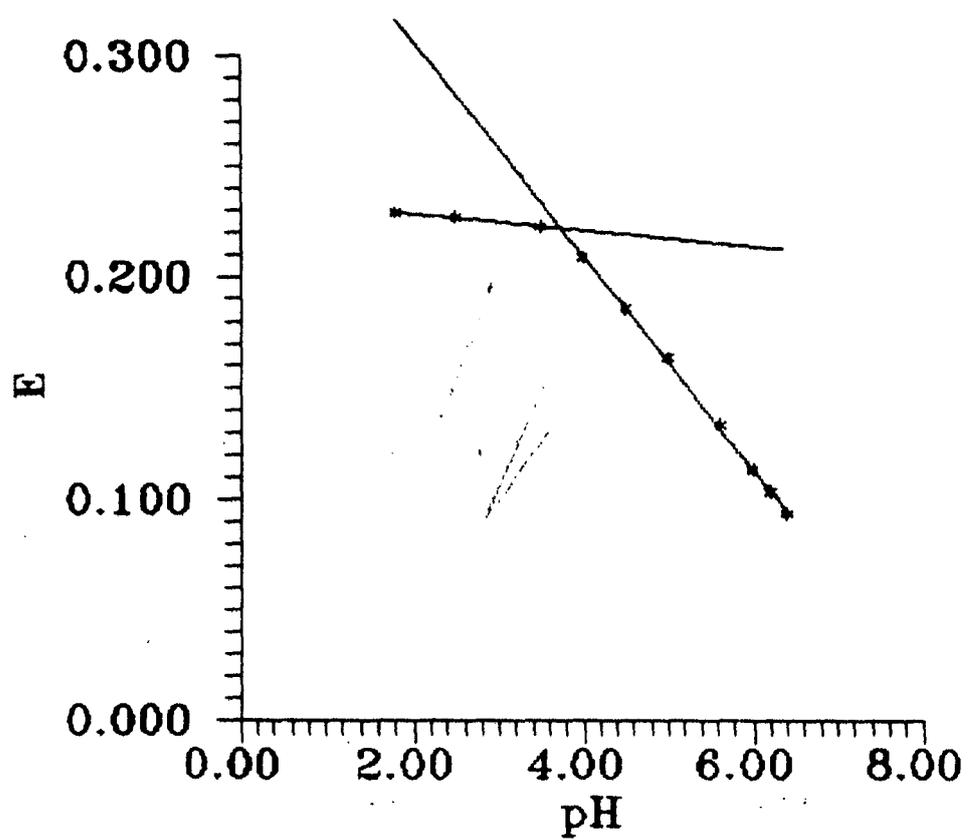


Fig. (37) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo Fe^{II} titulado com py pura.

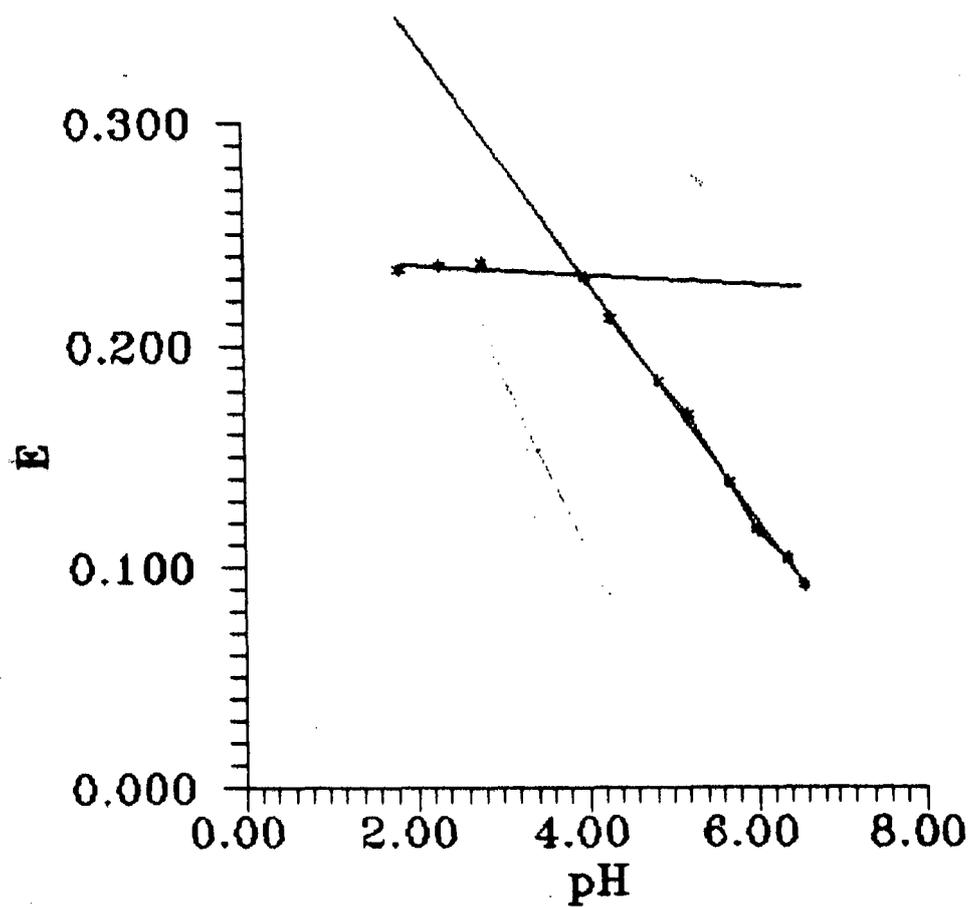


Fig. (38) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo Fe^{II} titulado com Fen.

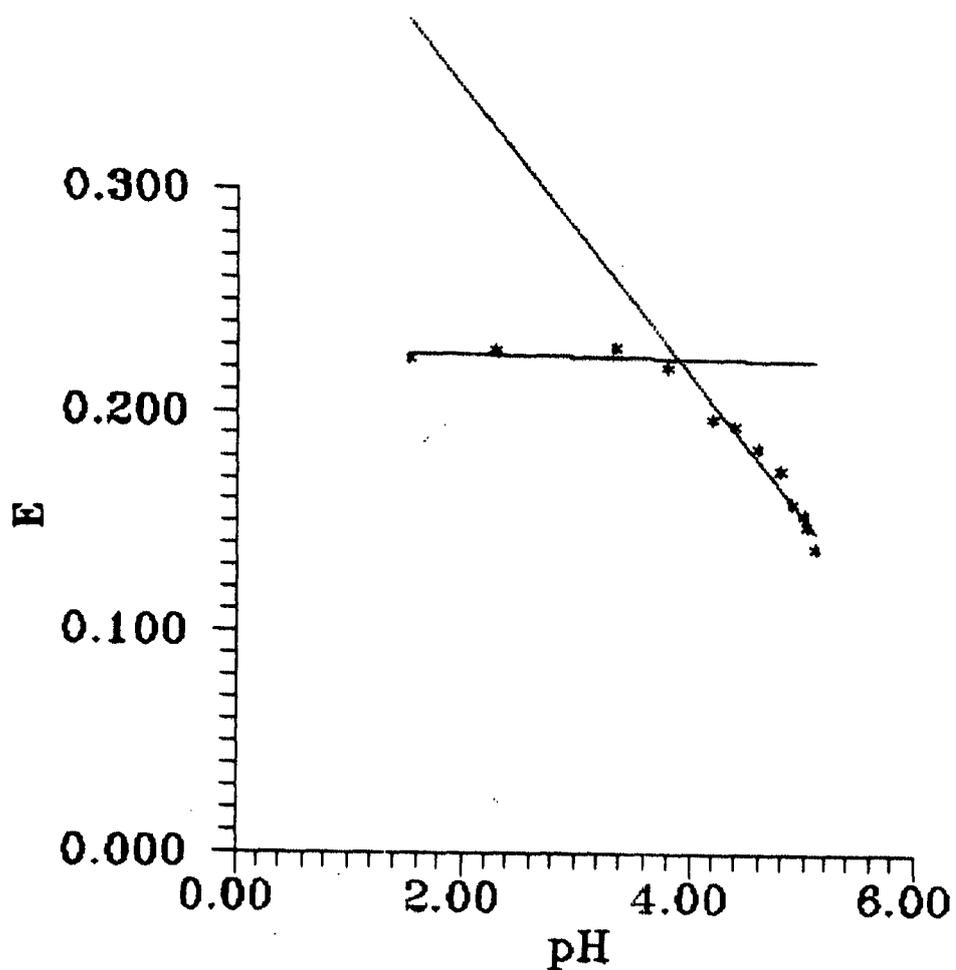


Fig. (39) - Dependência de $E_{1/2}$ (potencial médio) sobre o pH, para o complexo Fe^{3+} titulado com 4,4' bipy.

O pKa estimado para o complexo desta forma com os vários ligantes encontram-se na Tabela (12).

TABELA 12

DETERMINAÇÃO DO pK_a DO COMPLEXO Fe^{3+} COM LIGANTES L A 25°C

LIGANTES L	Fe-L	$pK_{in} < 43 >$	pK_{in}
------------	------	------------------	-----------

TABELA 12

DETERMINAÇÃO DO pK_a DO COMPLEXO Fe^{2+} COM LIGANTES L A 25°C

LIGANTES L	Fe-L K_m	pK_a (Lig.)	pK_a (complexo)
Bipy	$1,00 \times 10^{-2}$	4,35	2,00
Isonic (1M)	$8,913 \times 10^{-4}$	3,61	3,05
Tbpy	$4,677 \times 10^{-4}$	5,99	3,33
Im	$1,479 \times 10^{-4}$	7,11	3,83
Py pura	$1,995 \times 10^{-4}$	5,30	3,70
Fen	$1,585 \times 10^{-4}$	4,86	3,80
4,4' bipy (1M)	$1,122 \times 10^{-4}$	4,82	3,95

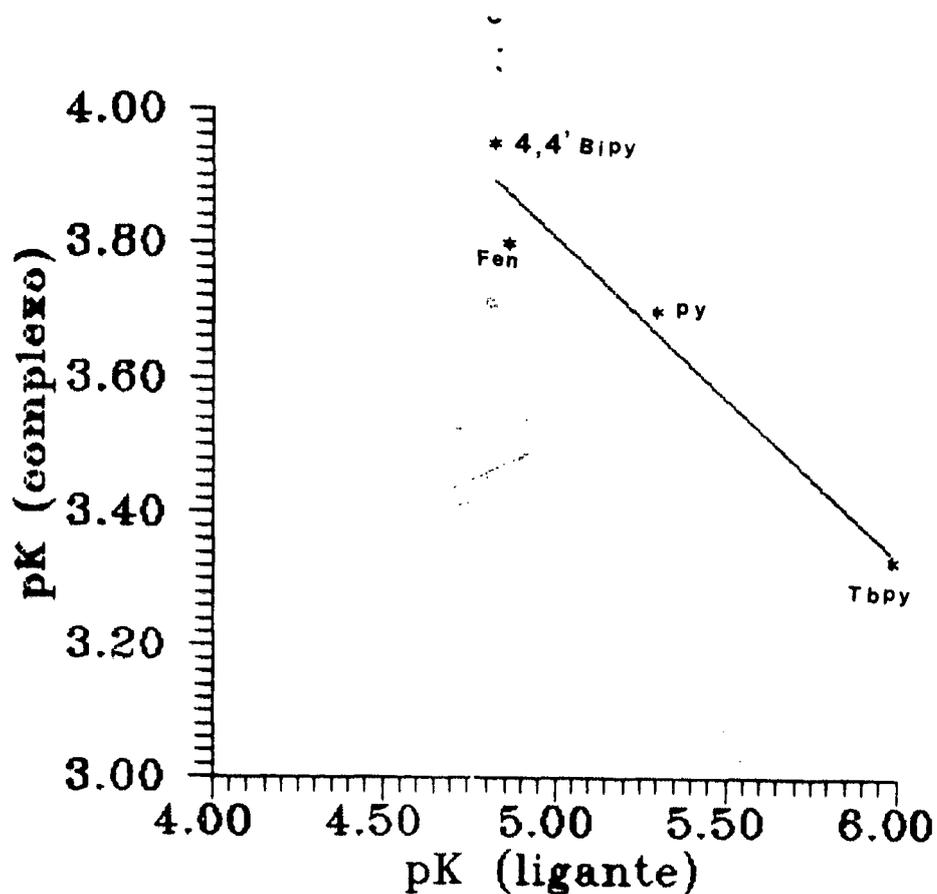


Fig. (40) - Gráfico do pK (complexo) vs pK (ligante)

Sendo que um gráfico de pKa do ligante versus pKa do complexo nos dá uma inclinação negativa Fig.(40), indicando que quanto mais básico for o ligante maior a força de ligação que existe entre o complexo de Fe^{II} e o ligante N-heterocíclico, diminuindo portanto a retrodoação Fe-macrocíclico.

CAPITULO IV

4. CONCLUSAO

Os estudos efetuados neste trabalho, procuram estabelecer o comportamento cinético e eletroquímico, bem como o mecanismo da reação de dissociação, do complexo dímero.

O mecanismo da dissociação do complexo dímero μ -oxo consiste de um rápido pré-equilíbrio na associação do dímero com H^+ , seguido pela decomposição do dímero protonado.

A expressão de velocidade para a dissociação do $[Fe^{III}_2B_2O](ClO_4)_4$ foi determinada e calculada para a etapa determinante da reação que envolve a dissociação do intermediário μ -hidroxo de maneira semelhante as porfirinas em meio aquoso⁽⁴⁰⁾ e as reações de monorização do $[(FeEDTA)_2O]^{4-}$ ⁽⁴⁴⁾. A constante de velocidade de dissociação do complexo dimérico $4,4 \times 10^{-4} s^{-1}$ e a constante de equilíbrio para a dissociação ácida do grupo ponte μ -hidroxo correspondente a um pK_a de 2,14, que foi confirmado por voltametria cíclica. A determinação de pK_a s também foram feitas para o complexo monômero na forma de Fe^{III} com ligantes N-heterocíclicos.

Os resultados obtidos por espectroscopia e voltametria cíclica se comparados com resultados da literatura para complexos dímeros porfirínicos, leva-nos a concluir que existe uma influência sinérgica muito grande entre o tipo de ligante macrocíclico, e a força da ligação, ligante macrocíclico-metal, em relação ao dímero na posição axial, de tal forma que quanto mais básico for o ligante macrocíclico, maior a força da ligação, ligante macrocíclico - metal, ocorrendo um simultâneo enfraquecimento da ligação Fe-O, a tal ponto que a velocidade de dissociação do dímero é lenta para os

ligantes macrocíclicos neutros, e muito rápida para os ligantes macrocíclicos aniônicos.

Já na titulação voltamétrica realizada entre o complexo monômero de $Fe^{2+}B$ com os ligantes N-heterocíclicos, obtivemos resultados que indicam que quanto mais básico for o ligante N-heterocíclico maior a força de ligação metal-ligante existente entre o Fe^{2+} e o ligante N-heterocíclico, portanto diminuindo de forma sinérgica a força da retrodoação Fe^{2+} -ligante macrocíclico.

BIBLIOGRAFIA

- (01) - WIEGHARDT, K., et. alli., Inorg. Chem., 22,(20):2953 (1983).
- (02) - LAPPIN, A. G., MARTONE, D. P. E OSVATH, P., Inorg. Chem., 24, (24): 4187 (1985).
- (03) - MCAULEY, A., NORMAN, P.R. E OLUBUYIDE, O., Inorg. Chem., 23, (13): 1938 (1984).
- (04) - NAG, K. e CHAKRAVORTY, A., Coord. Chem. Reviews, 33: 87-147 (1980).
- (05) - BAUCON, E. I. e DRAGO, R.S., J. Amer. Chem. Soc., 93: 24 (1971).
- (06) - HAMILTON, G., Progress in Bio-Organic Chemistry, 1:83 (1971).
- (07) - STIFEL, E. I., Procl. Natl. Acad. Sci. USA., 70: 988 (1973).
- (08) - Gordon A. Melson, Coordination Chemistry of Macrocyclic compounds, 1979, New York and London.
- (09) - Drew*, Michal G.B. , Bin Othman, A. Hamid , McIlroy, Paul D. A. e Nelson, S. Martin, J.C.S. Dalton, 2507, 1975.
- (10) - CURTIS, N.F., Coord. Chem. Rev. 3,3 (1968)
- (11) - SANDERS, N., J. Amer. Chem. Soc.:1563 (1971).

- (12) - OLSON, D.C. e Vasilevskis, J. , Inorg. Chem., 8, 1611 (1964).
- (13) - LOVECCHIO, F.V., Gore, E.S., e Busch, D.H. , J. Am. Chem. Soc. 96, 3109 (1974).
- (14) - LINDOY, L. F. e Busch, D.H. , Preparative Inorganic Reactions (W. Jolly, ed), vol.6,p 1, intescience, New York (1971).
- (15) - LAPPIN, A. G. e LARANJEIRA, M. C. M., J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 331: 324 (1964).
- (16) - CREUTZ, C. e ZWICKEL, M., Inorganic. Chemic., 10, (11): 2395 (1971).
- (17) - NELSON, P. Bryan, e Busch, D. H. , Chem. Commun. 1966,641 (1966).
- (18) - FLEISCHER, E. e HAWKINSON S., Journal of the American Chemical Society / 89:3 / 1967.
- (19) - TOMA, H.E., PRDCT=OEA, Quimica Bioinorgânica, 29, 108 pgs (1984).
- (20) - BURGESS, J., Metal Ions in Solution, Ellis Horwood Lt., Sussex, 481 pgs (1978)
- (21) - MELSON, G.A., Coord. Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, New York, N.Y. (1981).
- (22) - GOEDKEN, V.L. I Chem. Soc. Chem. Commun 207 (1972)
- (23) - KLOPMAN, G., J. Amer. Chem. Soc., 90:223 (1968).

- (24) - COTTON WILKINSON, Inorganic Chemistry Advanced, 1980
- (25) - LARANJEIRA*, M.C.M.; MEDEIROS, M. L. , Estudos Cinético das Reações Redox entre Complexos de Ferro com o Ligante Hexadentado Amino-Imino-Oxima e Policarboxilatos de cobalto, Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do grau de Mestre em Ciências, Março - 1987.
- (26) - CURRY, JOHN D. e BUSCH, H. DARYLE, J. Amer. Chem. Soc. 86, 592 (1964).
- (27) - NELSON, S.M., BRYAN, PHILIP e BUSCH, DARYLE H. Chemical Communications 1966 (18): 641-2
- (28) - NELSON, S. MARTIN e BUSCH, H. DARYLE, Inorganic Chemistry vol.8, No.9, 1859 (1969).
- (29) - NELSON, S. M. e BUSCH, DARYLE H., Inorg. Chem., Vol. 8, No 9 (1969)
- (30) - NICHOLSON, R. S. e SHAIN, I., Anal. Chem., 366(4):706 (1964)
- (31) - LEVENSPIEL, ENGENHARIA DAS REAÇÕES QUIMICAS VOL.1 Pag.36
- (32) - GOEDKEN, V.II, Soc. Chem. Commun 428 (1972)
- (33) - MOHANTY, J. G. e CHAKARAVORTY, A., Inorg. Chem., 15(11): 2912 (1976)

- (34) - STADLER, E., ESTUDOS DE REATIVIDADE DE COMPLEXOS MACROCICLICOS DE FERRO (II), Tese de Doutorado submetida à Universidade de São Paulo, Instituto de Química, 1988.
- (35) - GORDON, M. BARROW, PHYSICAL CHEMISTRY, PAG. 656, Mc GRAW - HILL BOOK COMPANY, INC. , 1961.
- (36) - SAWYER, D. T. e ROBERTS, J. C., "EXPERIMENTAL ELETROCHEMISTRY FOR CHEMISTS ", JOHN WILEY & SONS, NEW YORK, 1974.
- (37) - REIFF, W.M., Long, C. J., e Baker, W.A.; J. Am. Chem. Soc. 90, 6347 (1968).
- (38) - Hathaway, B.J. e Underhill, A.E. :J. Chem. Soc., 3091 (1961).
- (39) - DREW, MICHAEL G. B., OTHMAN, A. HAMID e MARTIN, N. S. J.C.S. DALTON, 1394-99, (1976).
- (40) - HARRIS, FRANCIS L. E TOPPEN, DAVID L., Inorganic Chemistry, vol.17, No.1, 1978.
- (41) - FORSHEY, P.A.; KUWANA, T. : Inorg. Chem. (1981) 20, 693-700.
- (42) - TOMA, H.E. e STADLER, E. : J. Electroanal. Chem. (1987) 235, 179-187.
- (43) - Martell, Arthur E. e Smith, Robert M. : Critical Stability Constants: Vol. 5: First Supplement.

- (44) - Lendon, George McLendon; Motekaitis, Ramunas J. e
Martell, Arthur E., Inorganic Chemistry, vol.15,
№ 9, 1976.