

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

ESTUDOS DE REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE  
Fe(II)|Fe(III) AMINO-IMINO-OXIMA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PA  
RA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

TEREZA CRISTINA ROZONE DE SOUZA

FLORIANÓPOLIS  
FEVEREIRO DE 1991.

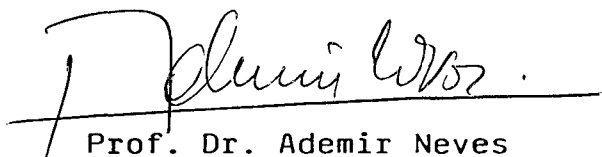
ESTUDOS DE REATIVIDADE DE COMPLEXOS Fe(II)/Fe(III) AMINO-IMINO-  
OXIMA.

TEREZA CRISTINA ROZONE DE SOUZA

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

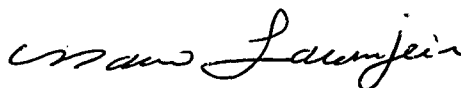


Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira  
Orientador

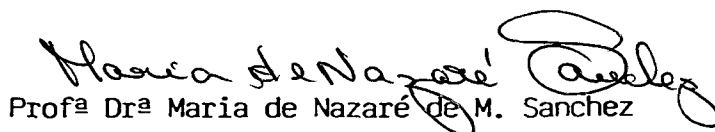


Prof. Dr. Ademir Neves  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Mauro C. M. Laranjeira



Profª Drª Maria de Nazaré de M. Sanchez



Prof. Dr. Eduardo Stadler

À Wenilton e ao nos-  
so filho João Lean-  
dro.

À meu pai (in memo-  
rian), minha mãe e  
irmã.

"Se o cientista contemporâneo encontrar tempo e coragem para julgar a situação e sua responsabilidade, de modo pacífico e objetivo, e se agir em função deste exame,

então as perspectivas de uma solução racional e satisfatória para a situação internacional de hoje, excessivamente perigosa, aparecerão profunda e radicalmente transformadas".

Albert Einsten

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Mauro C. M. Laranjeira, por sua orientação contínua durante a realização deste trabalho e pelos conhecimentos transmitidos;

- Aos professores do grupo de Inorgânica, em especial ao Prof. Eduardo Stadler, pelo apoio e colaboração prestados;

- As professores do Departamento de Química da UFSC;

- Ao Prof. Dr. Valderez Drago, pela colaboração na realização dos espectros Mössbauer;

- Aos colegas de curso, em especial ao amigo Noel, pelo companherismo, solidariedade e amizade prestados;

- Aos funcionários da Secretaria da Pós-Graduação do Departamento de Química e Bibliotecárias, sempre prestativas;

- Aos funcionários do Departamento de Química, em especial aos técnicos dos laboratórios Q-48, Q-15, Q-27 e Q-10 pela solidariedade e presteza;

- Ao Prof. Dr. Faruk Nome, por permitir o uso do Espectrofotômetro Beckman;

- À banca examinadora;

- À Heliete pela datilografia e paciência;

- À meu pai, sempre presente;

- Ao meu esposo Wenilton, minha mãe e irmã pelo apoio, compreensão e colaboração prestados durante a realização deste trabalho os quais possibilitaram a conclusão do mesmo;

- À CAPES e FINEP, pelo suporte financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos .....	001
1.2. Voltametria Cíclica .....	004
1.2.1. Introdução .....	004
1.2.2. Fundamentos da Técnica .....	005
1.2.3. Processos de Eletrodo .....	011
1.2.4. Determinação de Parâmetros Eletroquímicos em Meio Prótico .....	015
1.2.5. Eletrodos .....	016
1.2.6. Instrumentação .....	017
1.3. Bioinorgânica do Ferro .....	019
1.4. Efeito Quelato .....	022
1.5. Compostos de Coordenação .....	024
1.6. Espectros Eletrônicos de Compostos de Coordenação ..	026
1.7. Química do Ferro .....	029
1.8. Espectroscopia Eletrônica do Complexo de Ferro .....	031
1.9. Química dos Complexos de Ferro-Oxima .....	033
1.10. Química da L-Cisteína e Cistina .....	039
1.11. Cinética Química .....	041
1.11.1. Reações com Transferência de Elétrons .....	045
1.11.2. Mecanismo e Transferência de Elétrons por Esfera Externa .....	047
1.11.3. Mecanismo e Transferência de Elétrons por Esfera Interna .....	048
1.11.4. Teoria de Marcus .....	049
1.12. Espectroscopia Mössbauer .....	053

## CAPÍTULO II

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes e Soluções .....	057
2.1.1. Gases .....	057
2.1.2. Reagentes .....	057
2.1.3. Amálgama de Zinco .....	057
2.1.4. Soluções .....	058
2.1.4.1. Solução de Nitrato de Sódio .....	058
2.1.4.2. Soluções Tampões .....	058
2.1.4.3. Solução de Complexo $[\text{Fe(II)(LH)}_2]^{+2}$ .....	058
2.1.4.4. Solução de Complexo de $[\text{Fe(II)(H}_2\text{L)}]^{+2}$ .....	058
2.1.4.5. Soluções de $[\text{Fe(III)(LH)}_2]^{+3}$ e $[\text{Fe(III)(LH}_2)]^{+2}$ .....	059
2.1.4.6. Solução de L-Cisteína .....	059
2.2. Sínteses .....	060
2.2.1. Preparação dos Ligantes .....	060
2.2.1.1. Ligante LH .....	060
2.2.1.2. Ligante $\text{LH}_2$ .....	061
2.2.2. Preparação dos Complexos .....	062
2.2.2.1. Complexo $\text{Fe(II)(LH)}_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ .....	062
2.2.2.2. Preparação do ferro (II), $\text{Fe(II)LH}_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ .....	063
2.2.2.3. Oxidação do Complexo de $\text{Fe(II)LH}_2^{2+}$ .....	065
2.3. Aparelhagem e Técnicas Experimentais .....	066
2.3.1. Técnicas de Trabalho em Atmosfera Inerte ....	066
2.3.2. Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Visível e do Ultravioleta .....	066
2.3.3. Espectros Vibracionais: Infravermelho .....	067
2.3.4. Espectroscopia Mössbauer .....	067
2.3.5. Medidas de pH .....	067
2.3.6. Medidas Cinéticas .....	067



2.3.6.1. Identificação dos Produtos da	
Reação .....	069
2.3.6.1.1. Reação $\text{Fe(III)HL}^{+2}$ -	
L-Cisteína .....	069
2.3.6.2. Estequiometria .....	070
2.3.7. Medidas Eletroquímicas .....	070
2.3.7.1. Eletrodo e Célula Eletroquímica .....	072
2.3.7.2. Obtenção do Voltamograma .....	074
2.3.7.3. Tratamento dos Voltamogramas Cíclicos..	075
2.3.7.3.1. Considerações .....	075
2.3.7.4. Determinação de pKa .....	080
2.3.7.5. Titulação Voltamétrica .....	080
2.3.7.6. Determinação do Coeficiente de Difusão	
do Complexo $\text{Fe(II)(HL)}_2(\text{ClO}_4)_2$ .....	081
2.3.8. Outras Medidas .....	081

## CAPÍTULO III

### 3.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.1. Microanálise .....	082
3.1.2. Espectros Eletrônicos para os Complexos Fe(II)(LH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> e Fe(II)(H <sub>2</sub> L)(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	082
3.1.3. Espectros Vibracionais .....	083
3.1.3.1. Espectro Infravermelho: Ligante LH e LH <sub>2</sub> .....	087
3.1.3.2. Espectro Infravermelho dos complexos: Fe(II)(LH) <sub>2</sub> ·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> e Fe(II)(LH <sub>2</sub> )·(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	087
3.1.4. Espectroscopia Mössbauer para os Complexos: Fe(II)(LH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> e Fe(II)(LH <sub>2</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	087
3.1.5. Resultados de Voltametria Cíclica para o Comple <u>xo</u> tridentado: amino-imino-oxima Fe(II)(HL) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	096
3.1.5.1. Determinação dos pKa's pelo processo eletroquímico .....	102
3.1.5.2. Titulação Voltamétrica .....	102
3.1.5.3. Determinação do Coeficiente de Difu- são do complexo Fe(II)(HL) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	106
3.1.6. Tratamento dos dados Cinéticos e Resultados ..	109
3.1.6.1. Estequiometria .....	109
3.1.6.2. Cinética das Reações .....	112
3.1.6.2.1. Cinética da Redução do Complexo de Ferro(III)- amino-imino-oxima pela L-Cisteína .....	112
3.1.6.3. Análise dos Produtos da Reação .....	127
3.1.6.3.1. Análise dos Produtos da Reação de Redução do Complexo de Fe(III)L <sup>+</sup> pela L-Cisteína....	127

## CAPÍTULO IV

### 4. DISCUSSÃO GERAL

4.1. Espectroscopia .....	131
4.2. Eletroquímica .....	131
4.3. Mecanismos de Reações Redox .....	135
4.3.1. Oxidação da L-Cisteína com $\text{Fe(III)HL}^+$ .....	135
4.3.2. Cálculo do Potencial Redox e Constante de auto-troca para $\text{RS}^{\cdot}/\text{RS}^-$ .....	139

## CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES .....	144
---------------------	-----

BIBLIOGRAFIA .....	146
--------------------	-----

## INDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Potenciais dos pares redox do complexo ferro-oxima-imino-amino (V vs N.H.E, a 298K) .....	036
Tabela 1.2 - Constantes de ionização da cisteína .....	042
Tabela 1.3 - Constantes de ionização da cistina .....	044
Tabela 3.1 - Dados de espectroscopia Mössbauer .....	092
Tabela 3.2 - Dados de voltametria cíclica para o complexo $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^{2+}$ , sistema Fe(II)/(III) à 298K e I=0.10M de $\text{NaNO}_3$ .....	098
Tabela 3.3 - Titulação voltamétrica do complexo $\text{Fe}(\text{II})(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ com $\text{HClO}_4$ 1M a 298 K .....	104
Tabela 3.4 - Dados de ipa e $v^{1/2}$ para o complexo $\text{Fe}(\text{II})(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ .....	106
Tabela 3.5 - Resultados estequiométricos para a redução do íon complexo $[\text{Fe}(\text{III})\text{L}]^+$ pela cisteína, T=298K; pH=4.90; I=0.10M .....	111
Tabela 3.6 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de redução do complexo Fe(III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína à diferentes concentrações de cisteína; pH=3.58; T=298K; I=0.10M ( $\text{NaNO}_3$ ) .....	115
Tabela 3.7 - Constantes de velocidade de segunda ordem da reação de redução do ferro(III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína, obtidas a partir das constantes de velocidades observadas; T=298K; I=0.10 M ( $\text{NaNO}_3$ ) .....	120

Tabela 3.8 - Dependência de $k_{obs}$ vs $1/[H^+]$ para a redução do íon complexo $Fe(III)L^+$ pela L-cisteína; pH abaixo de 2.5; $T=298K$ ; $I=0.10M$ ( $NaNO_3$ ).....	122
Tabela 3.9 - Constantes de velocidade de segunda-ordem corrigidas, para a reação de redução do ferro(III) pela L-cisteína a $298K$ e $I=0.10M$ ( $NaNO_3$ ) .....	124
Tabela 3.10 - Valores de constantes de velocidade de segunda-ordem obtidos a partir da lei de velocidade para a reação de redução do complexo de ferro(III) L-cisteína; $T=298K$ e $I=0.10 M$ .....	126
Tabela 4.1 - Potenciais dos pares redox dos complexos $ Fe(II)(HL)_2(ClO_4)_2 $ e $ Fe(II)(H_2L)(ClO_4)_2 $ .....	134

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Varredura cíclica de potencial em função do tempo .....	006
Figura 1.2 - $I=f(E)$ Voltamograma cíclico para um processo monoeletrônico reversível .....	007
Figura 1.3 - Transferência de elétron do eletrodo para a solução. Acoplamento $A/A^-$ .....	013
Figura 1.4 - Transferência de elétron da solução para o eletrodo. Acoplamento $A/A^+$ .....	014
Figura 1.5 - Instrumentação utilizada em Voltametria Cíclica .....	017
Figura 1.6 - Molécula da Porfina .....	020
Figura 1.7 - Heme .....	021
Figura 1.8 - Ligante bidentado: etilenodiamina .....	022
Figura 1.9 - EDTA .....	023
Figura 1.10 - Esferas internas e externas de coordenação ....	024
Figura 1.11 - Diagrama simplificado de orbitais moleculares para um complexo octaédrico $ML_6$ , apresentando interações $\sigma$ e $\pi$ .....	029
Figura 1.12A- Diagrama de orbital molecular para complexos octaédricos: configuração $d^5$ .....	032
Figura 1.12B - Configuração $d^6$ .....	032
Figura 1.13 - Estrutura: DPMH .....	034
Figura 1.14 - Estrutura: DPEH .....	034
Figura 1.15 - Ligante imino-amino-oximato: $H_2L$ .....	033
Figura 1.16 - Ligante imino-amino-oximato: HL .....	033
Figura 1.17 - Estrutura: $Fe(Hvdo)_2D_2$ .....	035
Figura 1.18 - Estrutura: CYS .....	039
Figura 1.19 - Estrutura: Cistina .....	043

Figura 1.20	- Perfil de energia potencial de superfície dos reagentes $R(OX_1+Red_2)$ e dos produtos $P(Red_1+OX_2)$ de uma reação de auto-troca de elétrons ( $\Delta G^0=0$ ) como uma função da configuração nuclear de todos os átomos do sistema ....	046
	(A)=não adiabático; (B)= adiabático	
Figura 1.21	- (a)Emissão de um raio $\gamma$ e (b)absorção de um raio $\gamma$ .....	053
Figura 1.22	- Interações hiperfinas I.S. e Q.S. e o espectro Mössbauer .....	055
Figura 2.1	- Ligante tridentado (LH) .....	060
Figura 2.2	- Ligante hexadentado (LH <sub>2</sub> ).....	061
Figura 2.3	- Estrutura do complexo: $Fe(II)(HL)_2(ClO_4)_2$ .....	064
Figura 2.4	- Estrutura do complexo: $Fe(II)(H_2L)(ClO_4)_2$ .....	064
Figura 2.5	- Esquema simplificado do sistema utilizado para o trabalho de voltametria cíclica .....	071
Figura 2.6	- Esquema de cela eletroquímica utilizada em voltametria cíclica e de seus componentes.....	073
Figura 2.7	- Voltamograma cíclico reverssível e parâmetros eletroquímicos .....	075
Figura 2.8	- Parâmetros obtidos de um voltamograma cíclico que não apresenta linha de base catódica bem definida para o cálculo da razão de correntes de picos .....	079
Figura 3.1	- Espectro do visível para o complexo tridentado $Fe(II)(HL)_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ e $Fe(III)(HL)_2(ClO_4)_3 \cdot H_2O$ .....	084
Figura 3.2	- Espectro de absorção do complexo de ferro(II)-oxima-imino-amino $(Fe(II)LH_2)^{2+}$ em meio aquoso .....	085
Figura 3.3	- Determinação do $\xi$ pela lei de Beer para o complexo $ Fe(II)(LH)_2 ^{+2}$ .....	086

Figura 3.4 - Espectro infravermelho para o ligante tridentado LH .....	088
Figura 3.5 - Espectro infravermelho para o ligante hexadentado LH <sub>2</sub> .....	089
Figura 3.6 - Espectro infravermelho do complexo tridentado: Fe(II)(LH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	090
Figura 3.7 - Espectro infravermelho do complexo hexadentado: Fe(II)(LH <sub>2</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	091
Figura 3.8 - Espectro Mössbauer do complexo Fe(II)(LH <sub>2</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	094
Figura 3.9 - Espectro Mössbauer do complexo Fe(II)(LH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .....	095
Figura 3.10 - Voltamograma cíclicos para o complexo Fe(II)(LH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> à pH's 2.49 e 10.31 .....	098
Figura 3.11 - Dependência de potencial médio (E <sub>1/2</sub> ) para  Fe(II)(HL) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> com pH a 298K em 0.1M de NaNO <sub>3</sub> ... ..	099
Figura 3.12 - Dependência de E <sub>1/2</sub> sobre o pH, para o complexo Fe(II)(HL) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , titulado com HClO <sub>4</sub> 1M...	105
Figura 3.13 - Voltamogramas cíclicos para o complexo Fe(III)(HL) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> à diferentes velocidades de varredura .....	107
Figura 3.14 - Dependência da corrente com a velocidade de varredura para o complexo Fe(II)(LH) <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , à pH 3.36 .....	108
Figura 3.15 - Plote de Kobs vs  RS <sup>-</sup>  , para a redução do complexo Fe(III)L <sup>+</sup> ; pH=3.58; T=298K I=0.10 M (NaNO <sub>3</sub> ) .....	116



Figura 3.16 - Dependência da constante de velocidade de segunda-ordem com o pH para a redução do ferro(III) pela L-cisteína à 298K e 0.10M (NaNO <sub>3</sub> ) .....	121
Figura 3.17 - Plote de Kobs vs 1/[H <sup>+</sup> ], para a redução do íon complexo Fe(III)L <sup>+</sup> pela cisteína, a pH's abaixo de 2.5; T=298K; I=0.10M (NaNO <sub>3</sub> ) .....	123
Figura 3.18 - Espectro de absorção na região do visível, do complexo Fe(II)-amino-imino-oxima, como produto da reação de seu correspondente Fe(III) vs (cisteína), em solução de pH=4.90; T=298K; I=0.10M (NaNO <sub>3</sub> ) .....	128
Figura 3.19 - Espectro de L-cistina (—) e do produto final da reação Fe(III)L <sup>+</sup> com L-Cisteína (....), à pH=4.90; T=298K; I=0.10M (NaNO <sub>3</sub> ) .....	129

## R E S U M O

O ligante HL, onde HL é um ligante tridentado, 2-(2-amino etil)-imino-3-butanona oxima, foi sintetizado em meio de éter diisopropílico. O complexo de ferro com o ligante HL foi sintetizado em meio aquoso sob atmosfera inerte, a partir de sais de ferro (II) e seu respectivo ligante, na forma de sal de perclorato. O complexo de ferro foi caracterizado por microanálise e espectroscopia de IV, visível e Mössbauer.

Estudos de voltametria cíclica confirmaram a transferência simultânea de prótons e elétrons, para o complexo em estudo.

A determinação das constantes de protonação, para o complexo tridentado  $[\text{Fe(II)(HL)}_2](\text{ClO}_4)_2$ , foi feita eletroquimicamente, através da técnica de voltametria cíclica, sendo seus valores  $\text{pK}_{a1} = 5,92$  e  $\text{pK}_{a2} = 8,23$ .

O comportamento redox do complexo de  $[\text{Fe(II)(HL)}_2]^{+2}$ , onde HL- ligante tridentado, foi estudado em meio tamponado e  $I = 0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$ , sobre uma larga faixa de pH, usando a técnica de voltametria cíclica. Observou-se neste estudo a presença de três espécies:  $[\text{Fe(II)(HL)}_2]^{+2}$ ,  $[\text{Fe(II)(HL)(L)}]^+$  e  $[\text{Fe(II)(L)(L)}]^{+2}$ . Foi observado a presença de acoplamentos simples e reversíveis para o complexo de ferro tridentado na faixa de pH estudada.

O complexo  $[\text{Fe(II)LH}_2]$ , onde  $\text{LH}_2$  é um ligante hexadentado, foi sintetizado em meio aquoso e caracterizado com dados da literatura. O complexo de  $[\text{Fe(III)LH}]^{+2}$  foi obtido "in situ" através da oxidação química do seu correspondente complexo  $[\text{Fe(II)LH}]^+$ .

Estudos cinéticos da oxidação de L-cisteína foram realizados em meio tamponado, sendo  $I = 0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$ , temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e sob condições de pseudo-primeira ordem, sendo as reações monitoradas a  $515 \text{ nm}$ .

Com um potencial variável de 0,12V a 0,90V, o complexo de ferro pode ser usado tanto como redutor, ou como oxidante.

A redução do complexo de ferro (III) foi conduzida através da L-cisteína numa faixa compreendida entre 1,30 e 4,96 unidades de pH, na qual foi observada uma forte dependência de pH, sugerindo a presença de dois efeitos práticos, com um pKa de 2,12 correspondente a cisteína e um outro pKa de 2,60 correspondente ao complexo  $[\text{Fe(III)HL}]^{+2}$ .

A estequiometria indicou que 1 mol de cisteína reagiu com 1 mol do complexo de  $[\text{Fe(III)LH}]^{+2}$ .

Os produtos da reação foram identificados como cistina e o correspondente complexo de  $[\text{Fe(II)HL}]^+$ , os quais sugerem a formação de um radical cisteína  $\text{RS}^\cdot$  como intermediário na etapa determinante da velocidade.

Um mecanismo de esfera externa para estas reações foi sugerido com base na teoria de Marcus para reações de esfera externa, sendo estimado o potencial redox de 1,13V para o par redox  $\text{RS}^\cdot | \text{RS}^-$ .

## ABSTRACT

The ligand HL, where HL is a tridentate ligand 2-(2-amino-ethyl)-imine-3-butanone oxime, has been prepared in diisopropyl ether medium. The complex of iron with ligand HL was obtained under inert atmosphere, from aqueous solution of perchlorate iron (II) salt and respective ligand.

The iron complex was characterized by elemental analysis, IR, UV-VIS and Mössbauer spectroscopy.

Voltammetry cyclic studies confirmed the simultaneous proton and electron transfer for the iron complex.

The protonation constants have been determined by cyclic voltammetry and the found values for pKa's are  $pK_{a1} = 5.92$  and  $pK_{a2} = 8.23$ .

The redox behaviour of the  $[\text{Fe(II)(HL)}_2]^{+2}$  complex, where HL is the ligand tridentate, was studied in buffer medium, and with 0.10M ionic strength, over the pH large range, using the cyclic voltammetry techniques. Three species were detected:  $[\text{Fe(II)(HL)}_2]^{+2}$ ,  $[\text{Fe(II)(HL)(L)}]^+$  and  $[\text{Fe(II)(L)(L)}]^{+2}$ . It was also observed the presence of single and reversible couples, over the studied pH range.

The  $[\text{Fe(II)LH}_2]^{+2}$  complex, where LH<sub>2</sub> is a hexadentate ligand, was obtained in aqueous medium and characterized in agreement with the literature data. The  $[\text{Fe(III)LH}]^+$  complex was obtained "in situ", by the chemical oxidation of the corresponding  $[\text{Fe(II)LH}]^+$  complex.

The kinetic study of oxidation of L-cysteine was realized in buffer medium, with 0.10M ionic strength, temperature of 25°C and under pseudo-first-order conditions.

The iron complex, with a variable potential between 0.12V and 0.90V, can be used as much as reductant, or as oxidant.

The reduction of iron (III) complex by L-cysteine was performed over the pH range 1.30-4.96, where a strong pH dependence was observed, suggesting which two protic effects are involved with a pKa of 2.12 for the corresponding cysteine and another pKa of 2.60 for the corresponding  $[\text{Fe(II)(HL)}]^{+2}$ .

The stoichiometry indicates that one mole of cysteine reacts with one mole of the iron (III) complex.

The products of reactions were identified as cystine and the corresponding complex of  $[\text{Fe(II)HL}]^+$ , which suggest the formation of a radical  $\text{RS}^\bullet$  as intermediate in the rate determining step.

An outer sphere mechanism for the reaction was suggested on the basis of Marcus Theory for outer sphere reactions, where it was enabled to estimate the redox potential of 1.13V, for the couple  $\text{RS}^\bullet/\text{RS}^-$ .

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Objetivos:

Vivemos num mundo de compostos de coordenação os quais encerram a chave de muitos processos vitais e avanços científicos<sup>1</sup>.

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

Este notável desenvolvimento da química de coordenação tem sido muito importante para nosso conhecimento das ligações e da estrutura química, e seu entendimento tem levado a muitas aplicações dos mesmos.

Um certo número de complexos tem sido usado com sucesso para separações analíticas baseadas em estabilidades diferentes de uma mistura de íons metálicos em relação a um determinado ligante, geralmente do tipo quelato.

Certos complexos de metais de transição são fundamentais para regular os processos vitais das plantas, peixes e mamíferos<sup>2</sup> existindo interesse particular nos complexos de Ferro, Níquel, Cobre, Cobalto e Vanádio em reações de transferência de elétrons e prótons, a exemplo de reações a níveis intra-celular, onde os íons dos metais estão ligados à sítios ligantes que produzem prótons dissociáveis<sup>3</sup>.

As reações com transferência de elétrons de complexos de metais de transição, as quais constituem um processo de oxidação-redução elementar<sup>4</sup>, tem sido muito estudadas nos últimos anos com respeito as suas propriedades cinéticas e termodinâmicas. Estes

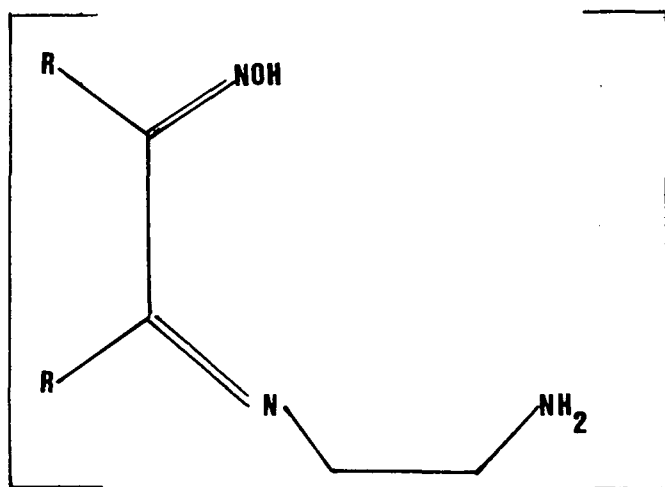
estudos apresentam como objetivo a determinação dos mecanismos de tais reações em sistemas químicos e eletroquímicos<sup>5</sup>.

Como as reações redox exercem importante papel em processos químicos, físicos e biológicos é de fundamental interesse que se determine os fatores que governam a velocidade de transferência de elétrons, sendo que nas reações entre compostos inorgânicos e metaloproteínas tem sido empregada a Teoria de Marcus<sup>4,6</sup>.

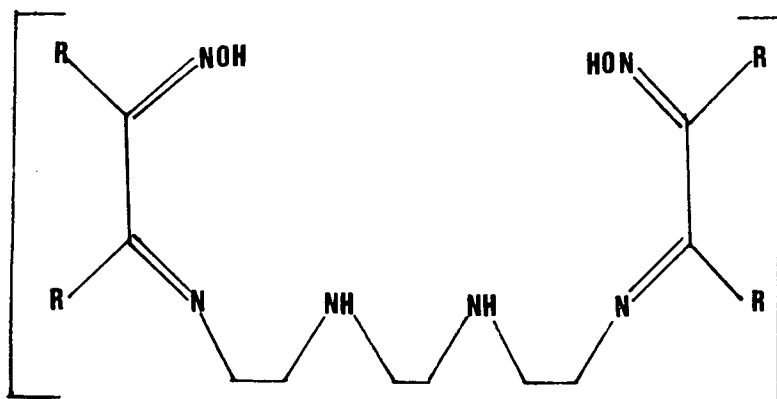
Nos últimos anos, uma série de trabalhos dedicados aos estudos sobre a síntese, caracterização, reações e mecanismos dos complexos, especialmente de cobalto (III), ferro (II) e níquel(II) estão desenvolvidos<sup>7-13</sup>.

No presente trabalho foram sintetizados os ligantes tridentado (HL), estrutura I, e hexadentado (H<sub>2</sub>L), estrutura II, η-β-Aminoetilisonitroso quetimina, proposto por Chakravorty e colaboradores<sup>7</sup>.

A partir destes ligantes foram sintetizados complexos com o íon Fe (II). O trabalho de síntese envolveu a preparação, o isolamento e a purificação dos complexos, sendo estes caracterizados por espectros eletrônicos, vibracionais e Mössbauer e suas composições confirmadas por microanálise.



ESTRUTURA I: HL, ligante tridentado



ESTRUTURA II:  $H_2L$ , ligante hexadentado

O objetivo fundamental deste trabalho foi o desenvolvimento dos estudos de síntese, caracterização, cinética e eletroquímica dos complexos de ferro com ligantes polidentados do tipo oxima-imino.

Os estudos sobre a reatividade dos complexos de ferro envolvem a determinação do comportamento cinético e o estabelecimento dos mecanismos para as reações de transferência de elétrons.

A investigação do comportamento eletroquímico fornece informações sobre o processo de transferência de elétrons, como a correlação dos parâmetros eletroquímicos e o mecanismo do processo de eletrodo.

Assim, o conhecimento dos complexos dará ao homem controle mais efetivo e melhor compreensão do mundo em que vive que é em larga escala, um ambiente de compostos de coordenação<sup>1</sup>.



## 1.2. Voltametria Cíclica

### 1.2.1. Introdução

A voltametria cíclica baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica conhecida e variável entre dois potenciais pré estabelecidos, sobre uma solução contendo espécies eletroativas (íons) causando com isto reações de oxidação e redução cujos efeitos são transformados em forma de picos registrados em papel <sup>14-15</sup>.

A voltametria cíclica é talvez o método eletroquímico mais efetivo e versátil para se avaliar o estudo mecanístico de reações redox devido a facilidade e a rapidez com que se obtém os resultados <sup>16</sup>.

É um dos métodos voltamétricos resultantes da associação da química com a eletricidade <sup>17</sup>, fundamentando-se na medida da corrente que se desenvolve ao se submeter uma cela eletroquímica a uma varredura contínua é cíclica de potencial <sup>18</sup>.

Esta técnica tem sido aplicada em diversos campos da química, especialmente nas áreas de química orgânica, inorgânica e mais recentemente na bioquímica.

O controle de processos de redução ou de oxidação através da eletroquímica é muito mais preciso que o possível com reagentes químicos.

A voltametria cíclica tem sido muito utilizada para estudos da cinética e mecanismos redox de processos eletroquímicos e até para síntese de espécies instáveis ou de difícil obtenção, sendo também utilizada como uma técnica de caracterização de compostos eletroativos, analisando-se a reversibilidade na oxidação-redução de um composto.

Mais especificamente, na área de química inorgânica esta técnica é muito útil para o estudo do efeito de coordenação no

potencial redox do íon metálico central, na determinação da estequiometria de transferência de elétrons em novos compostos organometálicos, na determinação de fórmulas de complexos de coordenação e na seleção de agentes oxidantes próprios<sup>19</sup>.

### 1.2.2. Fundamentos da Técnica

A técnica da voltametria cíclica consiste na medida da corrente que surge num eletrodo polarizável, chamada de eletrodo de trabalho, imerso na solução de interesse, quando este é submetido a uma varredura contínua e cíclica de potencial<sup>20</sup>. O potencial aplicado no eletrodo de trabalho é monitorado contra um eletrodo não polarizável, chamado de eletrodo de referência, medindo-se portanto a diferença de potencial induzida entre estes dois eletrodos.

Para evitar que a corrente gerada não escoe através do eletrodo de trabalho, alterando a medida de potencial, é utilizado um terceiro eletrodo polarizável, chamado de eletrodo auxiliar.

Na voltametria cíclica, o potencial do eletrodo de trabalho é varrido linearmente com o tempo, partindo-se de um potencial onde nenhuma reação de eletrodo ocorra e atingindo-se um potencial onde a espécie eletroativa em estudo sofra processo redox<sup>16</sup>. Depois que a faixa de potencial na qual ocorre a reação do eletrodo for ultrapassada, a linha de varredura de potencial é invertida, de tal forma que o potencial retorne ao potencial inicial, regenerando no processo o reagente de partida, caso o processo seja reversível, podendo assim ser detectadas as espécies envolvidas na reação<sup>16</sup>.

Os valores dos potenciais iniciais e final são pré-estabelecidos e aplicados sobre uma solução contendo espécies eletroa

tivas, ocorrendo então uma reação de oxidação e redução cujos efeitos são registrados em forma de picos<sup>14</sup>.

Este potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, também chamado de sinal de excitação, varia geralmente segundo uma onda triangular isósceles<sup>16</sup> ao final de cada ciclo, conforme mostra a figura 1.1 abaixo, onde  $E_i$  é o potencial inicial,  $E_\lambda$  representa o instante na qual a varredura de potencial é invertida (potencial de inversão) e  $E_f$ , potencial final, numericamente igual ao inicial.

O sinal de excitação parte de um potencial positivo para chegar a um potencial negativo, formando uma varredura direta até ocorrer potencial de inversão, chegando-se assim a um potencial final.

A resposta do eletrodo de trabalho à variação cíclica de potencial gera assim um diagrama de corrente-potencial, chamado voltamograma cíclico, (figura 1.2).

Os potenciais aplicados são adequadamente escolhidos de acordo com o sistema em estudo, de modo a se obter linhas de base anódica e catódica bem definidas.

A corrente pode ser considerada o sinal resposta ao sinal de excitação. Como o potencial varia linearmente com o tempo, o eixo horizontal pode ser visto como um eixo tempo, tornando-se com isso fácil o entendimento dos fundamentos das técnicas<sup>16,21</sup>

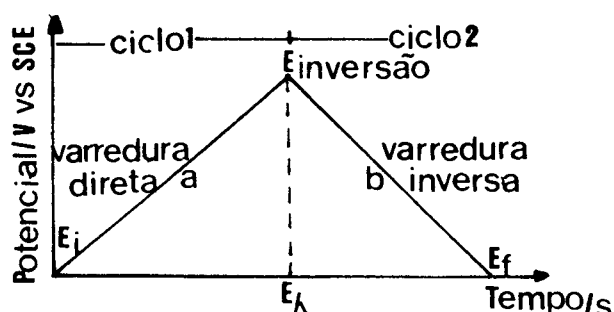
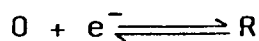


FIGURA 1.1 - Varredura cíclica de potencial em função do tempo. Forma de onda triangular para o potencial.

A fim de se entender melhor os fundamentos da técnica de voltametria cíclica, vamos analisar os fatores que influenciam a forma do voltamograma cíclico, para um processo monoeletrônico reversível do tipo:



Aplica-se um potencial inicial,  $E_i$ , mostrado no ponto ("a") da figura 1.2, tal que evite alguma eletrólise de espécie em estudo ao ser iniciado é então varrido negativamente, conforme é indicado pela seta, mostrado na figura 1.2, abaixo. O sentido do potencial depende do sistema inicial em estudo. A concentração da espécie oxidada na superfície do eletrodo não é significativamente alterada com a aplicação de  $E_i$ . Quando o potencial for suficientemente negativo para iniciar a redução da espécie O a R a corrente catódica passa a ser indicada por ("b"). O eletrodo passa a ser agora um redutor suficientemente forte para reduzir O, aumentando assim rapidamente a corrente catódica (trecho b→d). Como a concentração da espécie O nas proximidades da superfície do eletrodo de trabalho é substancialmente diminuída, isto vai implicar numa queda da corrente catódica, causando o pico de corrente ("d").

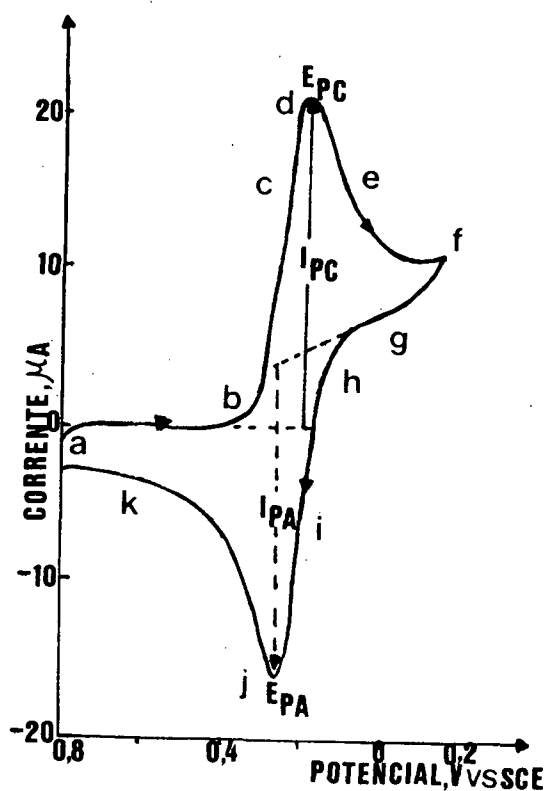
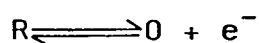


FIGURA 1.2 -  $I=f(E)$ . Voltamograma Cíclico para um processo monoeletrônico reversível.

A corrente então decresce (trecho e $\rightarrow$ f) quando a solução nas proximidades do eletrodo de trabalho é convertida eletroliticamente na espécie R, ou seja, ocorre esta queda devido ao esgotamento da espécie eletroativa próxima ao eletrodo. Em ("f") a direção de varredura é invertida. O potencial é ainda suficientemente negativo para reduzir O de tal modo que a corrente catódica ainda continua, apesar de o potencial ser agora varrido na direção positiva<sup>16</sup>.

Quando o eletrodo de trabalho se tornar um oxidante suficientemente forte, a espécie R, que se encontra nas proximidades do eletrodo, pode ser agora oxidada pelo processo de eletrodo inverso, ou seja, de oxidação:



Este fato provoca ou é comprovado pelo aparecimento de uma corrente, chamada anódica (trecho i $\rightarrow$ k).

A corrente anódica rapidamente aumenta ainda que a concentração da espécie R nas proximidades do eletrodo diminua causando o pico da corrente ("j"). A corrente então decai (j $\rightarrow$ k) quando a solução nas proximidades da superfície do eletrodo de trabalho se esgotar da espécie R.

Com isso o ciclo voltamograma fica completo ao ser atingido novamente o potencial inicial ( $E_i$ ).

A varredura direta da espécie R é gerada eletroquimicamente a partir de O como indica a corrente catódica.

Na varredura reversa, a espécie R é oxidada e retorna à forma de O, como indica a corrente anódica<sup>16</sup>.

A relação entre as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas ( $[O]/[R]$ ) obedece a equação de Nernst (1.1), uma vez que o processo é reversível, ocorrendo rapidamente em ambos os sen

tidos. O sinal do potencial aplicado exerce controle da razão  $[O]||[R]$  na superfície do eletrodo como descrito pela equação de Nernst para um sistema reversível:

$$E = E_{O/R}^{\circ} - 0,059/n \times \log[O]||[R] \quad \text{Eq. 1.1}$$

onde  $E^{\circ}$  é o potencial padrão de redução do par em v, E potencial em v e n é o número de elétrons transferidos.

Logo, um valor inicial de E que seja suficientemente maior que  $E^{\circ}$ , mantém a razão  $[O]||[R]$  com a espécie O predominando grandemente. Como E é varrido na direção negativa, a conversão do O para R por redução é obrigatória para satisfazer a equação de Nernst <sup>16</sup>.

A tendência para uma reação ocorrer a uma dada temperatura, é medida pelo potencial da célula e se as concentrações das espécies não estão nas condições padrões E célula indica a tendência da reação, e não  $E^{\circ}$  célula.

A corrente depende de dois fatores no processo global : o movimento do material eletroativo para a superfície e a reação de transferência de elétrons <sup>22</sup>.

Desde que o experimento é realizado com eletrodo estacionário em uma solução padrão o principal meio de movimento da espécie eletroativa para a superfície é a difusão.

A difusão é a tendência que as moléculas apresentam de migrar de uma região de concentração elevada para outra de baixa concentração, e é uma consequência do movimento Browniano. Este movimento explica que as partículas individuais mudam continuamente de direção como consequência de colisões ao acaso <sup>23</sup>. Logo a difusão ocorre por migração de espécies devido a um gradiente de concentração ou um potencial químico. Este modo relativamente lento de transporte de massa não mantém uma faixa de concentração fixa na

região do eletrodo. Para se determinar o coeficiente de difusão, usa-se a equação simplificada do Cottrell (1.2), a qual descreve o decaimento da corrente<sup>22,24</sup>.

$$i = \frac{n.F.A.C_0.D_0^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} \cdot t^{\frac{1}{2}}} = K.t^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 1.2}$$

onde,

$i$  = corrente no tempo  $t$ , (A)

$n$  = número de elétrons, (eq/mol)

$F$  = constante de Faraday = 96485C/eq

$A$  = área do eletrodo, (cm<sup>2</sup>)

$C_0$  = concentração da espécie, (mol/cm<sup>3</sup>)

$D_0$  = coeficiente de difusão da espécie, (cm<sup>2</sup>/s)

$t$  = tempo, (s)

$K$  = constante de velocidade de reação do eletrodo

Além da difusão, outros meios de transporte de massa é a convecção e a migração<sup>3</sup> os quais devem ser eliminados na voltametria cíclica.

A convecção é o movimento de camadas de material numa solução sob agitação mecânica e pode ser eliminada mantendo-se a solução em repouso<sup>3</sup>.

A migração, que é o movimento de partículas carregadas sob a ação de um campo elétrico é eliminado introduzindo-se um eletrólito suporte, em alta concentração. Com isso o campo elétrico que atua no eletrodo é dissipado sobre todos os íons da solução e não somente sobre o material eletroativo<sup>3,6</sup>.

Assim, utiliza-se em experimentos eletroquímicos dinâmicos, eletrólito suporte para eliminar a corrente de migração que se origina de moléculas dipolares quando a concentração iônica do meio é baixa.

Outro fenômeno que pode influenciar o fluxo da espécie eletroativa à superfície do eletrodo é a adsorção<sup>3</sup>.

Tanto o reagente inicial quanto o produto podem ficar adsorvidos na superfície do eletrodo, o que tanto pode facilitar o processo de transferência de carga, como pode impedi-lo completamente<sup>25</sup>.

### 1.2.3. Processos de Eletrodo

Os processos de eletrodo classificam-se em: reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis. Estes processos são controlados por:

- a) velocidade de reação de transferência de carga;
- b) velocidade de difusão da espécie eletroativa;
- c) ou por ambos estes processos parciais.

Os critérios mais utilizados na verificação da reversibilidade, que podem ser aplicados para a determinação do mecanismo do processo de eletrodo<sup>16,25</sup>, são:

#### I) REVERSÍVEL

- $E_p$  não varia com a velocidade de varredura;
- $\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 59|n$  (mv), a 25°C, onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos;
- a função  $I_p|v^{\frac{1}{2}}$  é constante e independente do valor de velocidade de varredura de potenciais;
- a razão das correntes de pico anódico e catódico é igual a unidade ( $I_{pc}|I_{pa} = 1$ );
- são processos controlados somente pela velocidade de difusão;
- potencial de pico ocorre a:
 
$$E_p = E_{\frac{1}{2}} \pm 0,0285|n$$
 (mv), sendo (+) para segmento anódico e (-) para segmento catódico;



- $I_{pa}$  e  $I_{pc}$  aumentam com a velocidade de varredura na proporção de  $v^{\frac{1}{2}}$ . A quantidade de corrente deve ser a mesma para produzir, se o processo é reversível.
- processo ocorre em velocidade rápida.

## II) IRREVERSÍVEL

- geralmente, não se observa o pico de retorno e quando observado,  $\Delta E_p$  é consideravelmente maior que  $59|n$  (mV);
- $E_p$  varia com a velocidade de varredura;
- $I_p|v^{\frac{1}{2}}$  é constante com a velocidade;
- reações cujas velocidades são limitadas pela velocidade de reação de transferência de cargas, 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;
- $E_{pa}$  desloca-se em  $30|(1-\alpha)$  mV para potenciais mais anódicos para cada incremento de 10 vezes na velocidade de varredura, acontecendo o mesmo para  $E_{pc}$  no sentido catódico, onde  $\alpha$  = coeficiente de transferência;
- processo ocorre em velocidade lenta.

## III) QUASE-REVERSÍVEL

- $E_p$  aumenta com a velocidade de varredura de potenciais;
- $\Delta E_p$  tende a  $59|n$  mV, nas velocidades de varredura baixas e aumenta com velocidades maiores;
- $I_p|v^{\frac{1}{2}}$  é virtualmente independente de  $v$ ;
- $I_{pa}|I_{pc} = 1$ , quando  $\alpha = 0,5$ ;
- processos onde tanto o processo de difusão quanto a velocidade de transferência de elétrons são limitantes;
- sistema tende a irreversibilidade à medida que a velocidade aumenta.

Para processos reversíveis limitados por difusão a corrente de pico de um voltamograma cíclico pode ser calculada, segundo Shain e Nicholson<sup>26</sup>, pela equação de Randles - Sevcik (1.3):

$$I_p = 2,69 \cdot 10^2 n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R \cdot v^{1/2} = K \cdot v^{1/2} \quad \text{Eq. 1.3}$$

onde  $v$  é a velocidade de varredura ( $v \cdot s^{-1}$ ).

Verifica-se que a corrente originada durante a varredura de potencial é limitada pela velocidade de difusão da espécie eletroativa.

Como a única variável do lado direito da equação (1.3), é a velocidade de varredura, pode-se calcular os coeficientes de difusão considerando-se os coeficientes de difusão da espécie oxidada e reduzidas iguais, através do plote de  $I_p$  versus  $v^{1/2}$  e conhecendo-se experimentalmente os outros parâmetros da equação.

Os processos redox que ocorrem na interface podem ser descritos da seguinte maneira: aplicando-se um potencial suficientemente negativo a energia dos elétrons aumenta e eles eventualmente passam a ocupar níveis de energia mais altos, sendo transferidos do eletrodo para o complexo na interface. Este fluxo de elétrons partindo do eletrodo para níveis de energia vazios de solução origina uma corrente de redução.

Este processo é esquematizado na figura 1.3:

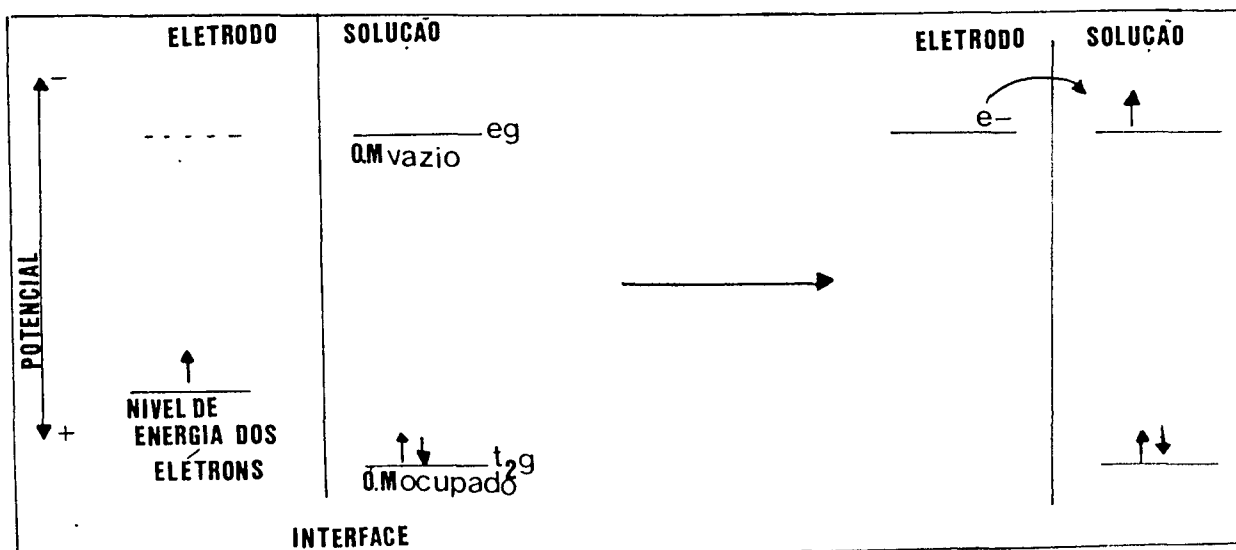


FIGURA 1.3 - Acoplamento  $A|A^-$ .

Pode-se baixar a energia dos elétrons por imposição de um potencial mais positivo, e elétrons em solução no eletrólito, encontrarão uma energia mais favorável no eletrodo e serão transferidos.

Este fluxo de elétrons partindo da solução para o eletrodo origina uma corrente de oxidação:



A figura 1.4 apresenta o esquema deste processo:

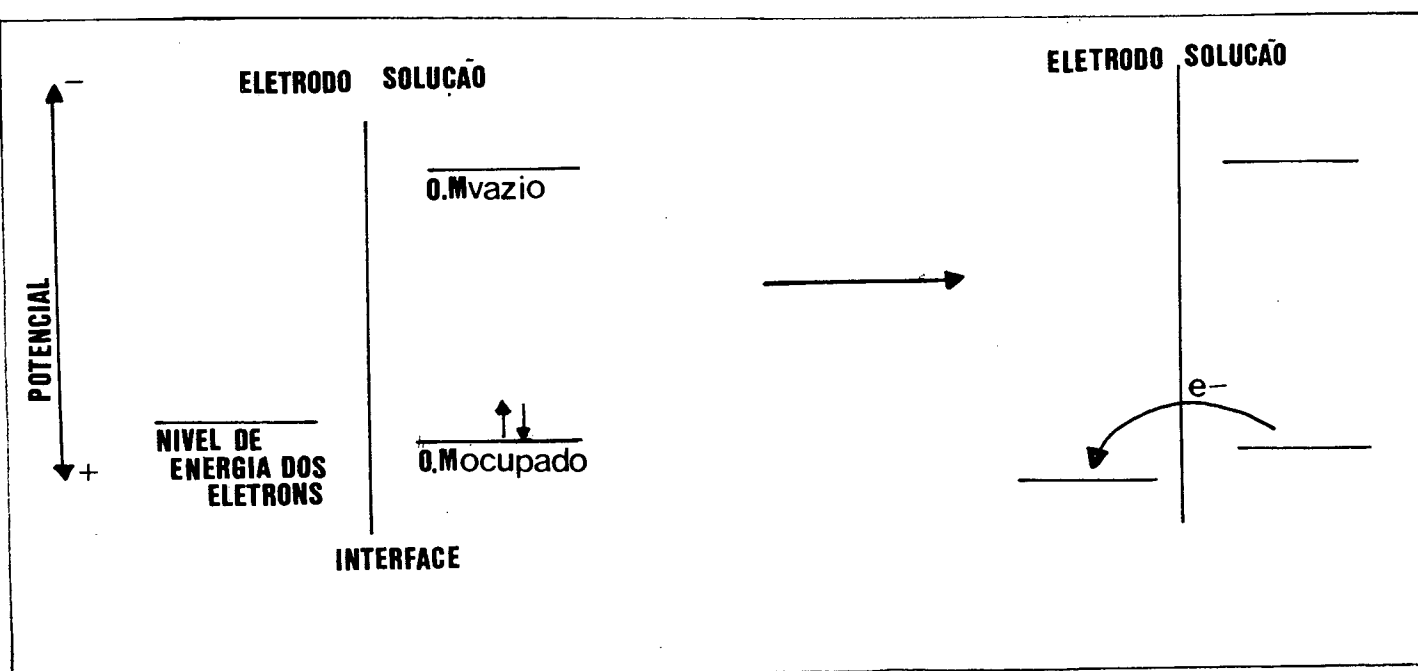


FIGURA 1.4 - Transferência do complexo para o eletrodo  
Acoplamento  $A|A^+$ .

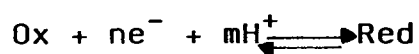
O potencial crítico no qual estes processos ocorrem são relacionados ao potencial padrão,  $E^{\circ}$ , para as substâncias químicas específicas no sistema.

#### 1.2.4. Determinação de Parâmetros Eletroquímicos em Meio Prótico

As reações que envolvem a transferência simultânea de prótons e elétrons são muito importantes em química<sup>10</sup>.

Uma transformação redox dos íons metálicos naturalmente afetam o pk dos prótons.

Em meio prótico, prótons são frequentemente envolvidos nas reações de eletrodo. Para uma reação geral reversível do eletrodo<sup>10</sup>:



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

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{298}^{o'} - \frac{0,059}{n} \cdot \log(\text{Dox}|\text{Dred})^{\frac{1}{2}} - 0,059\left(\frac{m}{n}\right) \cdot \text{pH} \quad \text{Eq 1.4}$$

onde  $E_{\frac{1}{2}}$  é o potencial médio,  $E_{298}^{o'}$  é o potencial padrão de redução e  $\text{Dox}$  e  $\text{Dred}$  são respectivamente o coeficiente de difusão do Oxidante e do Redutor. Na derivação da equação (1.4) assume-se que a concentração de prótons na superfície do eletrodo é igual a de toda solução.

Como a difusão de prótons deve ser muito rápida num meio bem tamponado<sup>10</sup>, pode-se assumir que  $\text{Dox}$  é aproximadamente igual a  $\text{Dred}$  e sabendo-se que os potenciais de pico anódico e catódico<sup>10</sup>  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  são respectivamente  $29,5|n$  mV maior e  $28,5|n$  mV menor que  $E_{\frac{1}{2}}$  a equação (1.4) pode ser reduzida a:

$$E_{298}^{o'} = E_{\frac{1}{2}} + 0,059\left(\frac{m}{n}\right) \cdot \text{pH} \quad \text{Eq 1.5}$$

onde 
$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2}(E_{pc} + E_{pa}) \quad \text{Eq 1.6}$$

No caso particular onde prótons não são envolvidos ( $m=0$ ) na reação do eletrodo, a equação (1.5) toma a forma:

$$E_{298}^{o'} = E_{\frac{1}{2}}$$

A partir da equação (1.5), pode-se obter o número de prótons envolvidos ( $m$ ), quando o número de elétrons ( $n$ ) é conhecido, através da relação<sup>26</sup>:

$$m = (n|0,059) \cdot (\Delta E_{\frac{1}{2}}|\Delta pH) \quad \text{Eq 1.7}$$

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

### 1.2.5. Eletrodos

São utilizados, normalmente:

a) Como eletrodo de trabalho:

- gota de mercúrio gotejante
- platina (Pt), também Ir, Au
- carbono vítreo (glassy carbon)
- pasta de carbono (carbon paste)

Efeitos na superfície do eletrodo, causados por interferentes ou também por absorção de espécies da solução, durante o desenvolvimento dos experimentos, deverão ser observados, a fim de se verificar a exatidão do experimento<sup>27</sup>. Com freqüência é utilizado o óxido de alumina úmido, na purificação da superfície do eletrodo.

b) Como eletrodo auxiliar:

- platina
- prata

c) Como eletrodo de referência

- Ag|AgCl (0,204V à 25°C versus NHE)

Eletrodos de mercúrio (Hg) são limitados à potenciais negativos. Eletrodos de platina e alguns de carbono são mais indicados para oxidações. Eletrodos de materiais sólidos são possíveis de adsorção e oxidação na sua superfície<sup>22,16</sup>.

### 1.2.6. Instrumentação

A voltametria cíclica requer um gerador de onda<sup>16</sup> ("waveform") para produzir o sinal de excitação, um potenciostato para aplicar este sinal para uma cela eletroquímica, um conversor de corrente potencial para medidas da corrente resultante e um registrador XY ou osciloscópico para registrar o voltamograma, como gráfico de  $I = f(E)$ .

Os três primeiros dispositivos estão normalmente incorporados em um simples aparelho eletrônico ou em módulos separados.

Dados são obtidos de um registrador XY, isto a velocidades menores que 500 mV|s e de um osciloscópio para um avanço maior de tensão como 1 V|s.

A figura 1.5 apresenta um esquema da instrumentação utilizada na técnica de voltametria cíclica:

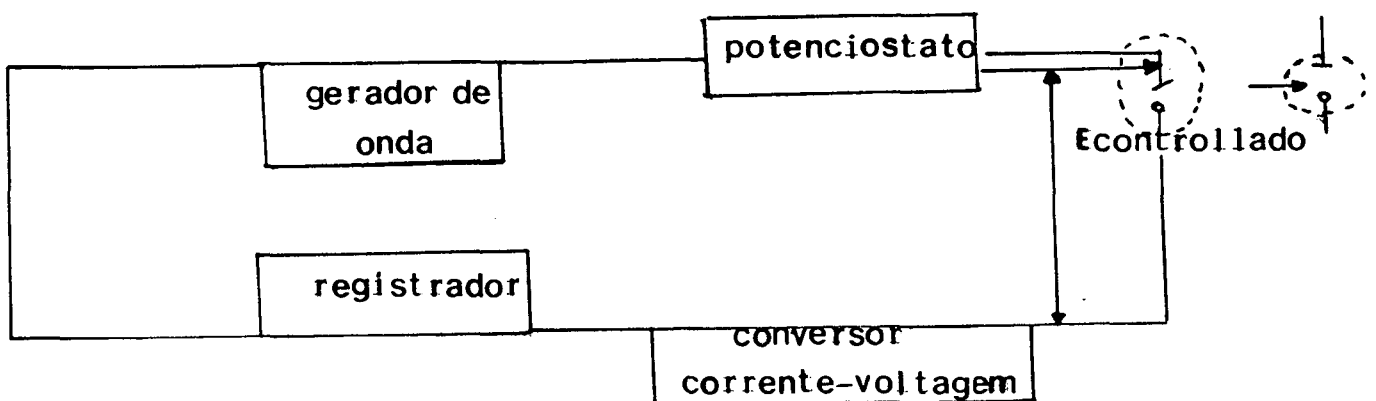


Fig.(1.5) - Instrumentação utilizada em Voltametria Cíclica Eletrodos: ○—trabalho; |—auxiliar; ←—referência  
 (○) célula eletrolítica

Aparelhos mais modernos utilizam um sistema de três eletrodos. O potenciostato aplica o potencial desejado entre os eletrodos de trabalho e referência, mantendo constante o potencial entre estes eletrodos<sup>22</sup>. Além disso cuida para que atravesse uma alta resistência ôhmica e assegura que o potencial do eletrodo de trabalho não seja influenciado pelas reações que estão em estudo.

O eletrodo de trabalho é o eletrodo em que ocorre a eletrólise de interesse. A corrente necessária para manter a eletrólise no eletrodo de trabalho provém do eletrodo auxiliar. Este arranjo impede a passagem de corrente pelo eletrodo de referência mantendo assim um potencial constante.

O sistema eletrônico está capacitado a inverter automaticamente o sentido de varredura de potencial e permitir a obtenção de voltamogramas sucessivos.

A cela eletroquímica utilizado no experimento de voltametria cíclica será descrita no capítulo III.

### 1.3. Bioinorgânica do Ferro

Nos últimos anos tem sido notável o desenvolvimento da química inorgânica, particularmente nas áreas de bioinorgânica, reatividade e catálise<sup>28</sup>.

Atualmente, a química dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos é um campo de fronteira, aberto a investigação científica. Os estudos nesse campo tem contribuído para melhor compreensão da natureza e dos processos bioquímicos em geral<sup>29</sup>.

Os elementos inorgânicos desempenham papel fundamental nos sistemas biológicos, auxiliando na captação e transporte de gases atmosféricos, armazenando energia, transportando elétrons e fornecendo os íons que mantêm o equilíbrio osmótico e os mecanismos da ativação da membrana celular. Formam, assim, as estruturas de sustentação da vida<sup>29</sup>.

No estudo da química dos elementos inorgânicos em sistemas biológicos, a compreensão das propriedades e do papel desses elementos constitui um ponto fundamental. Para isso tornam-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<sup>29</sup>.

O papel dos elementos metálicos, assim como os mecanismos de extração, transporte e incorporação biológica, estão diretamente relacionados com sua natureza química<sup>29</sup>.

Uma das mais importantes formas em que os íons metálicos participam dos processos biológicos é em complexos com um tipo de ligante macrocíclico, a porfirina. As porfirinas são derivadas da porfina: diferem pela disposição dos substituintes na periferia<sup>28,30</sup>. A molécula de porfina está na figura (1.6).



Seu papel no transporte de oxigênio, mediação nas cadeias de transferência de elétrons, em catálise enzimática e redox está diretamente relacionado com as características do sítio de coordenação em que se encontra.

Assim, torna-se importante o conhecimento das formas de interação do ferro, com biomoléculas, principalmente em sistemas porfirínicos, como o grupo heme (fig. 1.7), encontrado na hemoglobina, mioglobina e nos citocromos<sup>29</sup>. Nestas biomoléculas, a interação do grupo heme com os ligantes axiais determina o estado de spin do íon metálico<sup>28</sup>.

O caráter retrodador  $\pi$  do ferro, no grupo heme, é importante para uma interação efetiva com o oxigênio molecular e com as bases insaturadas ou sulfuradas da cadeia proteica.

A assimilação e o transporte de oxigênio na forma molecular, são feitas através de pigmentos, como hemoglobina e mioglobina, os quais contém ferro.

Um dos complexos mais importante com o íon ferroso é a hemoglobina, o pigmento vermelho do sangue, capaz de transportar oxigênio.

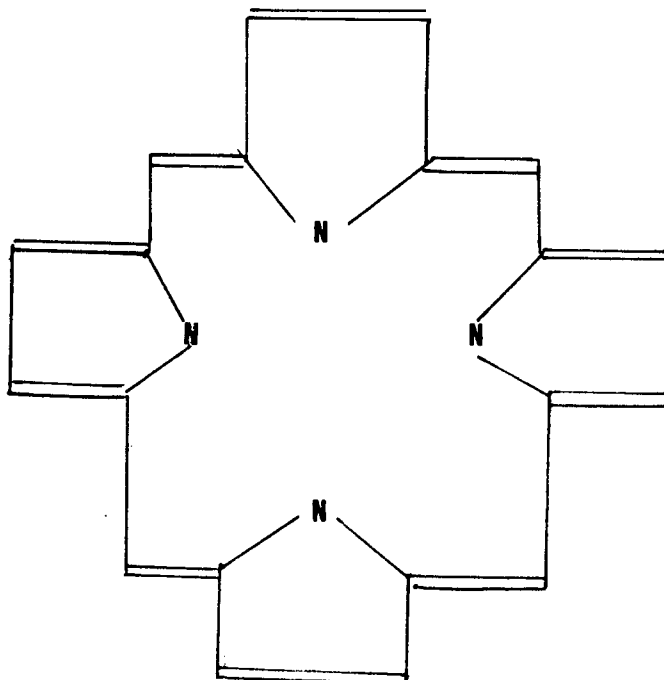


FIGURA 1.6 - Molécula de porfina.

Este é um complexo de protoporfirina IX, que possui o núcleo básico da porfirina, com certos substituintes na periferia do anel<sup>31</sup>. Consiste de uma parte orgânica, a heme (fig. 1.7) que contém o íon  $\text{Fe}^{+2}$  num complexo quadrado-planar com quatro átomos de nitrogênio.

A heme também é importante biologicamente na mioglobina; usada para armazenar oxigênio nos músculos e nos citocromos, que atuam como agentes de transporte de elétrons<sup>30</sup>.

Na célula animal, um outro composto de coordenação baseado na proteína Fe(II) - Fe(III), da família da hemoglobina, chamado citocromo C, age como catalisador para a utilização do oxigênio no metabolismo básico da célula ou processo fundamental da vida<sup>1</sup>. O centroativo nos citocromos é um grupo heme<sup>32</sup>.

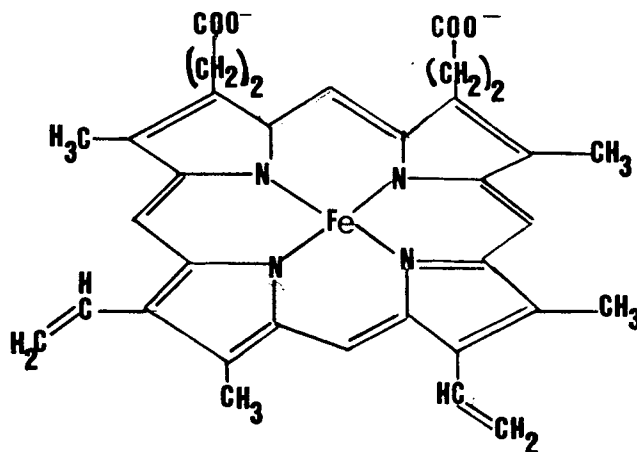


FIGURA 1.7 - Heme

#### 1.4. Efeito Quelato

Ligante é qualquer íon ou molécula unida ou ligada diretamente a um íon metálico. Os mais frequentes são íons negativos mono-atômicos e moléculas neutras polares. Estas moléculas são quase sempre aquelas que possuem mais pares de elétrons não compartilhados<sup>33</sup>.

Um ligante quelante é aquele que contém dois ou mais grupos funcionais distribuídos de forma que possam ocupar simultaneamente posições na primeira esfera de coordenação do mesmo íon metálico. O ligante ocupa mais do que uma das posições coordenativas, isto é, mais de um átomo de ligante ligam-se ao íon central<sup>33</sup>.

Werner foi o primeiro a sintetizar e reconhecer a importância dos compostos quelantes. A aplicação da teoria de coordenação de Werner para complexos possibilita a identificação de anéis quelatos e indica seu significado com respeito a estereoquímica de compostos de coordenação<sup>34</sup>.

São conhecidos agentes quelantes com três, quatro e seis átomos doadores de elétrons; estes são chamados de ligantes tri-, tetra- e hexadentados.

Os exemplos mais conhecidos são etilenodiamina  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$  (fig. 1.8), o ânion acetilacetato  $[\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3]$  cada um podendo ocupar duas posições de coordenação, e o íon etilenodiamina tetracetato  $(-\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2^-)_2$  (fig. 1.9), que pode ocupar as seis posições coordenativas do complexo octaédrico.

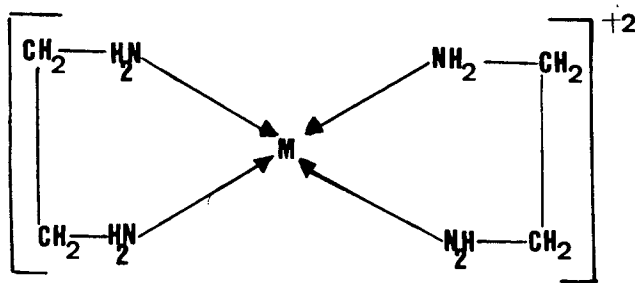


FIGURA 1.8 - Ligante bidentado - Etilenodiamina.

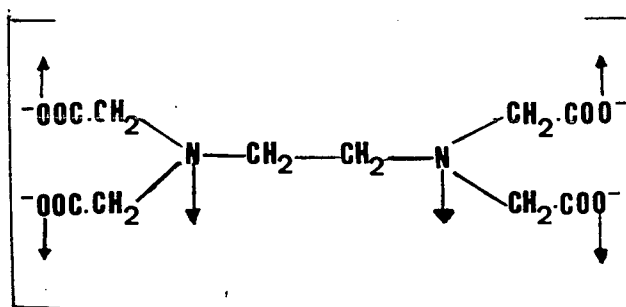


FIGURA 1.9 - EDTA

Os ligantes quelantes formam complexos de maior estabilidade, do que as moléculas de todas de um único grupo funcional análogo, pois a dissociação do complexo envolve a ruptura de duas ligações, em vez de uma<sup>30</sup>.

Em muitos casos, se tem demonstrado que em geral a diferença de entalpia entre sistemas quelatos e não quelatos não pode explicar o efeito quelato<sup>31</sup>, entretanto o principal fator de estabilidade é o entrópico, que é comum a todos os sistemas quelatos, sendo que alguns quelatos podem ainda ter outras fontes de estabilidade<sup>32</sup>.

Os quelatos são ainda mais estáveis quando formam um sistema de ligações duplas e simples (fig. 1.6) alternadas (ou conjugadas). A densidade eletrônica  $\pi$  é deslocalizada por todo o anel, que está então estabilizado por ressonância<sup>30</sup>.

Diversos complexos do tipo quelato tem importância biológica<sup>30</sup>, como por exemplo, a hemoglobina, a vitamina B<sub>12</sub> e a clorofila.

O organismo humano contém diversas substâncias que formam quelatos com metais, como a adrenalina, ácido cítrico e cortisona.

## 1.5. Compostos de Coordenação

A química inorgânica atual, tem contribuído muito para um avanço significativo de uma classe de substâncias denominadas compostos de coordenação<sup>35</sup>.

Compostos de coordenação são íons ou átomos metálicos, geralmente metais de transição, ligados a moléculas ou outros íons, através de ligações covalentes coordenadas. Alfred Werner e Sophus Mads Joergensen, foram os primeiros a realizar estudos de química de coordenação<sup>35</sup>.

Os íons metálicos nunca se encontram livres na natureza<sup>36</sup>. O ambiente químico que os cerca é constituído pelos ligantes (L) que definem a esfera interna de coordenação (fig. 1.10). Nessa esfera, os ligantes representados por íons ou moléculas que podem ser do próprio solvente, interagem diretamente com o íon metálico central e se orientam em função de requisitos eletrônicos e estéricos. A esfera mais externa (delimitada pela linha tracejada) é menos orientada. Nesta predominam moléculas do solvente interagindo por meio de forças dipolares e de pontes de hidrogênio com a primeira esfera de coordenação<sup>37</sup>.

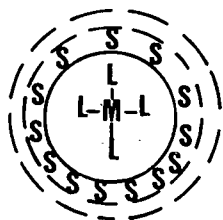


FIGURA 1.10 - Esferas internas (linhas cheias) e externa (tracejada) de coordenação.

Tradicionalmente, o íon metálico é considerado um receptor de pares de elétrons, ou ácido de Lewis, ao passo que o ligante é dito como doador de pares eletrônicos, ou base de Lewis<sup>29,38</sup>. Contudo, a interação metal-ligante pode envolver uma dualidade de comportamento nos casos em que ocorre retrodoação. Esse fato é característico de sistemas que apresentam orbitais  $\pi$ , nos quais o metal, ao receber elétrons  $\sigma$  do ligante, transfere simultaneamente

elétrons  $\pi$  para esse mesmo ligante<sup>29</sup>.

A formação das ligações nos complexos envolve contribuições eletrostáticas (coulômbicas), covalentes e de solvatação (ou do meio), isto é:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{cou.}} + E_{\text{cov.}} + E_{\text{solv.}} \quad \text{Eq 1.8}$$

## 1.6. Espectros Eletrônicos de Compostos de Coordenação

Considerações gerais:

Os espectros eletrônicos descrevem de maneira precisa aspectos fundamentais da interação da radiação eletromagnética com a matéria, registrando mudanças nos estados eletrônicos e elucidando os diversos mecanismos responsáveis pelo aparecimento de cor<sup>31</sup>.

A absorção ou emissão de radiação eletromagnética implica na alteração dos níveis energéticos das moléculas. Pode envolver estados eletrônicos de valência (UV-visível - IV Próximo), estados vibracionais (infravermelho), estados rotacionais, de spin etc...<sup>32</sup>

Uma transição eletrônica na região do visível e ultravioleta envolve essencialmente elétrons mais externos, ou de valência, com energias típicas na faixa de 20-100 kcal/mol.

No processo de excitação, o campo elétrico da radiação interage diretamente com o elétron de molécula, num dado estado de energia.

Os espectros eletrônicos de íons e complexos dos metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta.

Pode-se de uma maneira geral classificar as transições eletrônicas em um complexo metálico hexacoordenado  $ML_6$ , em:

1. Transição d-d: Os íons de metais de transição diferem dos demais pelo fato do nível de valência apresentar-se incompleto possibilitando transições eletrônicas dentro do próprio nível. Transições d-d são transições de campo ligante entre níveis energéticos originados pelos desdobramento dos orbitais d do metal, em função da simetria do campo cristalino do ligante<sup>33</sup>. Estas transi-

ções são proibidas pela regra de Laporte, razão pela qual são relativamente pouco intensas<sup>30</sup>. Nos complexos, os orbitais  $d$  passam a ter energias diferentes devido ao desdobramento. Os termos espectroscópicos do íon livre também são desdobrados pelo campo cristalino, logo o número de estados eletrônicos cresce consideravelmente. Para um complexo octaédrico, o desdobramento dos orbitais  $d$  em  $e_g$  e  $t_{2g}$  é caracterizado pelo parâmetro de campo cristalino  $Dq$ .

2. Transição Interna no Ligante: Muitos ligantes apresentam estados eletrônicos excitados de baixa energia, por exemplo, moléculas aromáticas, absorvendo na região do visível e ultravioleta. Nesses casos, as transições eletrônicas características, dos mesmos também podem ser observadas nos complexos, com ligeiras perturbações provocadas pelos íons metálicos atuando como substituintes<sup>39</sup>.

3. Transição de Transferência de Carga: Da formação do complexo surge a possibilidade de excitação de um elétron de um orbital localizado principalmente no ligante para um orbital localizado principalmente no metal e vice-versa. Transições deste tipo são denominadas de "transferência de carga" ligante para o metal (LMCT) ou metal para o ligante (MLCT)<sup>32</sup>. A maioria das transições de transferência de carga são permitidas por Laporte, sendo muito mais intensas do que as transições  $d-d$ , ocorrendo no mesmo complexo, razão pela qual podem mascará-las. Transições no sentido metal-ligantes são esperadas quando o metal for um bom doador de elétrons (baixa P.I.) e o ligante bom receptor de elétrons (alta A.E.)<sup>39</sup>. Processos de transferência de carga apresentam geralmente maior energia que as transições de campo cristalino, situando-se na região ultra-violeta próximo ou distante do espectro eletromagnético. Contudo se o metal for facilmente oxidado e o ligante facilmente redutível, ou vice-versa, as transições podem ocorrer na região visível.



A figura 1.11, descreve um diagrama de orbital molecular simplificado para um complexo octaédrico, apresentando os possíveis tipos de transições.

Transições d-d e transferência de carga representam os principais processos eletrônicos que dão origem a cor por absorção seletiva de radiação eletromagnética. As cores surgem devido à absorção de parte do espectro visível pelos íons e seus ligantes associados<sup>32</sup>. A intensidade de absorção diz respeito à probabilidade de transição limitada pelas restrições de spin ou de simetria dos estados eletrônicos. A análise das intensidades nos auxilia a fazer atribuições das possíveis transições, e permite aprofundar nosso conhecimento a cerca da estrutura eletrônica da molécula<sup>39</sup>.

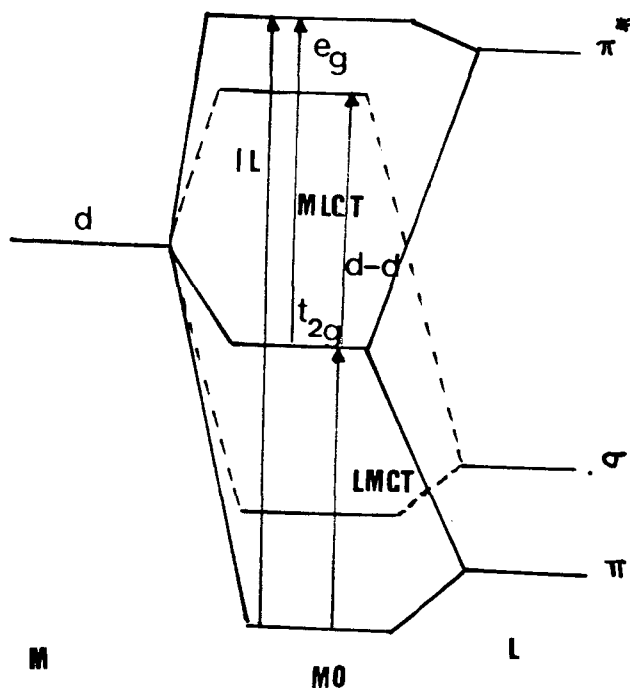


FIGURA 1.11 - Diagrama simplificado de orbitais moleculares para um complexo octaédrico  $ML_6$ , apresentando interações  $\sigma$  e  $\pi$ .

## 1.7. Química do Ferro

Complexos de Fe(II) e Fe(III), estados importantes de oxidação do ferro em solução aquosa, tem exercido grande importância em nosso entendimento de mecanismos de substituição e processo redox<sup>40</sup>.

O estado de oxidação (+2) é o mais estável existindo em solução aquosa. O estado (+3) é ligeiramente oxidante.

O íon Fe(II) apresenta uma química de coordenação extensiva, formando um número muito grande de complexos, a maioria sendo octaédrico.

Ferro(II) apresenta configuração eletrônica  $d^6$ , originando geralmente complexos hexacoordenados de alto spin, com algumas exceções como ferrocianeto,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ , nitroprussiato  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{-2}$  e complexos como orto-fenantrolina  $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{+2}$ .

Complexos octaédricos de configuração  $d^6$ , com ligantes fracos apresentam estrutura de "spin alto" (campo ligante fraco) com quatro elétrons desemparelhados. Complexos na forma de spin alto são pouco estabilizados pelo campo ligante, sendo bastante lábeis em solução<sup>29</sup>. Ligantes fortes, como a fenantrolina e  $\text{CN}^-$ , provocam pareamento de spins e, como consequência diamagnetismo. Estes complexos são mais estáveis que os de "spin alto", pois apresentam uma maior energia de estabilização do campo cristalino, sendo estes complexos os mais inertes dentre todas as configurações<sup>32</sup>. Esse comportamento pode ser explicado pela perda da ECC no processo de substituição<sup>29</sup>.

O íon Fe(II) forma poucos complexos tetraédricos, sendo estes relativamente estáveis, apesar de serem um suave agente redutor.

O íon Fe(III) manifesta maior tendência para a formação de complexos do que o ferro (II). Uma das características deste íon em solução aquosa é a sua tendência a hidrólise. Ferro(III) forma um grande número de complexos a maioria dos mesmos sendo octaédricos.

Forma também poucos complexos tetraédricos<sup>32</sup>.

O íon ferro(III) manifesta maior afinidade frente a ligantes que coordenam mediante o oxigênio, especialmente com os íons monofosfatos, polifosfatos e oxalato.

Existem duas categorias de complexos de ferro(III): uma com momento magnético elevado e outra com baixo momento magnético<sup>31</sup>.

Nos primeiros os ligantes são eletrostaticamente ligados ao íon  $\text{Fe}^{+3}$  e o átomo de ferro apresenta uma configuração com cinco elétrons não emparelhados, por exemplo, o composto  $(\text{NH}_4)_3[\text{FeF}_6]$ . O íon  $\text{FeF}_6^{-3}$  consiste de íons  $\text{F}^-$  octaedricamente dispostos em torno do íon  $\text{Fe}^{+3}$ .

Os complexos da segunda categoria, por exemplo, o íon hexacianoferrato (III),  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ , envolvem ligações covalentes. Os baixos momentos magnéticos correspondem a um elétron não emparelhado e o átomo de ferro faz uso de orbitais híbridos  $d^2sp^3$  para aceitar os pares isolados de elétrons dos grupos ligantes.

Assim, na presença de ligantes fracos o íon ferro (III) de configuração  $d^5$ , forma complexos que levam a uma estrutura de "spin alto", sendo que qualquer transição d-d será "proibida", pois envolverá promoção e inversão de spin<sup>29</sup>. Transições deste tipo são muito fracas, tendo pouca probabilidade de ocorrer. Ligantes fortes como  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  e oxalato levam a uma estrutura com spins emparelhados<sup>28</sup>.

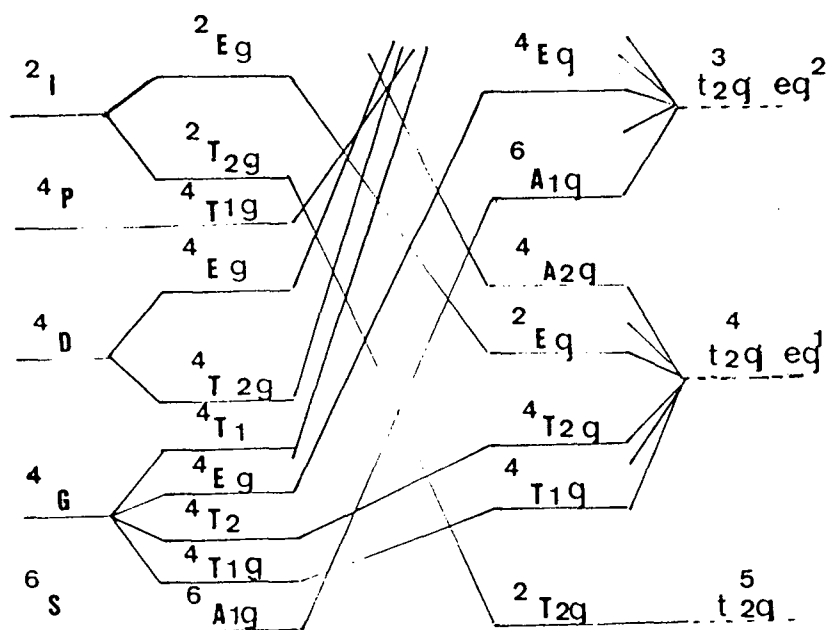
### 1.8. Espectroscopia Eletrônica do Complexo de Ferro

Os complexos de ferro(II) com ligantes de campo forte como bipyridina, fenantrolina e oxima-imino, apresentam uma configuração eletrônica  $d^6$  de baixo spin. O estado fundamental para os complexos de baixo spin apresenta-se como uma mistura dos estados do íon livre. As configurações  $d^5$  e  $d^6$  apresentam como estado fundamental os termos  $^2I$  e  $^1I$ , respectivamente, se desdobrando em vários termos devido a presença dos ligantes, dos quais os termos  $^2T_{2g}$  e  $^1A_{1g}$  respectivamente, são os mais importantes, sendo estabilizados principalmente devido ao campo dos ligantes<sup>32</sup>.

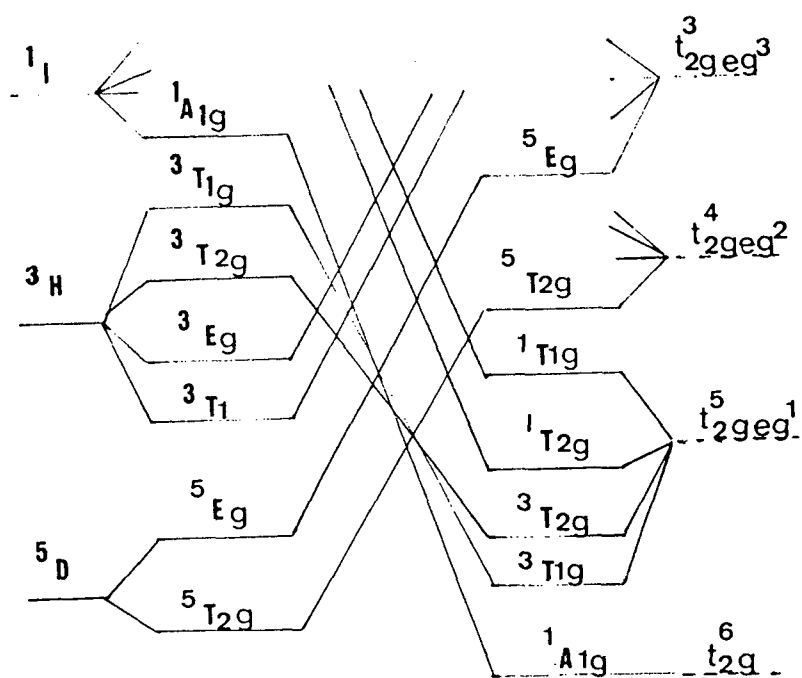
As transições esperadas são aquelas onde não ocorre a troca de multiplicidade de spin. A partir do emparelhamento de spins, os termos  $^1A_{1g}$  e  $^2T_{2g}$  passam a constituir o estado fundamental com transições esperadas entre estes termos e outros de mesma multiplicidade ( $^1T_{1g}$ ,  $^1T_{2g}$ ,  $^1E_g$ ,  $^1A_{2g}$  e  $^1A_{1g}$ ) e ( $^2A_{2g}$ ,  $^2T_{1g} \leftarrow ^2T_{2g}$ ,  $^2E_g \leftarrow ^2T_{2g}$ ,  $^2A_{1g} \leftarrow ^2T_{2g}$ ) respectivamente, conforme está descrito nos diagramas de níveis energéticos (figura 1.12 a e b) para o caso de complexos octaédricos de configuração  $d^5$  e  $d^6$ <sup>32</sup>.

Para um íon  $d^6$  de baixo spin, observa-se duas transições de menor energia. Para um íon  $d^5$  de baixo spin, o efeito Jahn-Teller e as transições proibidas contribuem para o alargamento da banda de transição<sup>41</sup>.

Termos	Campo	Campo	Termos	Configurações de
Ion-livre	cristalino	cristalino	campo	campo forte.
	fraco	intermediário	forte	



(a)



(b)

FIGURA 1.12 (a) e (b) - Diagrama de níveis de energia para uma configuração  $d^5$  e  $d^6$ , respectivamente.

### 1.9. Química dos Complexos de Ferro-Oxima

As oximas são ligantes relativamente novos<sup>42</sup>, existindo poucos ligantes oximatos conhecidos. A maioria dos trabalhos realizados com estes ligantes foram feitos com níquel, existindo poucos estudos sobre complexos de ferro oximas<sup>7-13,42-51</sup>.

Uma das características muito importante destes ligantes é a existência de uma concentração localizada de carga negativa sobre o átomo metálico central e de um N<sup>-</sup> fortemente cromóforo provido de uma forte ligação  $\sigma$  metal-ligante<sup>47</sup>.

Com o metal ferro foram realizados estudos com o ligante hexadentado, 3,14-dimetil-4,7,10,13-tetraazahexadeca-3-14-diene-2,15-dione dioxima (H<sub>2</sub>L), figura (1.13) por Chakravorty<sup>8</sup>, Lappin e Laranjeira<sup>42</sup>, Laranjeira e Medeiros<sup>49</sup> e com o tridentado 2-(2-amino ethyl)imino-3-butanona-oxima (HL), figura (1.14)<sup>47</sup>, o qual contém em sua estrutura um grupo amina, um imina e outra oxima.

Mais recentemente foram sintetizados ligantes similares ao ligante tridentado por Franco e Levi<sup>3</sup> tais como: Diacetil monooxima- $\beta$ -Piridil(2)-Metilimina (DPMH)<sup>52</sup>, figura (1.15) e Diacetil monooxima  $\beta$ -Piridil (2)-Etilimina (DPEH)<sup>53</sup>, figura (1.16).

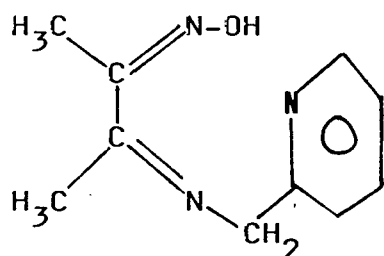


Fig. 1.15 - DPMH

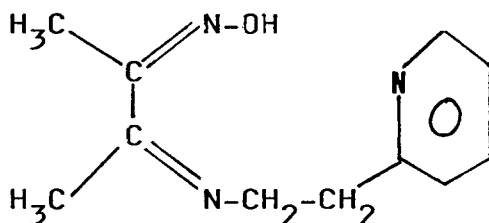


Fig. 1.16 - DPEH

Na literatura encontra-se descrito alguns trabalhos realizados com complexos de ferro oxima, tais como: estudo espectroscópico e estrutural de complexo de ferro oxima com o ligante vic-dioxima, (Hvdo),  $\text{Fe}(\text{Hvdo})_2\text{D}_2$  (fig. 1.17)<sup>42</sup>, onde D é um ligante axial neutro;

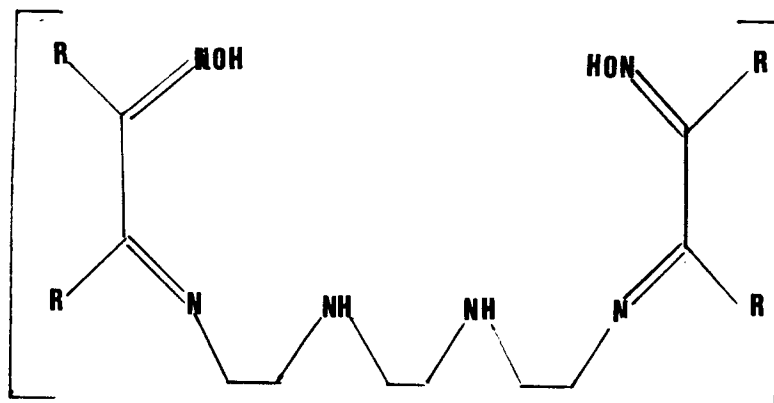


FIGURA 1.13 - Ligante imino-oximato:  $\text{H}_2\text{L}$

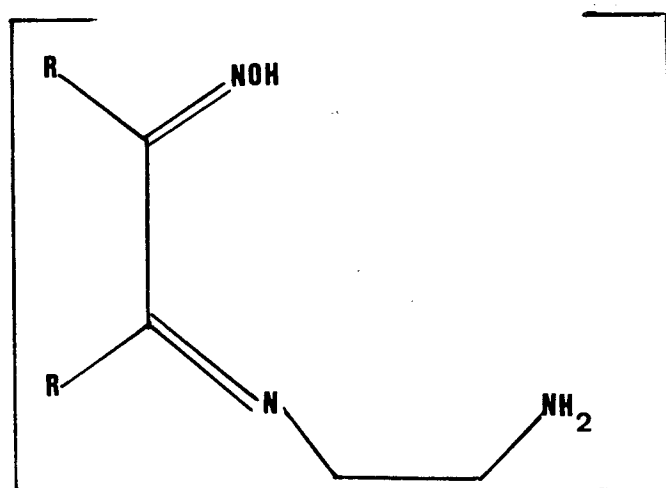


FIGURA 1.14 - Ligante imino-oximato: HL

estudos estruturais para os complexos  $\text{Fe}(\text{H}_{\text{miox}})_2 \cdot (\text{Im})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_{\text{dmg}})_2 (\text{Im})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , onde  $\text{H}_{\text{miox}}$  = ciclo hexanidrona dioxima;  $\text{Im}$  = imidazol e  $\text{H}_{\text{dmg}}$  = dimetilglioxima<sup>42</sup>; e

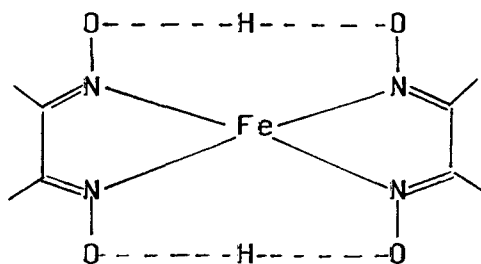


Fig. 1.17 -  $\text{Fe}(\text{Hvdo})_2\text{D}_2$

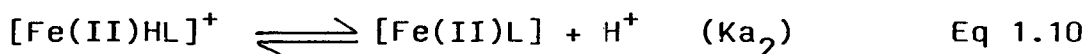
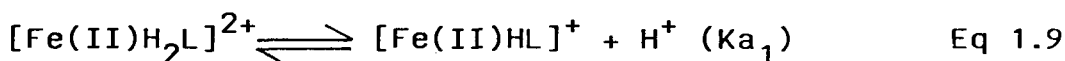
estudos espectroscópicos, estrutural e eletroquímico para complexos ferrosos de dimetilglioxima realizados por Jillot e Williams<sup>42</sup>.

Estes ligantes são importantes, pois geralmente formam complexos termodinamicamente estáveis.

Um estudo termodinâmico detalhado<sup>7,47,54</sup> sobre o complexo de  $\text{Fe}(\text{II})\text{H}_2\text{L}$  foi realizado por Chakravorty e outros, sendo que o complexo apresentou propriedades diamagnéticas, exibindo duas bandas eletrônicas intensas em solução aquosa (515 nm,  $\epsilon = 6300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ; ~434 nm (ombro)  $\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

A primeira transição foi atribuída a uma transferência de carga metal-ligante.

As duas constantes de protonação para o ligante hexadentado, foram determinadas por Mohanty e Chakravorty, sendo igual a  $\text{pK}_{\text{a}1} = 4,75$  e  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7,45$ , através do método potenciométrico<sup>54</sup>, conforme as seguintes equações de equilíbrio:



Pelo estudo cinético, realizado por Laranjeira e Medeiros, obteve-se os valores de  $\text{pK}_{\text{a}1} = 4,97$  e  $\text{pK}_{\text{a}2} = 7,83$ <sup>49</sup>.



Estudos de voltametria cíclica do complexo  $[\text{Fe(II)H}_2\text{L}]^{+2}$ <sup>47</sup> foram feitos em meio tamponado e em uma larga faixa de pH. As experiências revelaram uma dependência de pH, conforme as reações:



Os estudos de voltametria cíclica indicam a presença de diferentes espécies de Fe(III): desprotonada,  $[\text{Fe(III)L}]^+$  e protonada  $[\text{Fe(III)LH}_2]^{+2}$ . Existem muito poucas informações na literatura à respeito dos correspondentes complexos de  $\text{Fe(III)L}^+$ .

Os valores dos potenciais (Vvs N.H.E.) medidos em solução 0,1M de NaCl para os acoplamentos acima são apresentados na tabela (1.1).

**Tabela 1.1** - Potenciais dos pares redox do complexo ferro-oxima-imino-amino (V vs ENH, a 298K).

Par Redox	$E_{298}^{0'}$ /V
$[\text{Fe(III)L}]^+ / [\text{Fe(II)H}_2\text{L}]^{2+}$	0,90 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)L}]^+ / [\text{Fe(II)HL}]^+$	0,59 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)L}]^+ / [\text{Fe(II)L}]$	0,12 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)HL}]^{2+} / [\text{Fe(II)HL}]^+$	0,45 <sup>(b)</sup>

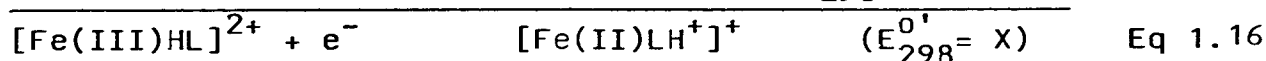
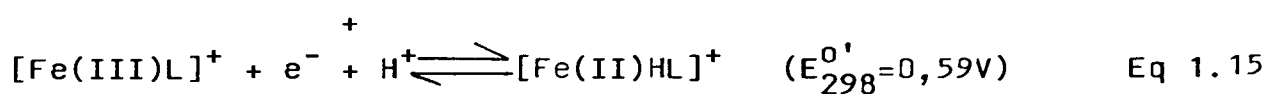
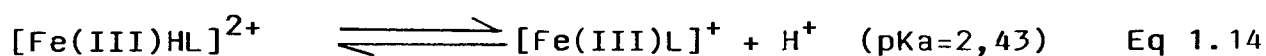
(a) = valor calculado por voltametria cíclica<sup>57</sup>

(b) = valor estimado a partir das equações.

Os primeiros trabalhos cinéticos com o ligante hexadentado foram realizados por Laranjeira e Lappin, através da reação de transferência de elétrons entre o complexo ferro(III)amino-imino-oxima e ácido ascórbico<sup>55</sup>. O complexo Fe(III)L<sup>+</sup> foi preparado, por oxidação química ou eletroquímica em solução aquosa, a partir do correspondente complexo de Fe(II)L.

Observa-se neste trabalho que as constantes de velocidade de segunda ordem apresentam uma forte dependência sobre o pH, o que sugere que efeitos de duas protonações estão envolvidas na lei de velocidade da reação. O ácido ascórbico é conhecido por mostrar comportamento de protonação na faixa de pH estudado (1,75-6,0) com um pKa = 4,03, sendo a segunda protonação atribuída a presença da espécie Fe(III)-oxima-imino-amino, com um pKa = 2,43<sup>53</sup>.

Tendo sido determinada a pKa da espécie [Fe(III)HL]<sup>2+</sup> como sendo 2,43, foi calculado o seu potencial redox com o uso do esquema abaixo:



Através da relação:

$$\Delta E_{298}^{0'} = (X - 0,59\text{V}) \quad \text{Eq 1.17}$$

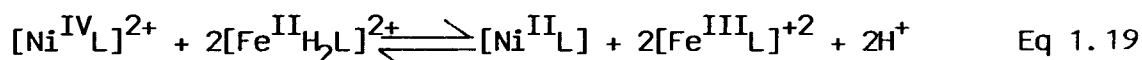
e da relação termodinâmica dos potenciais com a constante de equilíbrio (Ka), temos:

$$\log K_a = \Delta E_{298}^{0'} / 0,059 \quad \text{Eq 1.18}$$

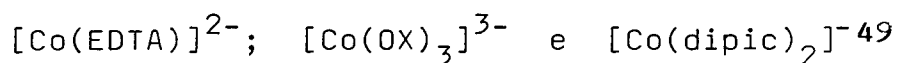
$$(\text{pKa} = 2,43 \implies \log K_a = -2,43)$$

Da equação 1.17, temos que  $X = 0,45V$ <sup>54</sup>.

Os estudos da reação entre os complexos,  $[Ni^{IV}_L]^{+2}$  e  $[Fe^{II}H_2L]^{2+}$  mostraram resultados estequiométricos consistentes com a equação<sup>42</sup>:



Laranjeira e Medeiros realizaram estudos cinéticos entre o complexo hexadentado e complexos de cobalto:



A partir destes estudos foi verificado que o complexo de ferro hexadentado apresenta excelentes características tanto como redutor como oxidante, suportando pH's extremos durante as reações. Neste trabalho foi confirmado a forte dependência de pH, apresentada pelo complexo de ferro, bem como o seu primeiro  $pK_a = 4,97$  e o segundo  $pK_a = 7,83$ . Foi confirmado ainda o valor do potencial de redução para a espécie monoprotonada do complexo de ferro,  $E_{298}^{0'}(Fe^{III}/Fe^{II}LH)^{+2|1+} = 0,47V$ . A etapa determinante da reação, ocorre com a transferência de elétrons. As reações entre a espécie desprotonada  $[Fe^{III}/II L]^+$  e os complexos  $Co^{III}(EDTA)^-$ ,  $Co^{III}(OX)_3^{3-}$  e  $Co^{III}(dipic)_2^-$ , (constante de velocidade de auto-troca  $K_{11} = 3,23 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ ), obedecem a Teoria de Marcus e sugere que um mecanismo via esfera externa é dominante.

Um fator importante observado em todos os estudos cinéticos com o complexo hexadentado  $[Fe(II)H_2L]^{+2}$  foi a verificação de uma forte dependência de pH, envolvendo duas protonações no complexo hexadentado ferro-oxima-imino-amino, apresentando uma inflexão levemente acentuada correspondente a primeira protonação, seguida de outra inflexão, fortemente acentuada, a qual corresponde a segunda protonação<sup>42</sup>.

### 1.10. Química da L-Cisteína e Cistina

A cisteína é um aminoácido contendo três grupos ionizáveis: carboxil, amino e tiol (-SH)<sup>56</sup>. Os grupos funcionais permitem que a cisteína coordene com vários tipos de metais<sup>57</sup>. A estrutura da cisteína está representada abaixo (fig. 1.18).

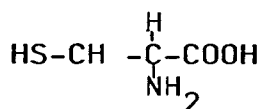


Fig.(1.18) - CYS

A cisteína apresenta grande importância biológica, pois trata-se de um aminoácido natural. Sua função nas proteínas é a produção de grupos - SH livres e dissulfetos, enquanto os grupos amino e carboxílico estão envolvidos na formação de ligações peptídicas<sup>35,41</sup>.

O estudo das propriedades químicas da cisteína se faz necessário, assim como o estudo da determinação e correta interpretação dos dados termodinâmicos, associados a ionização de seus prótons, sendo um fator importante para o entendimento do funcionamento da cisteína em sistemas biológicos<sup>35</sup>. A ionização da L-cisteína é polêmica. Muitos trabalhos foram desenvolvidos com relação a determinação de constantes de ionização e constantes de estabilidades destes ligantes, porém muitas dúvidas ainda permanecem<sup>35</sup>.

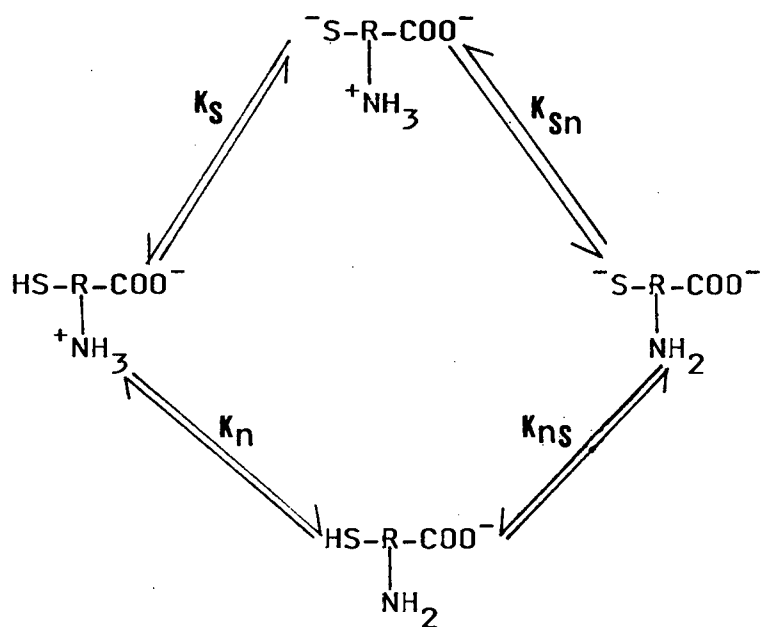
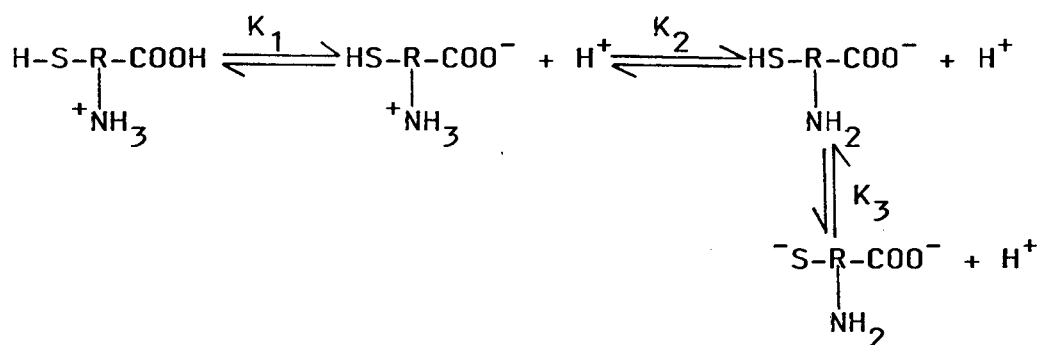
O grupo carboxil (-COOH) da cisteína possui um pKa baixo e de fácil determinação e identificação<sup>56,58</sup>. Os grupos amino (-NH<sub>2</sub>) e tiol (-SH) ionizam a valores de pH mais altos, porém existem dúvidas quanto a quem se ioniza primeiro, se o grupo -NH<sub>2</sub> ou grupo -SH.

Alguns autores<sup>57</sup>, sugerem que o segundo próton a ionizar é o do caminho oposto, onde o grupo -SH ioniza primeiro do

que o grupo  $\text{-NH}_2$ . Mais recentemente<sup>59-94</sup>, o emprego de várias técnicas tem proporcionado a verificação de que estes dois prótons, se ionizam simultaneamente nas duas faixas de pH, em grande parte devido a semelhança da força ácida destes dois grupos.

O esquema 1.1, mostra a ionização total da cisteína, onde  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  representam as constantes de ionização macroscópicas da cisteína e podem ser determinadas a partir da equação 1.20, onde  $\underline{n}$  assume os valores de 1, 2 e 3, e  $\text{H}_3\text{RS}$ ,  $\text{H}_2\text{RS}$  e  $\text{HRS}$  são as espécies protonadas da cisteína e  $\text{RS}$  a espécie completamente desprotonada da cisteína.

Esquema 1.1 - Esquema de Ionização da Cisteína



As constantes  $K_S$ ,  $K_N$ ,  $K_{SN}$  e  $K_{NS}$  representam as constantes de ionização microscópicas da cisteína<sup>41</sup>. Essas constantes são decorrentes da força ácida dos grupos tiol e amino serem similares.

$$K_n = \frac{|H_{n-1}RS| |H^+|}{|H_nRS|} \quad \text{Eq. 1.20}$$

Tabela 1.2 - Constantes de Ionização da Cisteína

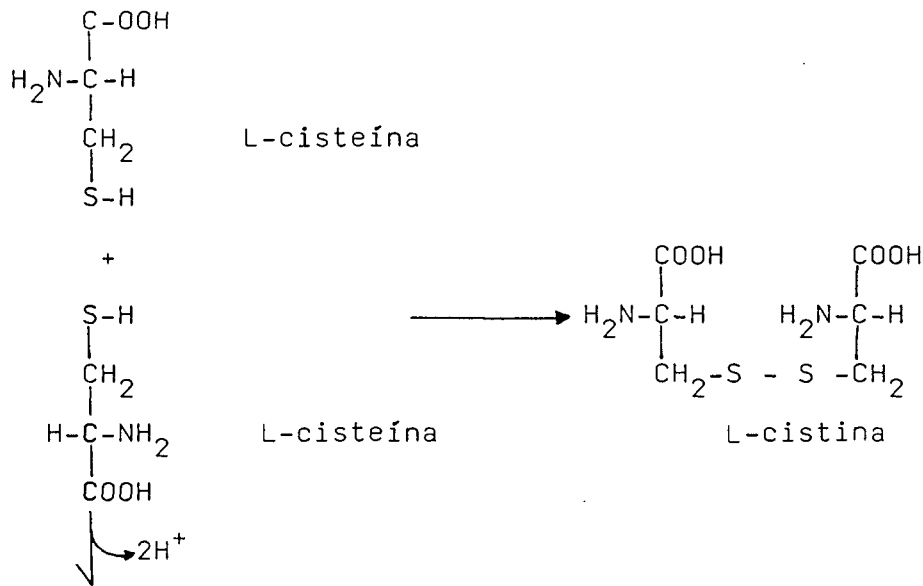
	a	b
$pK_1$	1,71	2,12
$pK_2$	8,33	8,21
$pK_3$	10,78	10,38
$pK_S$	8,53	8,45
$pK_N$	8,86	8,58
$pK_{NS}$	10,03	10,00
$pK_{SN}$	10,36	10,15

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

(b) Ref. 62.

O grupo tiólico ou o sulfidrílico da cisteína desempenha papel importante na atividade biológica das proteínas. Esse grupo muito reativo é altamente suscetível à oxidação do dissulfeto pelo oxigênio atmosférico na presença de sais de ferro ou por outros agentes oxidantes suaves. O produto de oxidação é a cistina (esquema 1.2), na qual a ligação de dissulfeto constitui uma ponte covalente entre dois resíduos de cisteína<sup>65</sup>.

## Esquema 1.2 - Oxidação da cisteína e cistina



A L-cistina pode, por sua vez, ser reduzida a L-cisteína. O grupamento dissulfeto da cistina serve como uma ligação covalente cruzada entre duas cadeias polipeptídicas ou entre dois pontos de uma cadeia única.

A cistina (fig. 1.19) é biologicamente neutra, pois contém dois grupos amina e duas carboxilas, sendo pouco solúvel em água<sup>66</sup>.

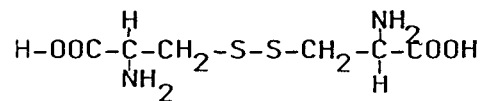


Fig. 1.19 - Estrutura da cistina

Pouca ou nenhuma cistina livre está presente nas células. A cistina das proteínas é formada pela oxidação dos resíduos de cisteína após a sua incorporação nas cadeias polipeptídicas. Não-enzimaticamente, a cistina pode ser formada pela oxidação pelo ar em soluções aquosas alcalinas de cisteína<sup>65</sup>.

Provavelmente, devido a cistina ser quase insolúvel em solução aquosa neutra, raramente poucas investigações com íons metálicos tem sido realizadas.



Encontrada na urina, especialmente após ingestão de cisteína, e em pelos de animais. Usualmente é obtida a partir de pelos de cavalo, o qual contém cerca de 8%<sup>67</sup>.

As constantes de ionização de cistina, são apresentadas na tabela 1.3.

**Tabela 1.3 - Constantes de Ionização da Cistina**

	a	b
$pK_1(\text{COOH})$	<1,00	1,00
$pK_2(\text{COOH})$	1,70	2,10
$pK_3(\text{NH}_3^+)$	7,48	8,02
$pK_4(\text{NH}_3^+)$	9,02	8,71

(a) Ref. 80

(b) Ref. 81

A solubilidade em água (g/l) a 25°: 0,112; a 50°: 0,239; a 75°:0,523; a 100°:1,142. Completamente solúvel em soluções aquosas abaixo de pH2 ou acima de pH8 <sup>81</sup>.

A cistina absorve fracamente em 240 nm devido a seu grupamento dissulfeto.

## 1.11. Cinética Química

### 1.11.1. Reações com Transferência de Elétrons

O processo de transferência de elétrons entre átomos ou moléculas desempenha funções extremamente importantes, tanto nos sistemas químicos puros, como nos sistemas físicos e biológicos. Essas reações constituem um processo redox elementar que inclui os sistemas químicos e eletroquímicos<sup>64</sup>.

As reações redox de complexos de metais de transição tem sido amplamente estudadas nas suas propriedades cinéticas e termodinâmicas<sup>5</sup>.

Reações com transferência de elétrons envolvem uma interação bimolecular direta entre um agente redutor e um agente oxidante<sup>42</sup>.

A maioria das reações redox para as quais foram desenvolvidas as teorias de Marcus e Hush, envolvem reagentes inorgânicos. A teoria de Marcus tem sido empregada para elucidar os fatores que governam a velocidade de transferência de elétrons nas reações entre complexos inorgânicos e metaloproteínas<sup>68</sup>.

As velocidades das reações com transferência de elétrons estão relacionadas com a probabilidade de ocorrer uma barreira energética, devido a uma elevada energia de ativação. Para que uma reação com transferência de elétrons possa ocorrer é necessário que os reagentes estejam em contato um com o outro, isto é, o orbital doador do agente redutor interage com o orbital receptor do agente oxidante<sup>49</sup>. Este processo pode ocorrer com os reagentes sob colisão, chegando à dois casos limites (figura 1.20)<sup>69</sup>:

a) Reação não adiabática: os reagentes saltam para o perfil dos produtos.

b) Reação adiabática: os reagentes vão naturalmente para o perfil dos produtos.

Taube e colaboradores através de estudos verificaram que os processos redox podem ocorrer através de dois tipos distintos de mecanismo de reação: um por esfera externa e outro por esfera interna<sup>40</sup>.

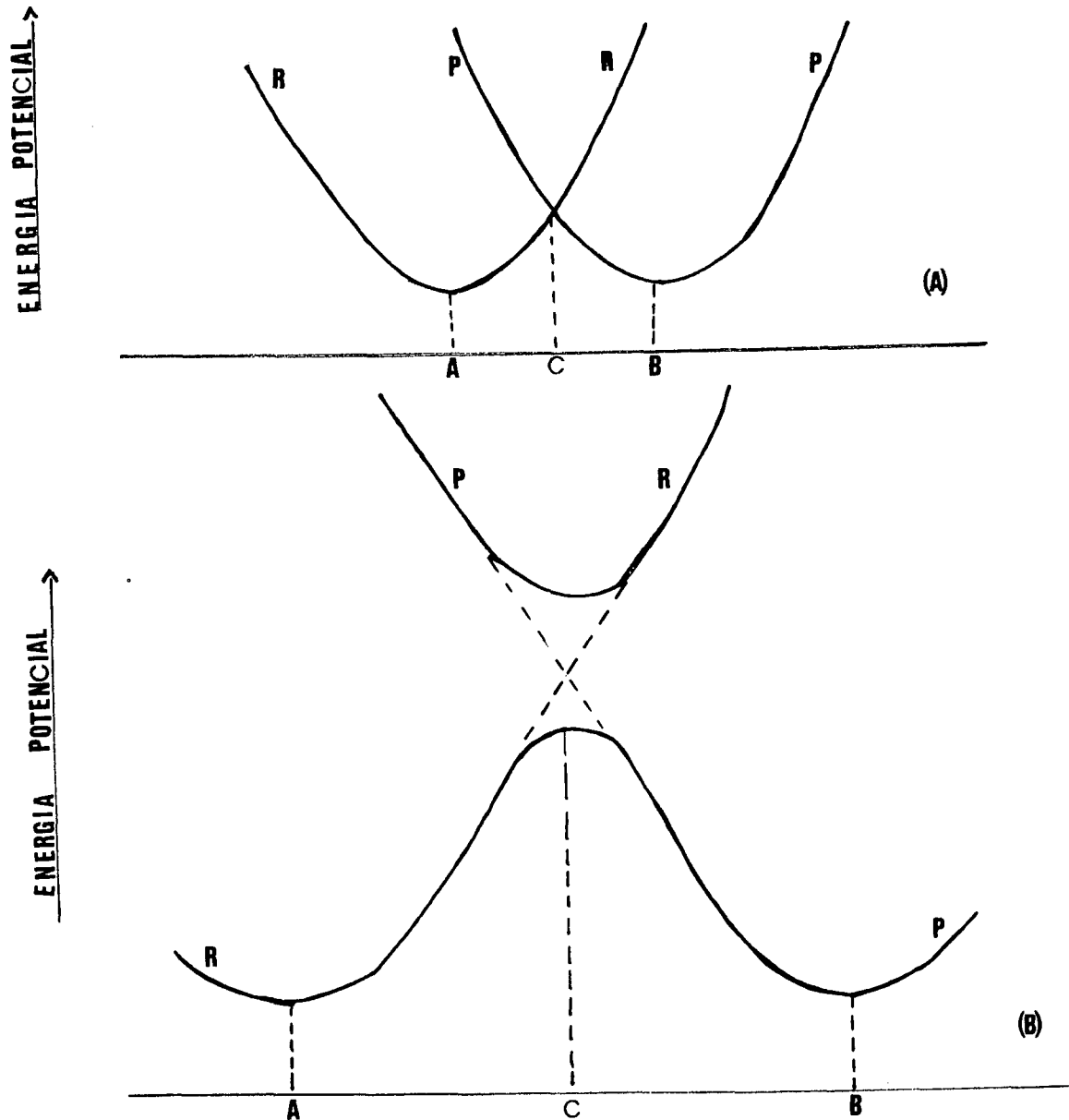


FIGURA 1.20 - Perfil de energia de superfície dos reagentes  $R(OX_1 + Red_2)$  e dos produtos,  $P(Red_1 + OX_2)$  de uma reação de auto-troca de elétrons ( $\Delta G^\circ = 0$ ) como uma função da configuração nuclear de todos os átomos do sistema  
(A) = não adiabático; (B) = adiabático.

### 1.11.2. Mecanismo de Transferência de Elétrons por Esfera Externa

O critério essencial para o mecanismo de transferência de elétrons de esfera externa é que a esfera interna de ambos os reagentes sejam preservados intactos no estado de transição. Não é observado durante o processo de transferência de elétrons qualquer quebra ou formação de ligações químicas e alteração estrutural dos componentes do sistema reativo. Observando-se os produtos da reação não se observa a transferência de ligantes entre os reagentes.

Outro critério que caracteriza o mecanismo de esfera externa é a velocidade da reação a qual deve ser mais rápida do que qualquer substituição dos ligantes envolvidos. A energia de ativação para esse processo químico, é menor do que para aquele na qual ocorre quebra de ligação entre o metal e o ligante.

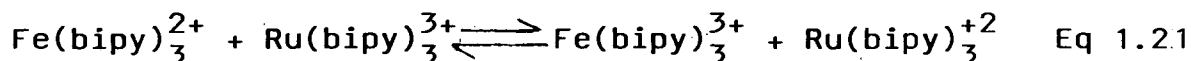
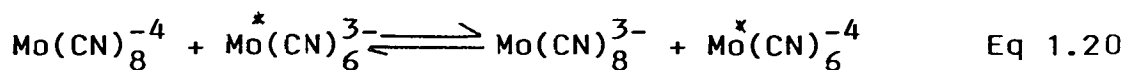
Esse processo requer que sejam observadas as restrições impostas pela barreira de Franck-Condon, as quais exigem um tempo de meia vida curto para as transições eletrônicas ( $10^{-15}$ s) comparada com aquelas para efetivar os movimentos nucleares ( $10^{-13}$ s)<sup>70</sup>.

Pode ocorrer algumas distorções na esfera de coordenação externa e vizinhanças dos reagentes e produtos, devido a mudança do estado de oxidação após a transferência de elétrons.

Oliveira<sup>41</sup> e Giacomelli<sup>69</sup>, respectivamente, realizaram estudos cinéticos entre os aminoácidos cisteína e metionina e complexos de Fe(II)- $\alpha$ -diiminos, cujos mecanismos propostos foram o de esfera externa, pelo fato de os ligantes  $\alpha$ -diiminos serem muito resistentes para serem deslocados da camada de coordenação interna do metal<sup>13</sup>.

Um mecanismo de esfera externa está sendo ilustrado nas equações 1.20 e 1.21, pelo fato de as esferas de coordenação de

ambos, tanto o oxidante como o redutor, não mudarem durante o processo de transferência de elétrons<sup>71</sup>.



### 1.11.3. Mecanismo de Transferência de Elétrons por Esfera Interna

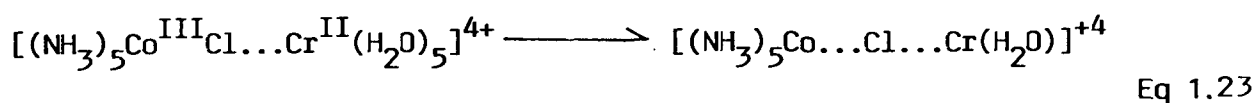
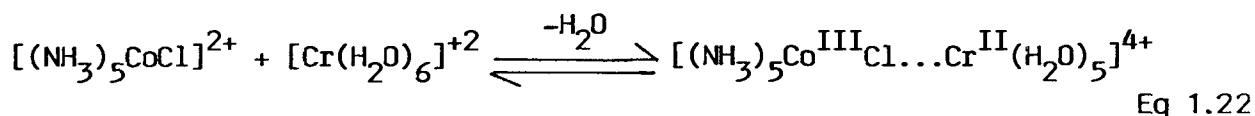
Esses processos químicos envolvem um estado de transição binuclear. A união entre esses dois centros metálicos, é estabelecida por um ligante ponte, através do qual é feita a passagem de elétrons. Para ocorrer esse tipo de reação, é necessário que um intermediário seja formado durante o processo e que um dos centros metálicos seja mais lábil, ficando o ligante ponte preso ao centro metálico mais estável<sup>49</sup>.

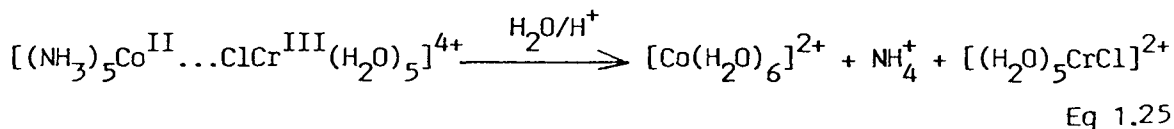
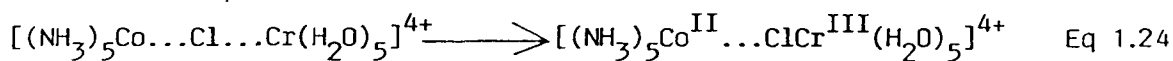
Os primeiros estudos sobre reação de transferência de elétron de esfera interna foram realizados por Taube<sup>40</sup>.

O tratamento teórico dessas reações dependem da estabilidade do intermediário binuclear, cuja química pode ser muito diferente da dos reagentes<sup>72</sup>.

As velocidades das reações de esfera interna dependem da natureza de ligante.

Os vários processo redox para um suposto mecanismo na esfera-interna está ilustrado nas equações 1.22 - 1.25:





Foi demonstrado por Taube e colaboradores que a ponte de cloro entre os dois centros metálicos ocorre antes que o  $\text{Cr}^{+2}$  seja oxidado<sup>73</sup>.

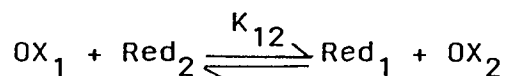
O uso de traçadores isotópicos prova que o cloro ligado ao cromo é proveniente de complexo de cobalto e não de íons cloreto livres na solução.

Evidentemente, que o estado de transição tem estrutura  $(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{Cl}-\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{4+}$  no qual o átomo de cloro atua como ligante ponte. Nesse caso o estado de transição rompe-se de forma que o átomo de cloro seja transferido para o átomo de cromo (III) (produto)<sup>5</sup>.

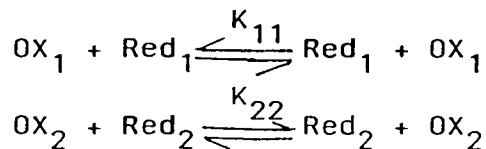
#### 1.11.4. Teoria de Marcus

Marcus e outros<sup>40</sup> desenvolveram um tratamento teórico mais detalhado para reações de transferência de elétron pelo mecanismo de esfera externa, o qual prediz que existe uma relação simples entre a velocidade de reações cruzadas homogêneas e os processos correspondentes de auto-troca eletrônica.

Considerando a seguinte reação cruzada:



E as respectivas reações de auto-troca de elétrons:



onde,  $OX_1$  e  $OX_2$  = oxidantes 1 e 2

$Red_1$  e  $Red_2$  = redutores 1 e 2

A constante de velocidade da relação cruzada pode ser calculada pela equação 1.26.

$$K_{12} = (K_{11} \cdot K_{22} \cdot K_{12} \cdot f_{12})^{1/2} \quad \text{Eq 1.26}$$

onde

$$\ln f_{12} = (\ln K_{12})^2 / [4 \ln(K_{11} K_{22} / Z^2)] \quad \text{Eq 1.27}$$

$K_{11}$  = constante de velocidade de segunda ordem de auto-troca da reação (1)

$K_{22}$  = constante de velocidade de segunda ordem de auto-troca da reação (2)

$K_{12}$  = constante de velocidade de segunda ordem para a reação cruzada (1) e (2)

$K_{12}$  = constante de equilíbrio para a reação cruzada (1) e (2)

$Z$  = frequência de colisões entre moléculas neutras em solução ( $10^{11} M^{-1} s^{-1}$ )

$f$  = termo de correção para a diferença na energia livre de duas espécies reagentes.

Assim, na medida em que essa diferença se aproximar de zero o valor de  $f$  se aproximará da unidade<sup>74</sup>.

Durante a transição eletrônica de uma reação redox a distância internuclear e as velocidades nucleares não podem sofrer alterações. Contudo, um estado comum deve ser alcançado para cada reagente antes da transferência de elétrons, sendo que deve ser calculado para este estado, por alguma teoria, a energia livre de reorganização  $\Delta G^*$ , para mudar as coordenadas atômicas, partindo dos seus valores de equilíbrio.

Marcus alcançou grande sucesso com sua teoria, onde propõe interações eletrônicas pequenas entre as espécies reagentes, tratando-se como esferas rígidas de raio  $a_1$  e  $a_2$ , dentro do qual não ocorre mudança de distância interatômica durante a reação<sup>40</sup>.

Marcus derivou a seguinte expressão:

$$\Delta G^* = \frac{W^I + W^P}{2} + \frac{\lambda_0 + \lambda_1}{4} + \frac{\Delta G^0}{2} + \frac{(\Delta G^0 + W^P - W^I)^2}{4(\lambda_0 + \lambda_1)} \quad \text{Eq 1.28}$$

onde:

$W^I$  = trabalho requerido para transportar os reagentes até suas distâncias médias de separação ( $a_1$  e  $a_2$ ).

$W^P$  = trabalho para remover os produtos para o infinito

$\lambda_0$  = energia livre requerida para reorganizar as moléculas do solvente em volta dos reagentes (esfera externa de coordenação)

$\lambda_1$  = energia livre requerida para reorganizar a esfera interna de coordenação dos reagentes.

$\Delta G^0$  = energia livre padrão. Essa é a energia livre de reação quando os reagentes estão infinitamente separados. Para reações de auto-troca,  $\Delta G^0 = 0$ .

A energia livre,  $\Delta G^*$  está relacionada com a energia livre de ativação ( $\Delta G^\ddagger$ ), através da equação 1.29

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^* + RT \ln(\bar{k}T/h.z) \quad \text{Eq 1.29}$$

onde:

$\bar{k}$  = constante de Boltzmann

$h$  = constante de Planck

$z$  = frequência de colisões entre dois reagentes em solução neutra ( $10^{11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )

$\Delta G^*$  = relaciona-se com a constante de velocidade, através da equação 1.30:



$$k = Z \exp \left( - \frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad \text{Eq 1.30}$$

Assim, torna-se possível em princípio calcular a constante de velocidade de uma reação redox por mecanismo de esfera externa, a partir de parâmetros fixos não cinéticos.

## 1.12. Espectroscopia Mössbauer

A base do efeito Mössbauer é a emissão de raios  $\gamma$  por um núcleo radioativo, e a subsequente reabsorção destes raios  $\gamma$  por outros núcleos de mesmo tipo. Para isso o raio  $\gamma$  tem que ter energia  $E_0$  suficiente para excitar o núcleo do estado fundamental para o estado excitado e ainda energia  $E_R$  para compensar o seu recuo (fig. 1.21)<sup>75</sup>.

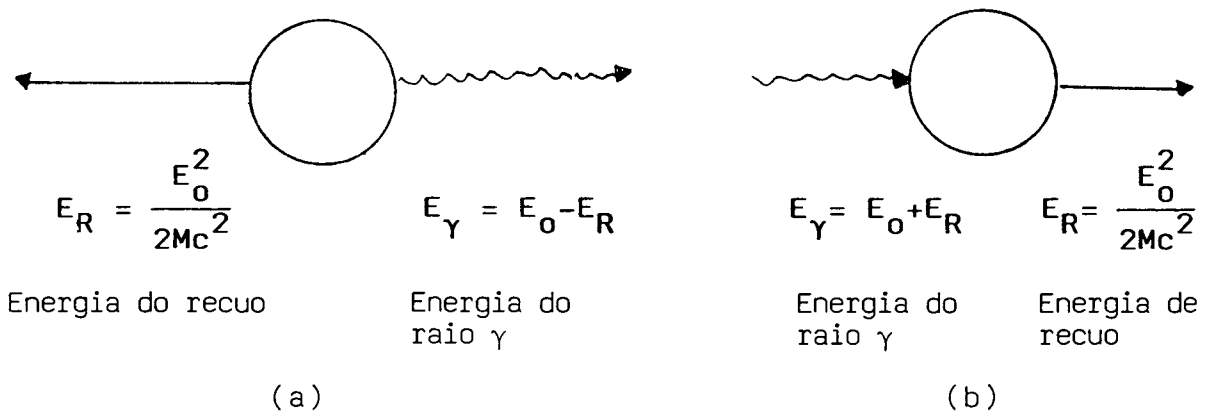


Fig. 1.21 - (a) Emissão de um raio  $\gamma$   
(b) absorção de um raio  $\gamma$

O efeito Mössbauer envolve a fluorescência ressonante de radiação gama e pode ser observado quando da emissão ou absorção livre de recuo dessa radiação por sólidos. A técnica pode ser utilizada para fins espectroscópicos pela observação dos efeitos hiperfinos, quimicamente dependentes<sup>76</sup>.

Tanto a espectroscopia Mössbauer quanto a espectroscopia UV-VIS empregam uma fonte, um absorvedor e um detector. Na espectroscopia UV-VIS considera-se transições entre níveis eletrônicos enquanto que na espectroscopia Mössbauer é feita a análise dos níveis de energia nuclear pela absorção da ressonância sem recuo ocasionada pela emissão de raios  $\gamma$  sem recuo. Para observarmos a ressonância, uma faixa de energia é percorrida pelo efeito Doppler, no Mössbauer, e pelo uso de prismas e redes de

difração no UV-VIS.

A energia do raio  $\gamma$  da fonte ( $E_f$ ) varia de acordo com a seguinte relação:

$$E = \frac{v}{c} \cdot E_f \quad \text{Eq 1.31}$$

onde  $E$  é a energia do fóton gama,  $v$  é a velocidade da fonte em relação ao absorvedor e  $c$  é a velocidade da luz. Assim como na espectroscopia UV-VIS é obtido um gráfico da absorção em função da energia do fóton (em unidades de velocidade no caso do Mössbauer).

Os níveis de energia nucleares são sensíveis a mudanças na estrutura eletrônica, por isso diferentes compostos do mesmo isótopo geram espectros diferentes. Essas diferenças são atribuídas a interações hiperfinas entre a distribuição de carga nuclear e os campos elétricos e magnéticos extranucleares.

Nem todos os núcleos são adequados como isótopos Mössbauer, pois a probabilidade de realizar emissão e absorção  $\gamma$  sem recuo aumenta com o decaimento da energia de transição nuclear ( $E_0$ ) e com o aumento da massa nuclear. Em condições de baixa temperatura e ligações fortes no sólido, chega-se a perda zero de energia de recuo durante a emissão ou absorção  $\gamma$ <sup>76</sup>.

O movimento térmico dos átomos de fonte produz um alargamento das linhas de emissão e absorção, que ocorre devido ao efeito Doppler, porém ele não é suficiente para explicar o aparecimento de uma linha Mössbauer, pois a energia de recuo o suplanta. Teoricamente, então, não se espera fluorescência ressonante gama em sistemas onde o recuo é considerável, como no caso de gases e líquidos de baixa densidade.

No estado sólido deve ser levado em consideração outro fator que é o retículo cristalino. Quando um núcleo emissor ou

absorvedor está ligado a uma rede cristalina (sólido), devido às forças elásticas que mantêm o átomo preso à rede pode acontecer que, se a energia de radiação for suficientemente fraca, a emissão do raio  $\gamma$  ocorra sem recuo do núcleo. O momento neste caso será transferido ao cristal que recuará com um todo, portanto a energia de recuo  $E_R$  é praticamente igual a zero ( $E_R \approx 0$ )<sup>75</sup>.

É de grande interesse para os químicos a análise das interações hiperfinas do efeito Mössbauer, a saber, o deslocamento isomérico, ou químico (I.S.) e o desdobramento quadripolar (Q.S.).

Os Parâmetros Hiperfinos resultam de efeitos eletrônicos sobre os níveis nucleares, os quais determinam as linhas de energia de um espectro Mössbauer (figura 1.22)<sup>75</sup>.

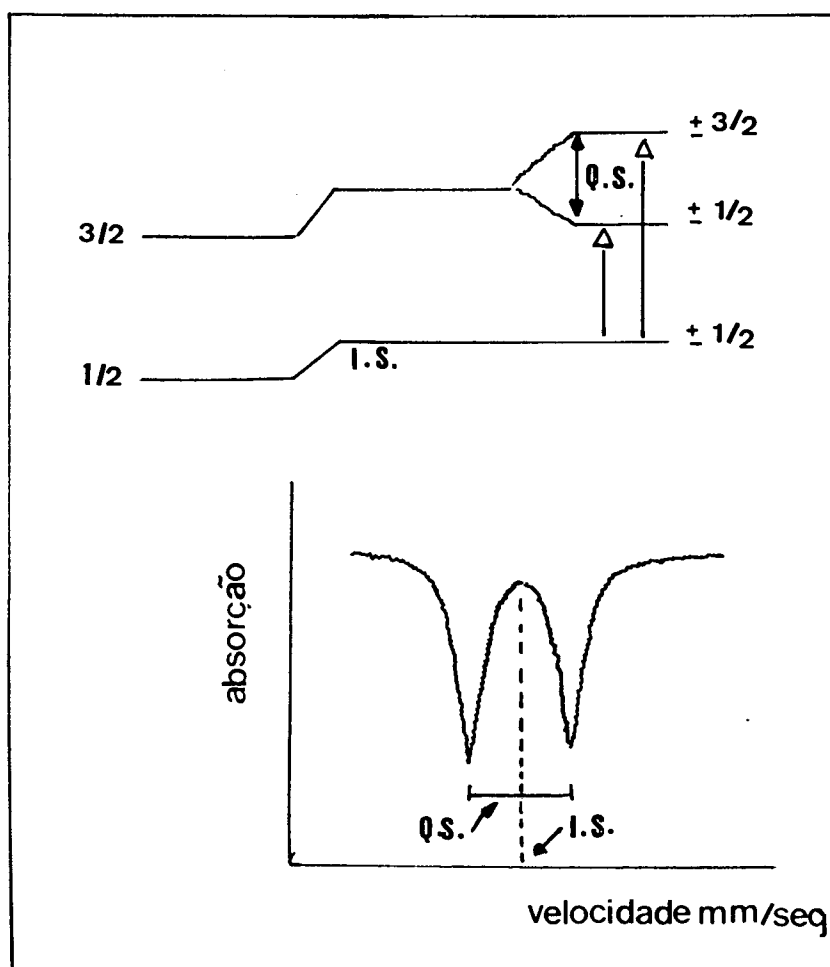


FIGURA 1.22 - Interações hiperfinas I.S. e Q.S. e o espectro Mössbauer.

O deslocamento isomérico (I.S) resulta da interação eletrostática entre a distribuição de carga no núcleo e os elétrons com possibilidade finita de serem encontrados no núcleo. Essa interação faz com que tanto o nível fundamental quanto o nível excitado do núcleo sejam levemente deslocados em relação aos níveis do átomo livre. Portanto, o deslocamento isomérico dá diretamente informações sobre a densidade eletrônica no núcleo. A densidade de carga eletrônica no núcleo Mössbauer permitiu informar alguns parâmetros químicos, como o estado de oxidação, o caráter das ligações, pares isoeletrônicos, o ordenamento espectroquímicos do ligante<sup>75</sup>.

Se o núcleo não for esférico e  $I$  for maior que  $\frac{1}{2}$ , a interação entre a densidade de carga nuclear e um campo elétrico extranuclear não cúbico, resultará numa quebra de degenerescência dos níveis nucleares. Por exemplo, para o  $\text{Fe}^{57}$ , o nível  $I = 3/2$  divide-se em dois, enquanto o estado  $I = 1/2$  permanece inalterado. O espectro resultante terá duas linhas, conforme figura 1.22. A separação entre essas duas linhas mede o desdobramento quadripolar (Q.S.), sendo proporcional ao gradiente de campo elétrico que interage com o momento quadripolar do núcleo<sup>76</sup>.

## CAPÍTULO II

### 2. PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

##### 2.1.1. GASES

O argônio e o nitrogênio utilizados em trabalho sob condições de atmosfera inerte foram de procedência da White Martins.

##### 2.1.2. REAGENTES

Os reagentes etilenodiamina, éter diisopropílico, éter etílico, zinco, etanol, perclorato de sódio, ácido perclórico, ácido acético, ácido ascórbico, fosfato de potássio mono e bifásico, resina aniônica e catiônica, hidróxido de sódio, persulfato de sódio, L-cisteína, óxido de mercúrio II, foram adquiridos da Merck. Nitrato de sódio, acetato de sódio, ácido clorídrico, diacetil monoxima, tetraborato de sódio, ácido cloroacético, hidróxido de potássio, adquiridos da Vetec. Trietilenotetramina de procedência Aldrich.

##### 2.1.3. AMÁLGAMA DE ZINCO

Em primeiro lugar, foi feito um tratamento prévio do zinco metálico na forma granulada, com solução 6M de ácido clorídrico. Em seguida, foi adicionada a esta solução ácida, óxido de mercúrio (II). Após a agitação, a solução foi separada do amálgama, a qual foi lavada abundantemente com água e seco ao ar.

O amálgama depois de seco foi utilizado em seguida.

#### 2.1.4. SOLUÇÕES

**2.1.4.1. Solução de Nitrato de Sódio:** utilizada no acerto da força iônica das soluções e como eletrólito suporte nas medidas eletroquímicas. Esta solução foi preparada pela dissolução direta do sal em água.

**2.1.4.2. Soluções Tampões:** as soluções tampões foram preparadas pela mistura de quantidades adequadas de soluções padronizadas segundo a maneira usual, na concentração de  $2,5 \times 10^{-2} M$ .

As soluções empregadas e suas respectivas faixas de pH foram as seguintes: ácido cloroacético/hidróxido de potássio (pH 2,00 e 3,00); acetato de sódio/ácido acético (pH 3,00 a 5,00) ; fosfato monoácido de sódio/fosfato diácido de potássio (pH 5,00 a 8,00); tetraborato de sódio/ácido clorídrico (pH 7,80 a 9,20) e tetraborato de sódio/hidróxido de potássio (pH 9,30 a 11,0).

Em todos os trabalhos onde se fez necessário uma dependência de pH, este foi medido antes e depois da realização dos experimentos.

**2.1.4.3. Solução de Complexo  $[Fe^{II}(LH)_2]^{+2}$ :** as soluções de complexo de ferro II com ligante tridentado oxima-imino foram preparadas na hora, devido a sensibilidade ao oxigênio e a hidrólise em certos pH, adicionando-se quantidades adequadas do complexo em água deaerada com eletrólito e utilizando-se amálgama de zinco como redutor.

**2.1.4.4. Solução do Complexo de  $[Fe^{II}(H_2L)]^{+2}$ :** estas soluções foram preparadas adicionando-se quantidades desejadas do complexo em água, sendo estas soluções muito estáveis.

**2.1.4.5. Soluções de  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LH})_2]^{+3}$  e  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{LH}_2)]^{+2}$ :** todas às vezes em que fez necessário a realização de trabalhos ou testes com os complexos de ferro II na forma de ferro III, estes foram preparados "in situ", através da oxidação do complexo de ferro II sob a atmosfera de oxigênio ou uso de oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**2.1.4.6. Solução de L-cisteína:** esta solução sempre foi preparada na hora do trabalho cinético, em virtude da cisteína sofrer lenta oxidação e também o fato da mesma ser higroscópica. Antes de cada medida cinética, a solução era borbulhada de nitrogênio.



## 2.2. SÍNTESES

### 2.2.1. PREPARAÇÃO DOS LIGANTES

2.2.1.1. Ligante LH: A preparação do ligante L-H<sup>7,77</sup>, foi feita a partir da dissolução de 5,0g ( $4,9 \times 10^{-2}$  moles) de 2,3-butanodiona-monoxima em 40 ml de éterdiisopropílico, conforme esquema 2.1, sendo em seguida adicionados 5 ml de etilenodiamina (excesso de 50%). A mistura foi submetida à refluxo durante  $\pm 1$  hora e resfriada a 273°K em seguida, por algumas horas até haver a formação de precipitado.



Esquema 2.1 - Síntese do ligante: reação tipo Base de Schiff

O sólido formado foi filtrado e lavado com éter diisopropílico, metanol (gelado) e depois com éter etílico. O composto (figura 2.1) foi recristalizado por dissolução no mínimo volume de etanol, obtendo-se cristais brancos amorfos, o qual foi lavado com éter etílico e então submetido a vácuo na presença de peróxido de fósforo.

A fim de evitar a ocorrência de hidrólise devido a umidade, o composto foi acondicionado em frasco bem vedado.

A análise do produto foi feita por via espectrofotométrica (figura 3.4) e ponto de fusão: 98°C.

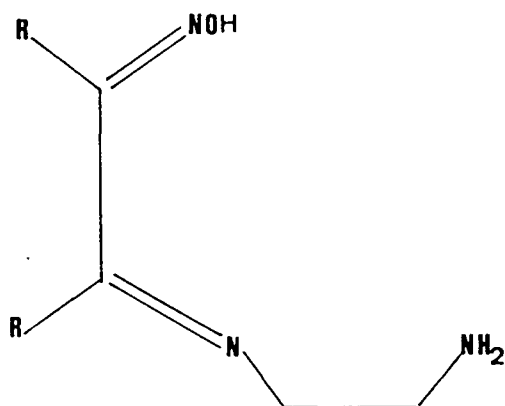


FIGURA 2.1- Ligante tridentado (HL).

2.2.1.2. Ligante LH<sub>2</sub> : O ligante LH<sub>2</sub>, figura 2.2<sup>77</sup>, foi preparado através da dissolução de 10,1g (10 moles) de 2,3-butanodiona-mo-  
noxima em 100 ml de éter desidratado e da adição de 7,3g(5 moles)  
de trietileno tetramina, conforme esquema 2.1. A mistura foi sub-  
metida a refluxo em torno de 1.5 horas.

Houve a formação de duas camadas distintas, sendo em seguida adicionado alguns mililitros de etanol, ocorrendo assim a formação de precipitado.

O precipitado foi filtrado, lavado com álcool (gelado) e éter, e secado em dessecador na presença de peróxido de fósforo.

O composto foi guardado em um recipiente muito bem vedado para evitar hidrólise.

A análise do produto foi feita por via espectrofotométrica (figura 3.5) e ponto de fusão: 154-155°C.

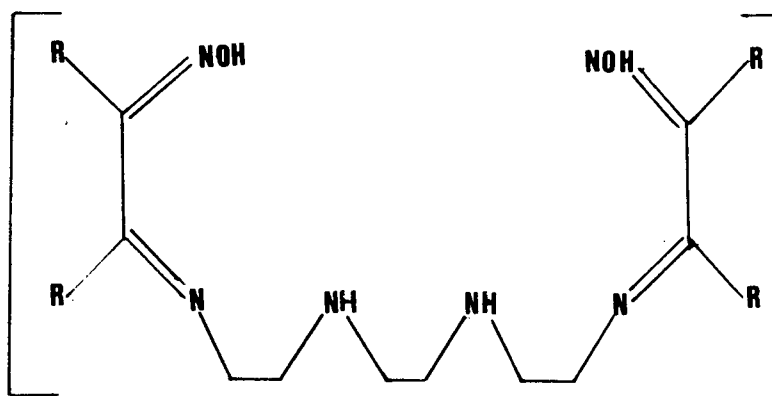


FIGURA 2.2 - Ligante hexadentado: LH<sub>2</sub>

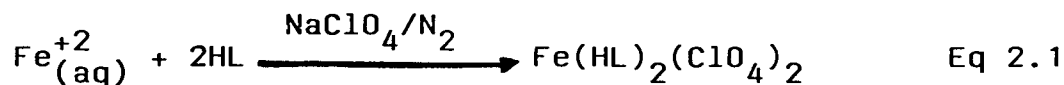
## 2.2.2. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

**2.2.2.1. Complexo  $\text{Fe(II)(LH)}_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ :** O complexo de ferro (II),  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ , foi preparado a partir da adição de 2.056 g ( $7,4 \times 10^{-3}$  moles) de sulfato de ferro II heptahidratado à uma solução aquosa saturada de perclorato de sódio (15 ml), sob agitação constante. Foi adicionado uma ponta de espátula de ácido ascórbico, a fim de se manter o meio redutor. Em seguida, adicionou-se lentamente 2,54g ( $8,9 \times 10^{-3}$  moles), pequeno excesso, do ligante LH à solução preparada mantendo-se sempre à agitação (equação 2.1). A solução apresentou uma coloração vermelha intensa.

O sistema foi mantido sob borbulhamento contínuo de nitrogênio, desde o início da síntese, devido o material obtido ser extremamente sensível ao oxigênio atmosférico.

Após adição do ligante, a solução foi saturada com nitrogênio; o recipiente bem vedado e guardado em geladeira envolto em papel alumínio.

Após 48 horas já havia a formação do precipitado, sendo então a solução filtrada em atmosfera de nitrogênio.

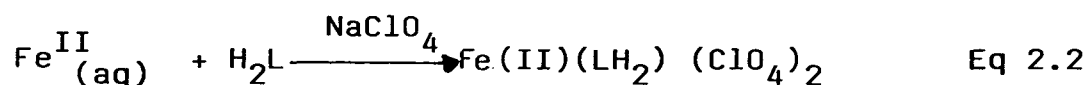


Obteve-se um sólido avermelhado, o qual foi lavado com etanol (gelado) e éter etílico.

O produto (figura 2.3) foi mantido em dessecador sob vácuo, por algumas horas, e em seguida guardado em frasco escuro na geladeira.

2.2.2.2. Preparação do ferro(II),  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ : O composto de ferro(II),  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2(\text{ClO}_4)_2$ , foi preparado<sup>11</sup> através da adição lenta de 1g de  $\text{H}_2\text{L}$  (3 m moles) a uma solução contendo 1,18g de sulfato ferroso amoniacal em 20 ml de água destilada, com agitação constante. Foi adicionado em seguida alguns mililitros de uma solução saturada de perclorato de sódio (equação 2.2). Lâminas violetas foram depositadas e então filtradas, lavadas sucessivamente com água destilada fria, etanol e éter. Depois foi levado a secar em um dessecador.

O composto (figura 2.4) foi caracterizado por microanálise e espectrofotometricamente.



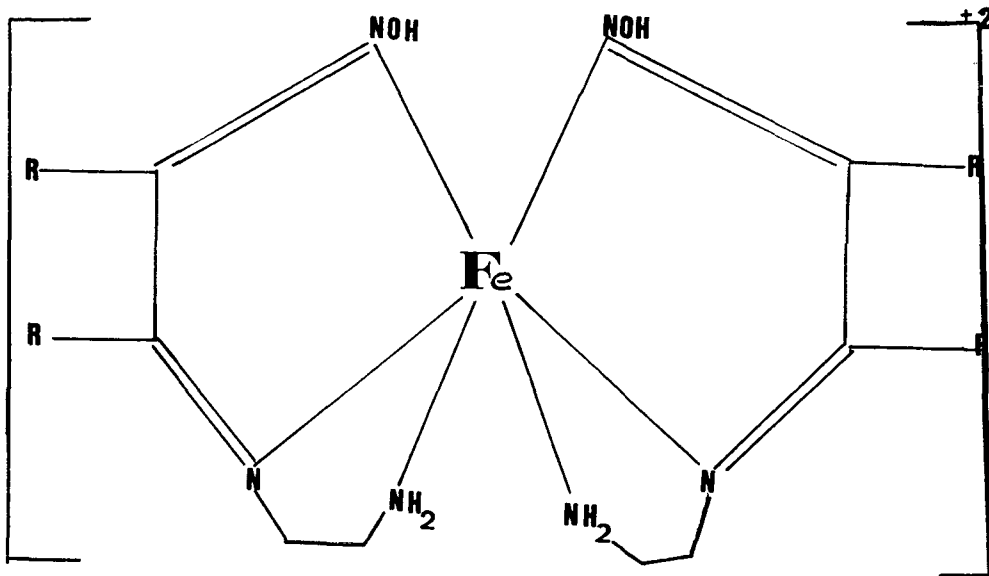


FIGURA 2.3 - Estrutura do complexo:  $\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$

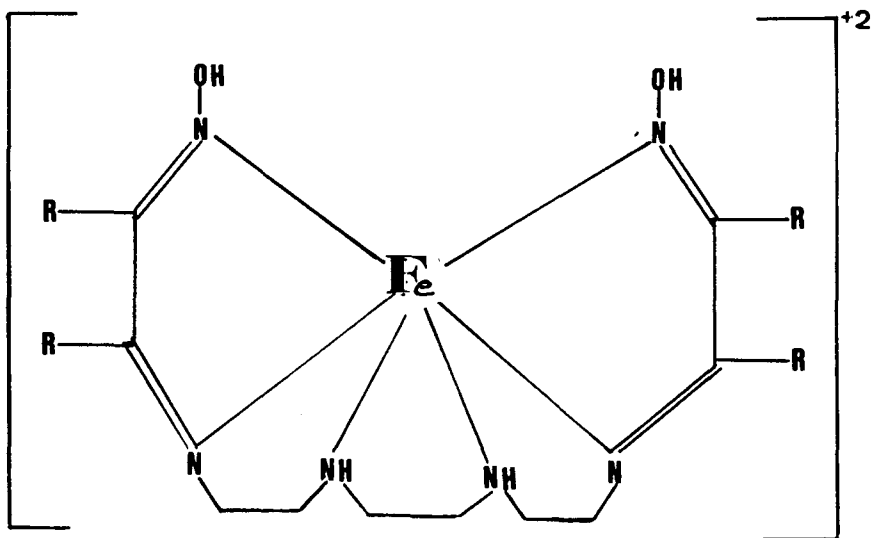
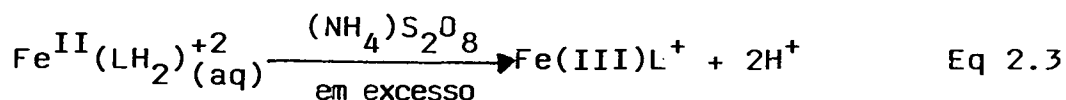


FIGURA 2.4 - Estrutura do complexo:  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2$

2.2.2.3. Oxidação do Complexo de  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2^{2+}$ : A oxidação química do ferro II-oxima-imino-amina em "situ" é descrita através da equação abaixo<sup>49</sup>:



onde o oxidante  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  foi usado em grande excesso.

A separação do complexo férrico foi obtida usando-se uma coluna aniônica, ativada com hidróxido de sódio 2M e lavada com água destilada. Depois deixou-se a coluna em repouso, em contato com uma solução 1M de  $\text{NaNO}_3$ , durante 3 (três) horas. Esse repouso é importante no sentido de que todo o teor básico da coluna, que a água não conseguiu arrastar, seja substituído pelo ânion  $\text{NO}_3^-$ . Após esse tempo, a coluna foi novamente eluída com a mesma solução de  $\text{NaNO}_3$  1M, até completa eliminação de grupos hidroxilícos. Em seguida uma solução contendo  $\text{Fe}(\text{III})\text{L}^+$  foi colocada na coluna e eluída com água destilada. O  $\text{Fe}(\text{III})\text{L}^+$  assim obtido foi padronizado por redução do mesmo com ácido ascórbico, medindo-se sua absorvância espectrofotometricamente ( $\lambda=515 \text{ nm}$ ;  $\xi=6300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Todas as soluções foram preparadas de maneira que no final, a força iônica fosse 0,10M.

O complexo  $\text{Fe}(\text{III})\text{L}^+$  apresenta uma certa instabilidade. Durante as operações o mesmo foi conservado em banho de gelo, no sentido de torná-lo mais estável, no entanto não é aconselhável se trabalhar com esse produto após 12 horas de sua geração e separação.

## 2.3. APARELHAGENS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### 2.3.1. TÉCNICAS DE TRABALHO EM ATMOSFERA INERTE

As soluções sensíveis a oxidação pelo ar foram preparadas e manipuladas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio.

Usou-se nas preparações frascos de vidro, apresentando três orifícios: um ligado a linha de argônio ou nitrogênio, outro para saída de gás e um terceiro provido de rolha de borracha para adição de reagentes.

Para as filtrações utilizou-se "glove-bag".

As transferências das soluções foram feitas por meio de seringas previamente deaeradas.

### 2.3.2. ESPECTROS ELETRÔNICOS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL E DO ULTRAVIOLETA

Os espectros foram obtidos das soluções aquosas de concentração conveniente, empregando-se os espectrofotômetros Shimadzu, modelo UV-190 (Duplo Feixe) equipado com registrador RB 101 da E.C.B. (Equipamentos Científicos do Brasil) e Cary modelo 219 da Varian.

Células retangulares de quartzo de caminho óptico de 1,00 cm foram utilizadas, adaptadas a um comportamento termostático por um sistema de um termostato Haake F.J. e um criostato Ética (Equipamentos Científicos).

Para o complexo tridentado oxima-imino,  $\text{Fe(II)} (\text{HL})_2 (\text{ClO}_4)_2$ , foram obtidos os espectros dos complexos em atmosfera inerte, para fins de comparação com os obtidos em presença de oxigênio, utilizando-se para isso celas com tampas de borracha.

Posteriormente, os espectros foram repetidos num espectrofotômetro Hewlett Packard 8450A, mantendo-se à atmosfera de

### 2.3.3. ESPECTROS VIBRACIONAIS: INFRAVERMELHO

Foram obtidos num espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 781 e os compostos pastilhados em KBr.

### 2.3.4 . ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Estes espectros foram obtidos no Departamento de Física da UFSC, junto ao laboratório do Prof. Dr. Valderéz Drago.

### 2.3.5 . MEDIDAS DE pH

Foram feitos num pH-metro micronal modelo B375, empregando-se um microeletrodo de vidro de prata-cloreto de prata, contendo solução de KCl saturada de AgCl como solução eletrolítica.

A calibração inicial foi feita com soluções tampões de pHs 2,00, 4,00 e 7,00, conforme a faixa de trabalho.

### 2.3.6 . MEDIDAS CINÉTICAS

As medidas cinéticas de reações com tempo de meia vida superior a dois minutos foram acompanhadas no espectrofotômetro Hewlett Packard 8450A(HP), provido de compartimento termostático para a cela, registrando-se a absorbância num determinado comprimento de onda, convenientemente fixado em função do tempo.

A velocidade de formação do complexo de  $\text{Fe(II)(H}_2\text{L)}^{2+}$  a partir da oxidação da cisteína pelo correspondente complexo de ferro (III) foram acompanhadas a 518nm. As medidas cinéticas foram realizadas em nitrato de sódio 0,10M.

As cinéticas foram realizadas sob condição de pseudo-primeira ordem, com a concentração da cisteína pelo menos 10 ve-



zes maior que a concentração do complexo. As soluções de cisteína foram saturadas com nitrogênio para evitar oxidação pelo ar e as soluções do complexo,  $\text{Fe(III)L}^+$  ou  $\text{Fe(III)HL}^{2+}$ , preparadas imediatamente antes de cada experimento cinético.

No trabalho cinético, utilizou-se o método da gota, o qual consiste em se colocar 3 ml da solução em excesso, de concentração conhecida, na célula do espectrofotômetro (UV-Vis) e uma gota de solução padronizada da espécie que não está em excesso, adicionada com auxílio de uma pequena colher de vidro.

Todas as soluções de ferro foram padronizadas espectrofotometricamente, nos seus respectivos comprimentos de onda máximo e coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ); sendo que o complexo de  $\text{Fe(III)HL}^{2+}$  foi reduzido a  $\text{Fe(II)H}_2\text{L}^{+2}$ , através do uso de ácido ascórbico e então padronizado ( $\text{Fe(II)(H}_2\text{L)}^{+2}$ ,  $\lambda_{\text{máx}} = 515$  (nm) e  $\epsilon = 6300$  ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ).

Através do gradiente dos plotes de  $\ln(A_t - A_\infty)$  vs tempo, foram obtidos todas as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $A_t$  é a absorbância no tempo  $t$  e  $A_\infty$  é a absorbância no tempo infinito).

As medidas cinéticas foram realizadas três vezes, cada uma delas, observando-se um comportamento linear.

### 2.3.6.1. Identificação dos Produtos da Reação

2.3.6.1.1. Reação Fe(III)HL<sup>+2</sup> -L-Cisteína: Os produtos identificados foram Fe(II)L<sup>+2</sup> e cistina. A identificação do Fe(II)L<sup>+2</sup> foi feita tirando espectro da reação, logo após a cinética. O complexo de Fe(II)L<sup>+2</sup> formado foi identificado através de seu comprimento de onda máximo e respectiva absorvidade molar.

A cistina foi identificada pelo uso de uma coluna de troca iônica.

A coluna foi preparada com uma resina catiônica, 50x4 -400 Dowex - 50W Hydrogen Form, de procedência da Merck, e ativada com ácido clorídrico 2M, passando em seguida, uma mistura equivalente de água-acetona e depois álcool, lavando com água destilada até obter um pH de 5. Depois de ativada a coluna, a solução de Fe(III)HL<sup>+2</sup> e cisteína foi passada através da coluna, retirando-se depois de alguns minutos a cistina, onde a concentração do complexo estava no mínimo dez vezes em excesso com relação à concentração da cisteína.

Foram coletadas amostras do produto orgânico, as quais foram deaeradas com nitrogênio e transferidas para o espectrofotômetro, onde foram obtidos os respectivos espectros UV-VIS com os comprimentos de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) na faixa de 200 nm à 360 nm.

### 2.3.6.2. Estequiometria

A estequiometria das reações foi determinada utilizando-se o método da adição de alíquotas de solução padronizada de ferro (III) a uma solução de cisteína. As concentrações de ferro (III)-oxima-imino-amina foram variadas, enquanto que as concentrações de cisteína foram constantes.

A formação de  $[\text{Fe(II)L}]$  e os moles consumidos no seguinte comprimento de onda de absorção máxima, para o  $[\text{Fe(II)H}_2\text{L}]$  foi acompanhada em 515 nm.

### 2.3.7. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

As medidas eletroquímicas foram feitas num voltâmetro cíclico da Bioanalytical System Inc., modelo CV-27, utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Aplica-se uma variação linear de potencial em função do tempo entre os eletrodos de trabalho e de referência, podendo a faixa de potencial ser selecionada dentro de 2m V.

O voltamograma, que expressa a variação de corrente com o potencial aplicado, é registrado com uma precisão de 0,02 em toda escala e pode ser seguido com um registrador X-Y da Houston Instruments, modelo Omnigrafic 100.

O esquema simplificado do sistema de voltametria cíclica utilizado é apresentado na figura 2.5.

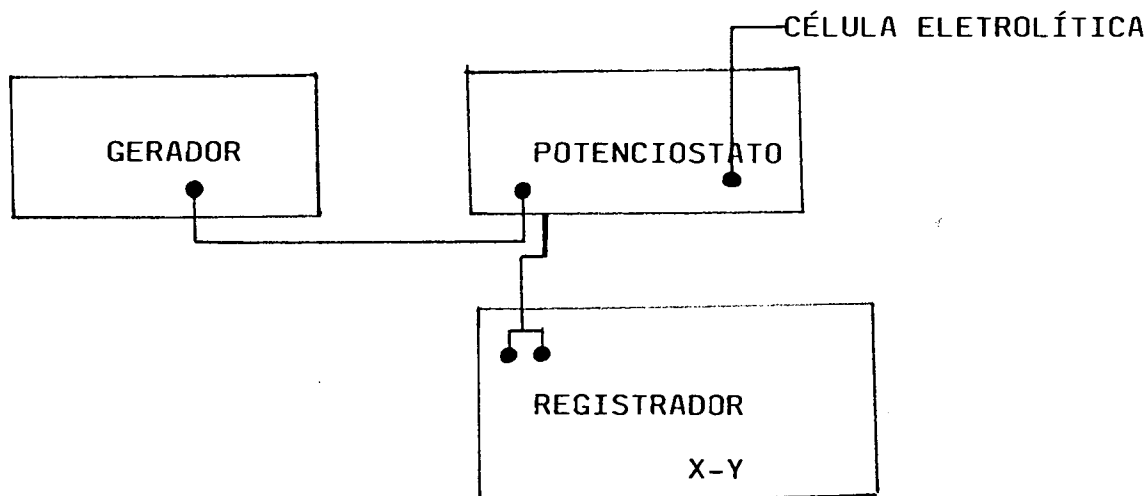


Fig. 2.5 - Esquema simplificado do sistema utilizado para o trabalho de voltametria cíclica.

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada como um meio de se obter informações sobre os potenciais de óxido-redução e a natureza dos sistemas em estudo.

O aparelho possui um dispositivo para compensação de queda ôhmica que o torna útil no estudo de soluções pouco condutoras ou a velocidades de varredura rápida.

A voltametria cíclica requer um gerador de onda para produzir o sinal de excitação; um potenciostado para aplicar este sinal para uma célula eletroquímica, um conversor corrente-potencial para medidas da corrente resultante e um registrador XY ou osciloscópio para registrar o voltanograma.

### 2.3.7.1. Eletrodo e Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada foi especialmente projetada dentro dos requisitos eletroquímicos consistindo num recipiente de vidro com uma tampa de teflon contendo vários orifícios, através dos quais são introduzidos eletrodos e argônio para a desoxigenação.

As soluções foram desoxigenadas por borbulhamento com gás argônio e mantidas anaeróbicas por passagem de argônio sobre a solução.

Todo o trabalho foi feito sob temperatura controlada através do uso de um termostato Heake F.J.

A figura (2.6) mostra o esquema da célula eletroquímica utilizada e seus componentes.

Foi utilizado um sistema de três eletrodos: o eletrodo auxiliar, o qual consistia num fio de platina colocado diretamente na solução; o eletrodo de referência consistia num eletrodo de Ag/AgCl da Orion Research, com solução interna de KCl 1,00 M saturada com AgCl e o eletrodo de trabalho consistia num eletrodo de carbono vítreo.

O potenciostato aplica o potencial desejado entre os eletrodos de trabalho e o de referência. O eletrodo de trabalho é o eletrodo no qual a eletrólise de interesse toma lugar. A corrente exigida para manter a eletrólise no eletrodo de trabalho é proporcionada pelo eletrodo auxiliar. Com isso, não há passagem de corrente pelo eletrodo de referência mantendo assim seu potencial constante.

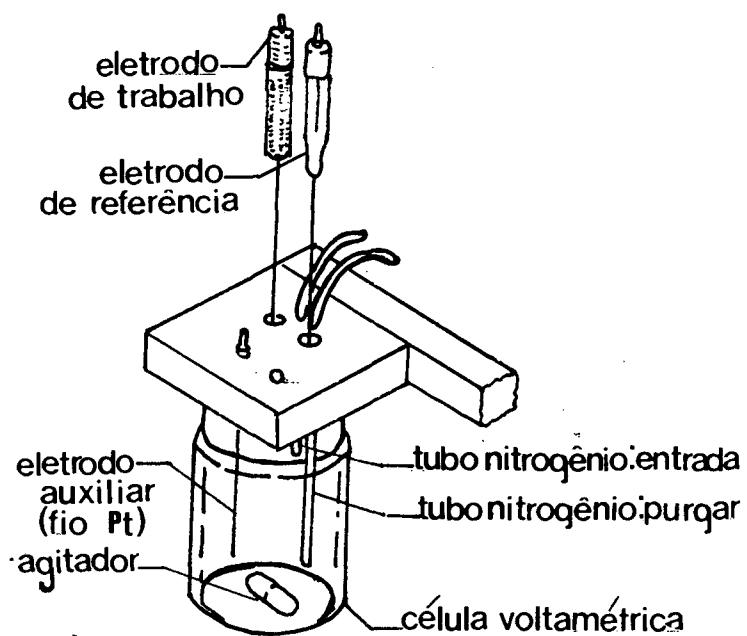


FIGURA 2.6 - Esquema da célula eletroquímica.

### 2.3.7.2. Obtenção do Voltamograma

Em primeiro lugar, foi preparado 10 ml de solução tampoadada do eletrólito suporte,  $\text{NaNO}_3$  0,10M, a qual foi deaerada com argônio. Com isso iniciou-se o registro dos voltamogramas do branco em repouso e sob atmosfera inerte, traçando-se assim a linha base.

Foi adicionado, em seguida, uma massa do complexo em estudo numa concentração correspondente a  $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$  a esta solução do eletrólito inicialmente preparada.

Com a solução do complexo na célula eletroquímica a passagem de argônio era prosseguida até atingir-se a termostatização.

Ao ser atingida a temperatura de  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  era iniciado o trabalho e feito o registro dos voltamogramas cíclicos com a solução em repouso e sob atmosfera inerte.

Foram obtidos desta forma voltamogramas em velocidades de varredura variáveis e a diferentes pH. A varredura de potencial inicia-se sempre no sentido anódico. Entre dois ou mais voltamogramas cíclicos sucessivos a solução era agitada com borbulhamento de argônio para destruir a camada de difusão. Em seguida, aguardou-se alguns minutos para a solução entrar novamente em repouso podendo-se assim fazer o registro de um novo voltamograma.

Após o registro de um voltamograma, o eletrodo de trabalho era submetido a um processo de limpeza seja através do polimento de sua superfície com alumina ou mergulhando numa solução de ácido clorídrico, sendo em seguida lavado com água destilada em abundância.

Voltamogramas cíclicos do complexo foram obtidos com a finalidade de analisar-se constantes de equilíbrio e potenciais de oxidação do par  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

### 2.3.7.3. TRATAMENTO DOS VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS

#### 2.3.7.3.1. Considerações

Dos voltamogramas, são obtidos parâmetros experimentais, os quais podem ser utilizados em equações semi-empíricas de corrente em função do potencial. Esses importantes parâmetros de um voltamograma cíclico são rotulados na figura 2.7, para um processo monoeletrônico reversível apresentando linha de base anódica e catódica bem definidas.

O voltamograma cíclico mostra a resposta do eletrodo de trabalho à variação cíclica de potencial.

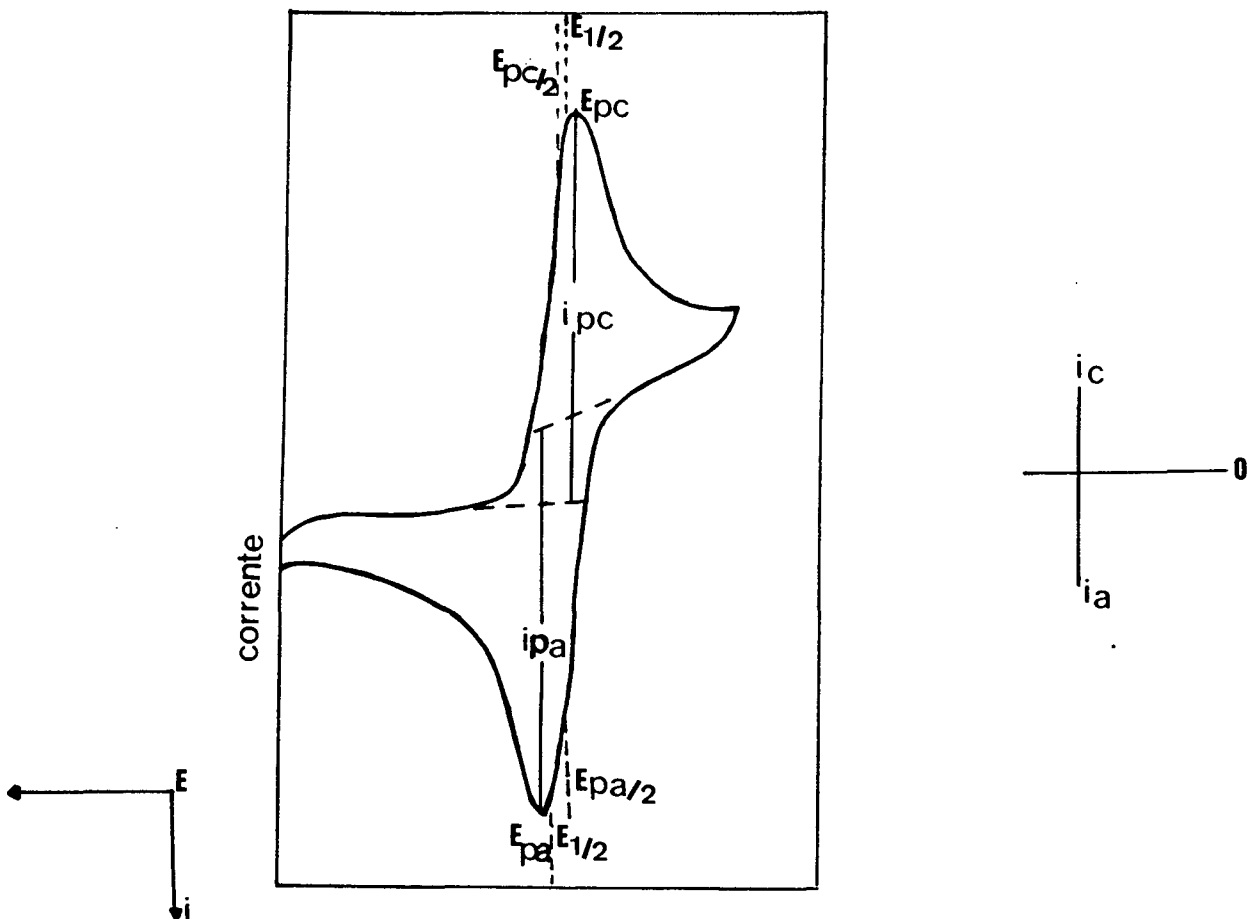


FIGURA 2.7 - Voltamograma Cíclico Reversível e parâmetros eletroquímicos.



Esses parâmetros são indicados e obtidos como se segue:

1. Corrente de pico: -  $ip_a$ : corrente de pico anódico  
 -  $ip_c$ : corrente de pico catódico

Obtém-se medindo-se a distância do máximo de corrente ao prolongamento desta linha base.

2. Potencial de pico: -  $Ep_a$ : potencial de pico anódico  
 -  $Ep_c$ : potencial de pico catódico

Obtido pela projeção do máximo de corrente sobre o eixo dos potenciais.

3. Potencial de meio pico: -  $Ep_{a/2}$ : potencial de meio pico anódico  
 -  $Ep_{c/2}$ : potencial de meio pico catódico

Valores de potenciais para os quais a corrente assume valor igual à metade da corrente de pico catódico e anódico.

4. Potencial de meia onda:  $E_{\frac{1}{2}}$  (potencial médio)

Corresponde ao potencial cujo valor da corrente é igual a 85,17% da corrente de pico. A definição de  $E_{\frac{1}{2}}$  provém do método polarográfico<sup>25</sup>.

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{298}^{\circ} + RT[\ln(DR/Do)^{\frac{1}{2}}] \quad \text{Eq 2.4}$$

onde,

$E^{\circ}$  = potencial normal de redução

DR e Do = coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente.

n = número de elétrons no processo redox

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

Um par redox na qual ambas as espécies rapidamente trocam elétrons com eletrodo de trabalho é denominado um par eletroquimicamente reversível.

O potencial normal de redução ( $E^{\circ}$ ) para um par redox reversível onde o valor de  $D_r$  e  $D_o$  são iguais, é centrado entre  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ :

$$E_{298}^{\circ} = \frac{(E_{pa} + E_{pc})}{2} \quad \text{Eq 2.5}$$

Pode-se verificar da equação (2.4) que se  $D_r = D_o$ , então  $E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}$ .

O valor de  $E_{298}^{\circ}$  foi determinado através do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  versus pH relativo a equação:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{298}^{\circ} - 0,059 (m/n) \text{ pH} \quad \text{Eq 2.6}$$

onde do coeficiente linear obteve-se o valor de  $E_{298}^{\circ}$  e do angular a razão entre o número de prótons e elétrons ( $m/n$ ).

##### 5. Separação de picos: $\Delta E_p$

é a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad \text{Eq 2.7}$$

Através do valor de  $\Delta E_p$  pode ser obtido o valor de "n", (número de elétrons transferidos na reação eletrodo), o qual é igual a  $\frac{59 \text{ mV}}{n}^{16,25}$  à 25°C, para um par reversível.

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0,059}{n} \quad \text{Eq 2.8}$$

tendo-se o valor de "n" pode-se obter o valor de "m" (número de protóns transferidos) a partir da equação 2.6, da seguinte forma:

$$m = \frac{n}{0,059} \cdot (\Delta E_{\frac{1}{2}} / \Delta pH) \quad \text{Eq 2.9}$$

onde  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$  representa a diferença entre os  $E_{\frac{1}{2}}$  devido a mudança de pH. A equação 2.9 é um método para determinação do número de prótons transferidos (m) se n é conhecido. O valor de m pode ser obtido também graficamente através do cálculo do coeficiente angular do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  versus pH, relativo a equação 2.6.

6.  $i_{pc}/i_{pa}$ : Razão entre as intensidades dos picos catódico e anódico.

O valor de  $\Delta E_p$  é uma razão de aproximadamente 1 (um) para  $i_{pc}/i_{pa}$ , informam sobre a reversibilidade do sistema.

Um método para medida de ip envolve extrapolação de uma linha base como mostrado na figura 2.7.

É muito importante para medidas corretas de corrente de pico a presença de uma linha base bem definida, porém para sistemas mais complicados nem sempre, isto é, possível.

Para os voltamogramas cíclicos que não apresentam linhas de base bem definidas (figura 2.8) aplica-se o método proposto por Nicholson<sup>26</sup> o qual permite calcular a razão das correntes de pico a partir da expressão:

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{(i_{pa})_o}{(i_{pc})_o} + 0,485 \frac{(i_{ps})_o}{(i_{pa})_o} + 0,086 \quad \text{Eq 2.10}$$

A figura abaixo rotula os diversos parâmetros presentes na expressão

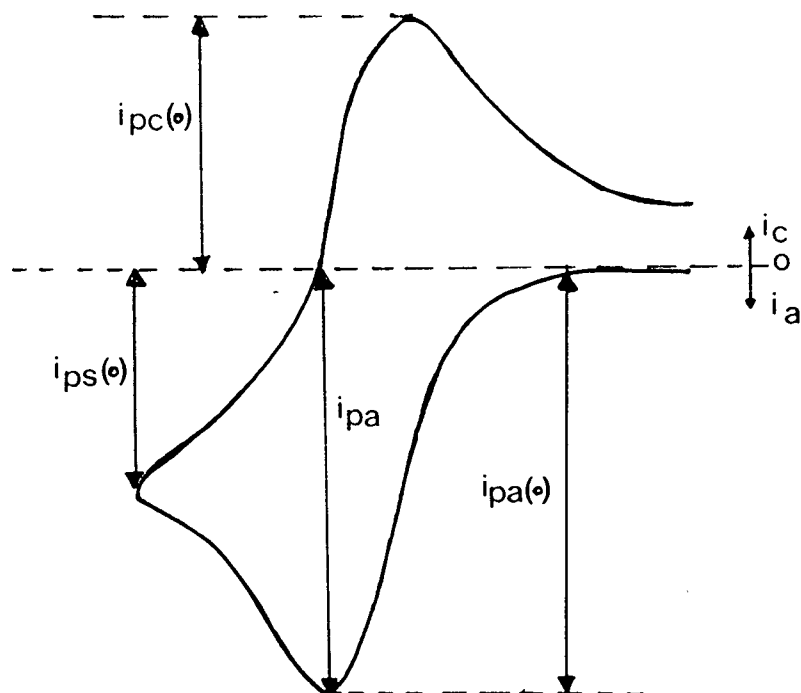


FIGURA 2.8 - Parâmetros obtidos de um voltamograma cíclico que não apresenta linha de base catódica bem definida para o cálculo da razão de correntes de picos.

Se for conhecido o valor de  $i_{pa}$ , por exemplo, calcula-se  $i_{pc}$  e a partir deste os demais parâmetros apresentados na figura acima.

Um outro critério de reversibilidade a ser verificado é a dependência das alturas dos picos com a raiz da velocidade de varredura.

A 25°C a corrente de pico é dada pela equação 1.4, de Randles-Sevcik.

A corrente de pico para um sistema reversível é proporcional a  $v^{\frac{1}{2}}$ . A quantidade de corrente necessária para oxidar deve ser a mesma para reduzir se o processo é reversível.

Através da intersecção das retas do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs  $\text{pH } pO_2$  de ser obtido o valor das constantes de protonação,  $\text{p}K_{a1}$  e  $\text{p}K_{a2}$ , as quais serão apresentadas e discutidas no capítulo III.

#### 2.3.7.4. Determinação de pKa

A determinação do pKa para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$  foi feita por voltametria cíclica, em função do pH. Nas determinações foram combinadas medidas de pH e voltametria cíclica. Esta técnica foi utilizada para preservar a atmosfera inerte, durante a realização da experiência.

As soluções tamponadas foram preparadas para cada pH desejado e traçou-se a curva de  $E_{\frac{1}{2}}$  versus pH. Através das inclinações e coeficientes lineares das retas relativas ao plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH pode ser determinado os valores das duas constantes de protonação para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

#### 2.3.7.5. Titulação Voltamétrica

Com o objetivo de confirmar as constantes de ionização determinadas anteriormente, foi realizada a titulação voltamétrica do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

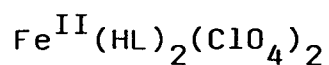
Para realizar esta titulação, partiu-se de uma solução de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$  na concentração de  $5,0 \times 10^{-4}$  M em pH 7,34, a qual foi sendo acidificada com  $\text{HClO}_4$  1,0M até pH 3,00.

Para este trabalho, o microeletrodo era introduzido na solução através de um dos orifícios da célula eletroquímica e após cada adição de quantidade medida do ácido, a solução era devidamente agitada e obtinha-se o voltamograma correspondente a cada valor de pH.

Plotou-se  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH e a partir deste plote foi determinada a primeira constante de ionização do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

A segunda constante de ionização não foi possível ser determinada desta forma, uma vez que em pH acima de 8,00 ocorre uma oxidação muito rápida do complexo.

#### 2.3.7.6. Determinação do Coeficiente de difusão do Complexo



A fim de se obter o coeficiente de difusão da espécie eletroativa em estudo, preparou-se uma solução  $5,0 \times 10^{-4} \text{M}$  do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$  e traçou-se voltamogramas cíclicos à diferentes velocidades de varredura.

Traçou-se o gráfico de corrente de pico,  $i_p$ , versus a raiz quadrada da velocidade de varredura,  $v^{\frac{1}{2}}$ . O coeficiente angular da reta obtida, corresponde ao valor de  $i_p/v^{\frac{1}{2}}$ .

Utilizando o valor da área do eletrodo de trabalho já determinado anteriormente e com o auxílio da equação de Randles-Sevcik (1.4) determinou-se o coeficiente de difusão para o complexo em estudo.

#### 2.3.8. OUTRAS MEDIDAS

As pesagens foram realizadas numa balança analítica eletrônica Metler, modelo AE 100 e numa modelo H31.AR.

## CAPÍTULO III

## 3.1. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1.1. MICROANÁLISE

As análises dos compostos  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2(\text{ClO}_4)_2$  feitas pelo procedimento microanalítico, no laboratório de microanálises do Instituto de Química da USP, mostraram boa correlação entre a composição experimental e calculada:

Complexo	%C		%N		%H	
	calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$	25,78	25,52	15,03	15,05	4,69	5,22
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2$	29,57	29,10	14,78	14,69	4,93	4,71



### 3.1.2. ESPECTROS ELETRÔNICOS PARA OS COMPLEXOS $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2$

Os espectros eletrônicos obtidos na região do visível para os complexos  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2]^{2+}$  e  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})]^{2+}$  estão mostrados na figura 3.1. O espectro eletrônico para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)^{2+}$  é apresentado na figura 3.2.

A partir dos máximos de absorção, foram obtidos os valores de absorbância.

As bandas de absorção intensa em 515 nm para os complexos  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)^{2+}$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2^{2+}$  foram atribuídas à transição de transferência de carga metal-ligante,  $\text{Fe} \rightarrow \text{LH}$  e  $\text{Fe} \rightarrow \text{LH}_2$ . Foi observado a presença de uma segunda banda (ombro) em 438 nm, cuja origem é desconhecida.

Os valores de absorvidade molar ( $\xi$ ) foram avaliados pela lei de Beer, através das medidas das absorbâncias de várias amostras de concentrações diferentes. A determinação dos máximos nas curvas de absorção foi feita diretamente. Neste trabalho, foram utilizadas concentrações na ordem de  $10^{-5}\text{M}$ , para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2^{2+}$ , devido a baixa solubilidade do complexo em água.

O gráfico de absorção versus concentração de  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2 \cdot (\text{ClO}_4)_2$ , forneceu uma reta (figura 3.3), cuja inclinação é igual a absorvidade molar ( $\epsilon$ ). O valor do  $\xi$  obtido desta forma, para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2^{2+}$  foi de  $6150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 515 \text{ nm}$ ) e  $1209 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 438 \text{ nm}$ ).

O  $\xi$  para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)^{2+}$ , já obtido anteriormente é de  $6300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 515 \text{ nm}$ ) e  $2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  ( $\lambda \approx 436 \text{ nm}$ ).

### 3.1.3. ESPECTROS VIBRACIONAIS

A espectroscopia molecular é o meio mais útil na determinação da composição e da estrutura de matéria.

Particularmente, a espectroscopia vibracional, é uma poderosa "sonda" para os estudos dos processos físicos, químicos e biológicos. Ela permite a análise dos compostos químicos em qualquer estado físico, por meio não destrutivo baseando-se, fundamentalmente, nas alterações dos movimentos dos núcleos atômicos com a absorção de energia.



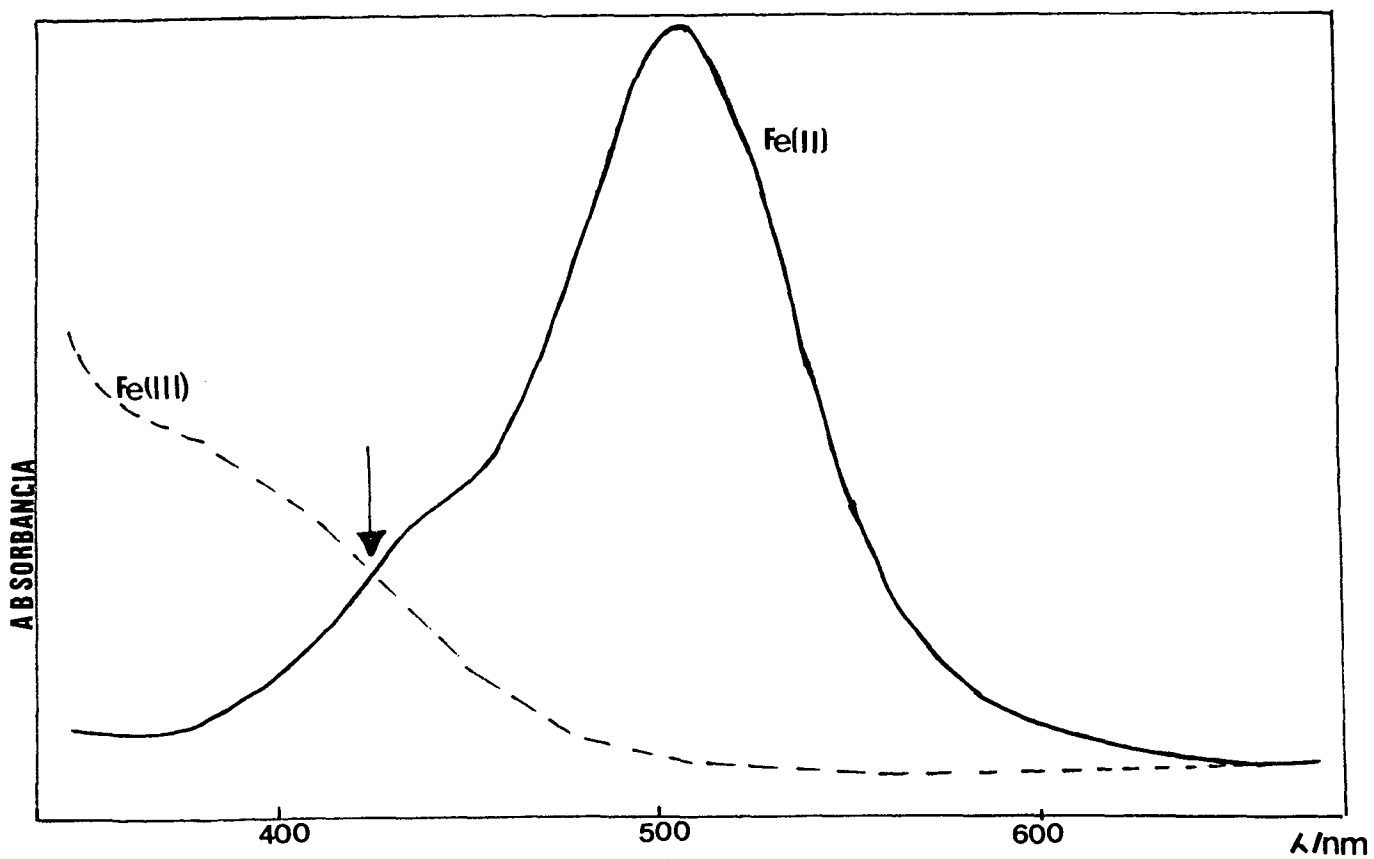


FIGURA 3.1 - Espectro visível para o complexo tridentado  
 $[\text{Fe(II)(LH)}_2](\text{ClO}_4)_2$  e  $[\text{Fe(III)(LH)}_2](\text{ClO}_4)_2$ .

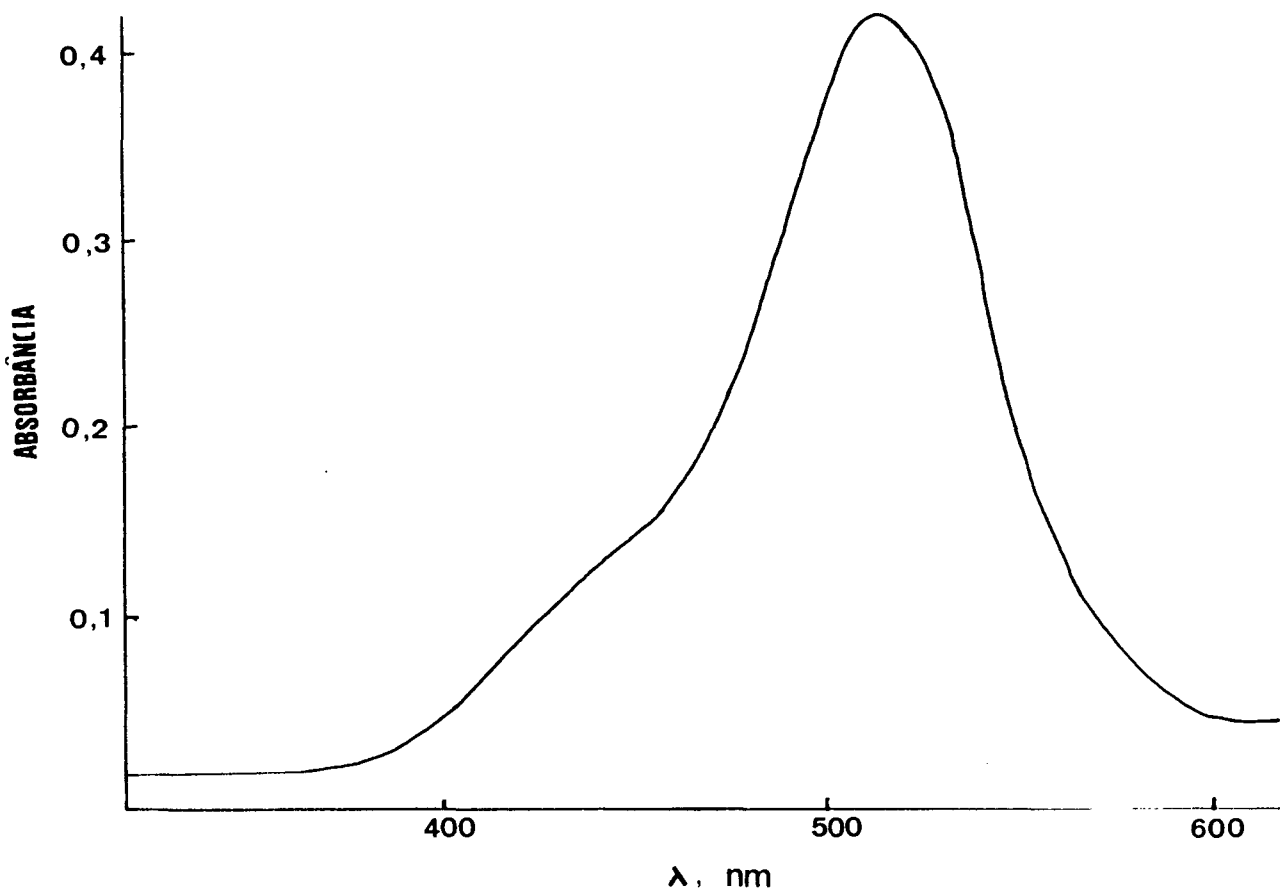


FIGURA 3.2 - Espectro de absorção do complexo de ferro(II)-oxima-imino-amino  $(\text{Fe}^{\text{II}}\text{LH}_2)^{2+}$  em solução aquosa.

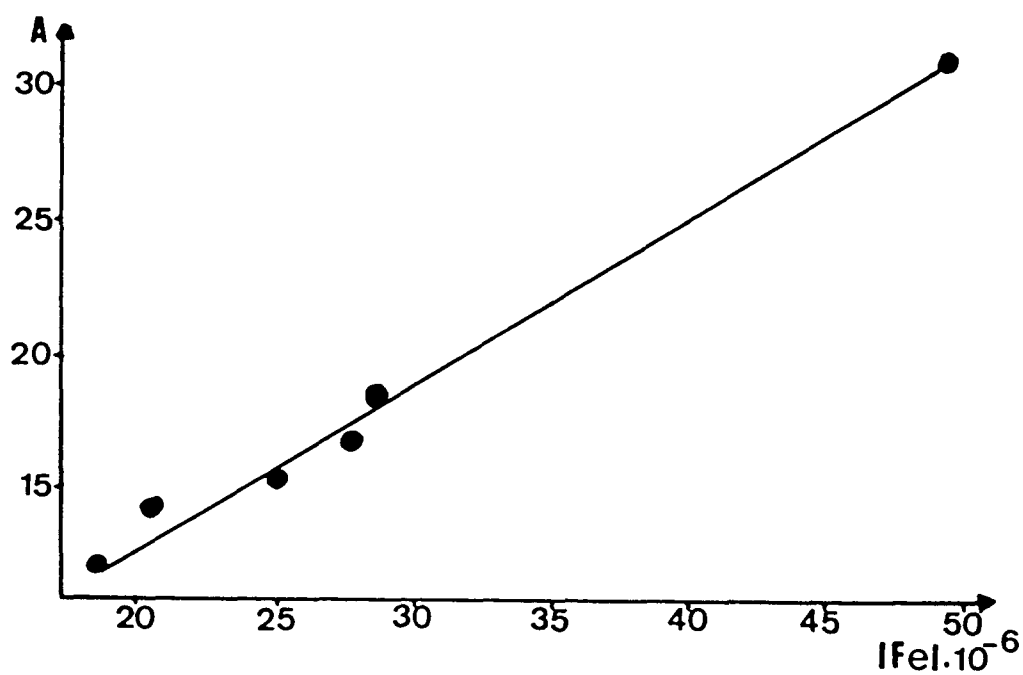


FIGURA 3.3 - Determinação do  $\xi$  pela lei de Beer para o complexo tridentado:  $[Fe(II)(LH)_2](ClO_4)_2$ .

### 3.1.3.1. Espectro Infravermelho: Ligante LH e LH<sub>2</sub>

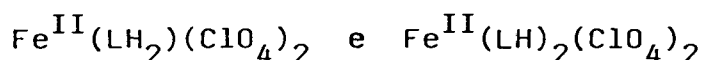
Os ligantes tridentado LH e hexadentado LH<sub>2</sub>, foram confirmados através de espectro infravermelho (figura 3.4 e 3.5), sendo características as frequências "stretches" do grupo NH<sub>2</sub> (3200-3000 cm<sup>-1</sup>), OH (2900-2800 cm<sup>-1</sup>), C ≡ N / C ≡ C (1620-1600 cm<sup>-1</sup>) e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (1070-1100 cm<sup>-1</sup>).

### 3.1.3.2. Espectro Infravermelho dos Complexos: Fe<sup>II</sup>(LH)<sub>2</sub>·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e Fe<sup>II</sup>(LH<sub>2</sub>)·(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Os espectros de infravermelho dos complexos Fe<sup>II</sup>(LH<sub>2</sub>)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, e Fe<sup>II</sup>(LH)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, são apresentados nas figuras 3.6 e 3.7, respectivamente.

As frequências características destes espectros, já foram discutidas na apresentação dos espectros de infravermelho dos ligantes LH e LH<sub>2</sub>: (ítem 3.1.3.1).

### 3.1.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER PARA OS COMPLEXOS



De um espectro Mössbauer pode-se tirar duas informações importantes: uma se refere às interações hiperfinas do núcleo com os seus vizinhos, e outra com relação ao fator de absorção ressonante sem recuo

A análise Mössbauer, para este trabalho, foi feita a 295K.

Supondo o modelo octaédrico pode-se dizer que a configuração eletrônica do íon Fe<sup>II</sup> é t<sub>2g</sub><sup>6</sup>, complexo de ferro(II) baixo spin, sendo portanto seus complexos diamagnéticos. O I.S. (deslocamento isomérico) e o Q.S. (deslocamento quadripolar) nesse caso re

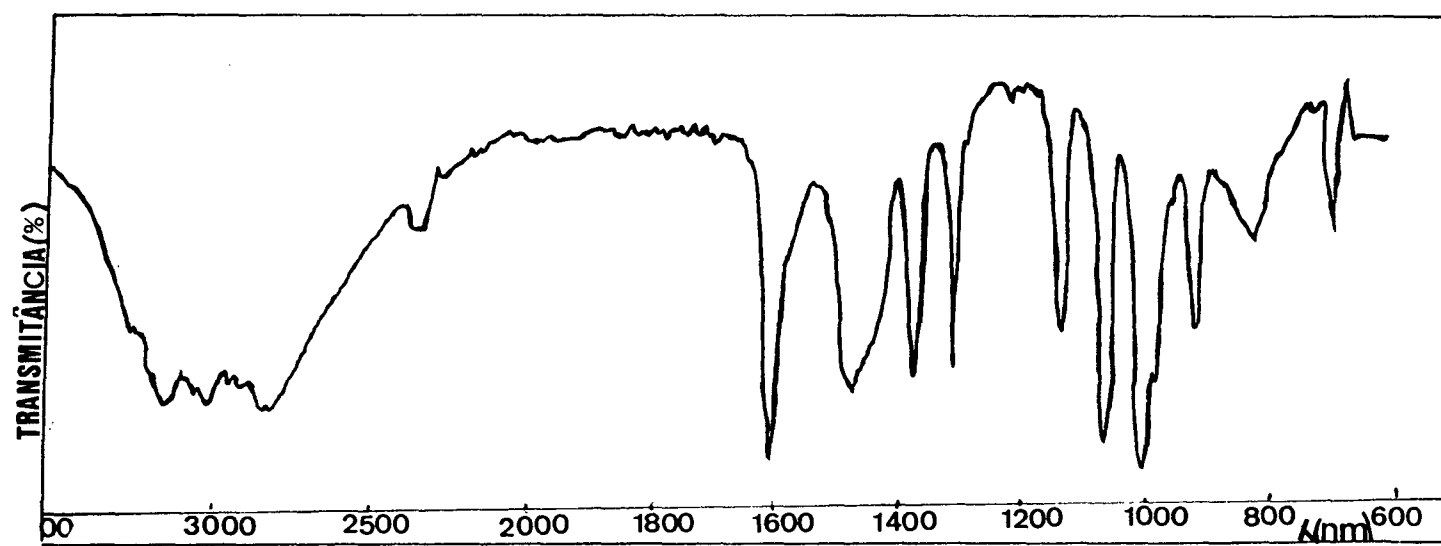


FIGURA 3.4 - Espectro Infravermelho para o ligante tridentado LH.

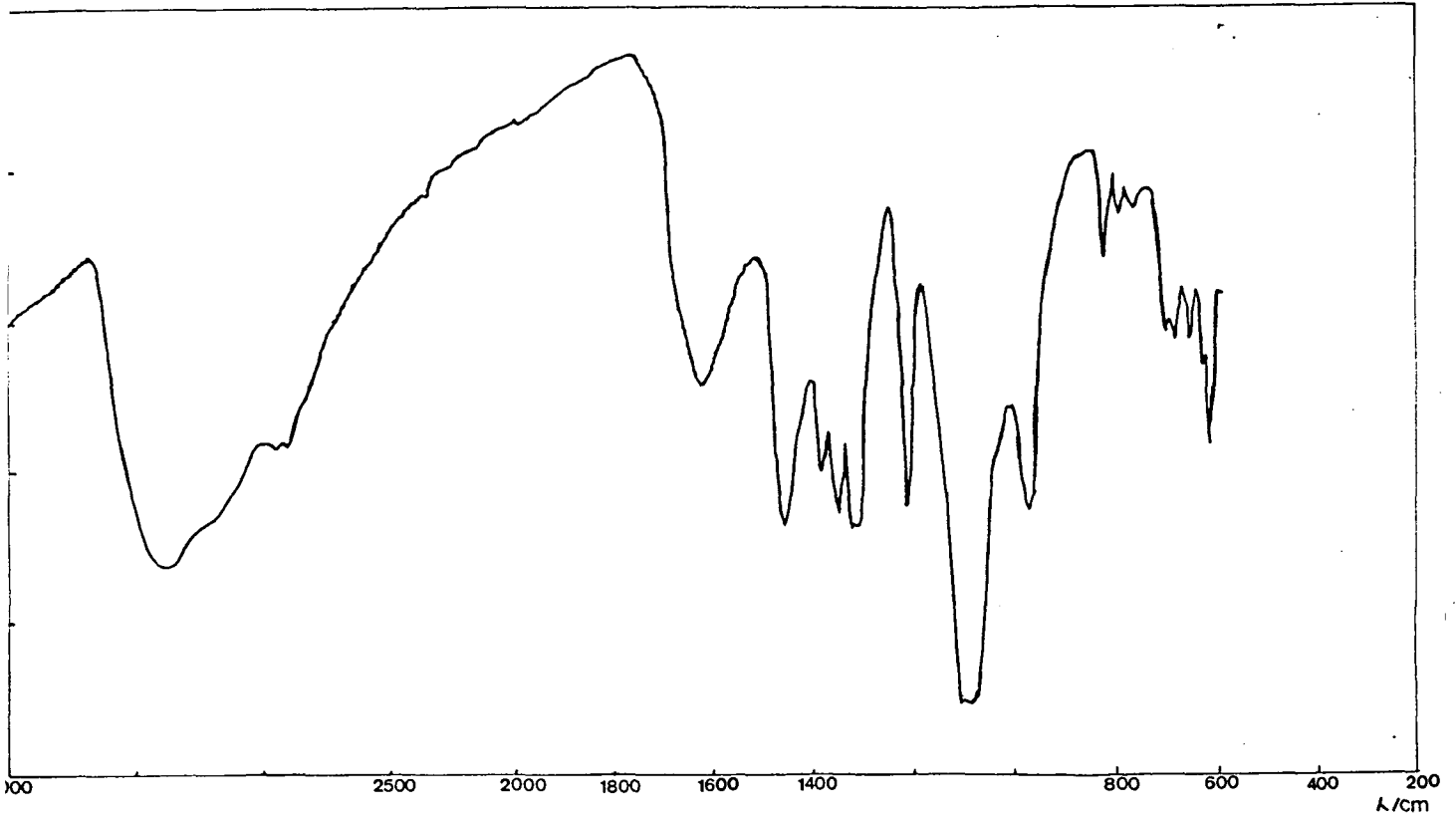


FIGURA 3.5 - Espectro infravermelho para o ligante hexadentado  
 $LH_2$ .

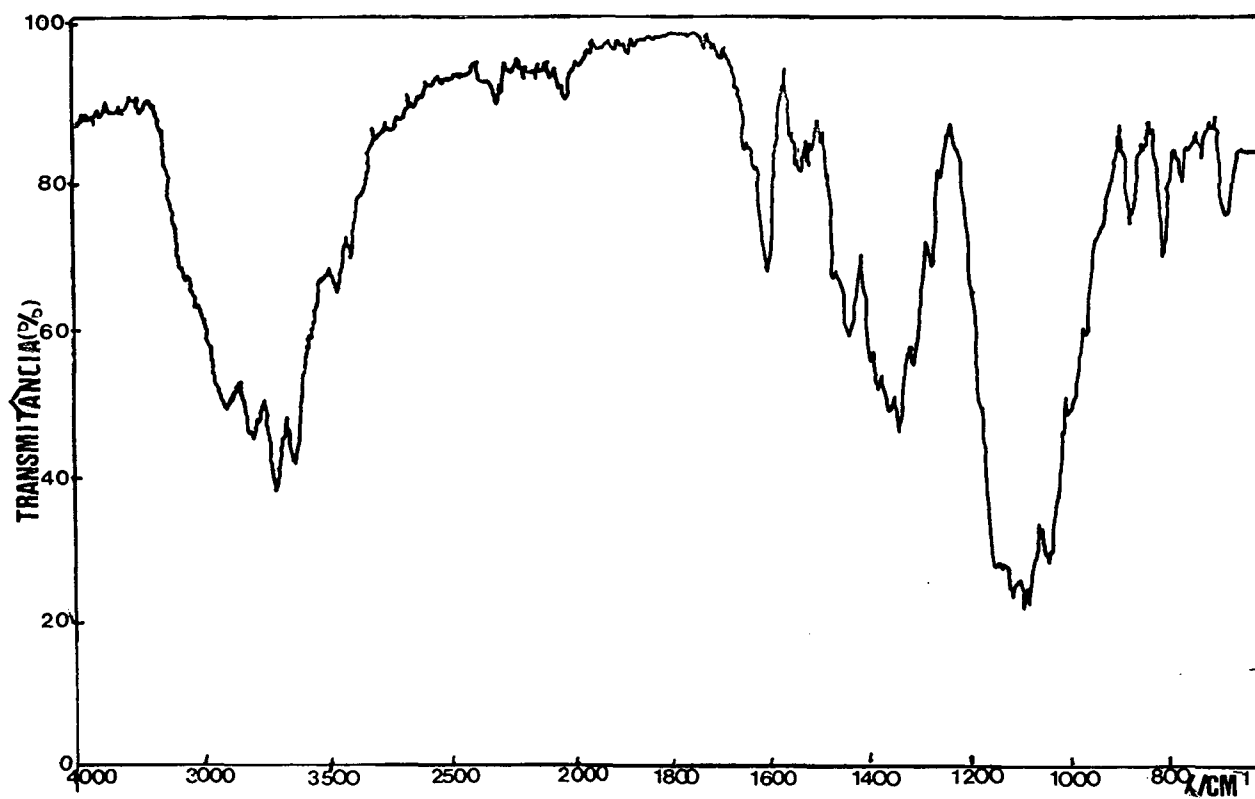


FIGURA 3.6 - Espectro infravermelho para o complexo tridentado:  $\text{Fe(II)(LH}_2\text{)(ClO}_4\text{)}_2$ .

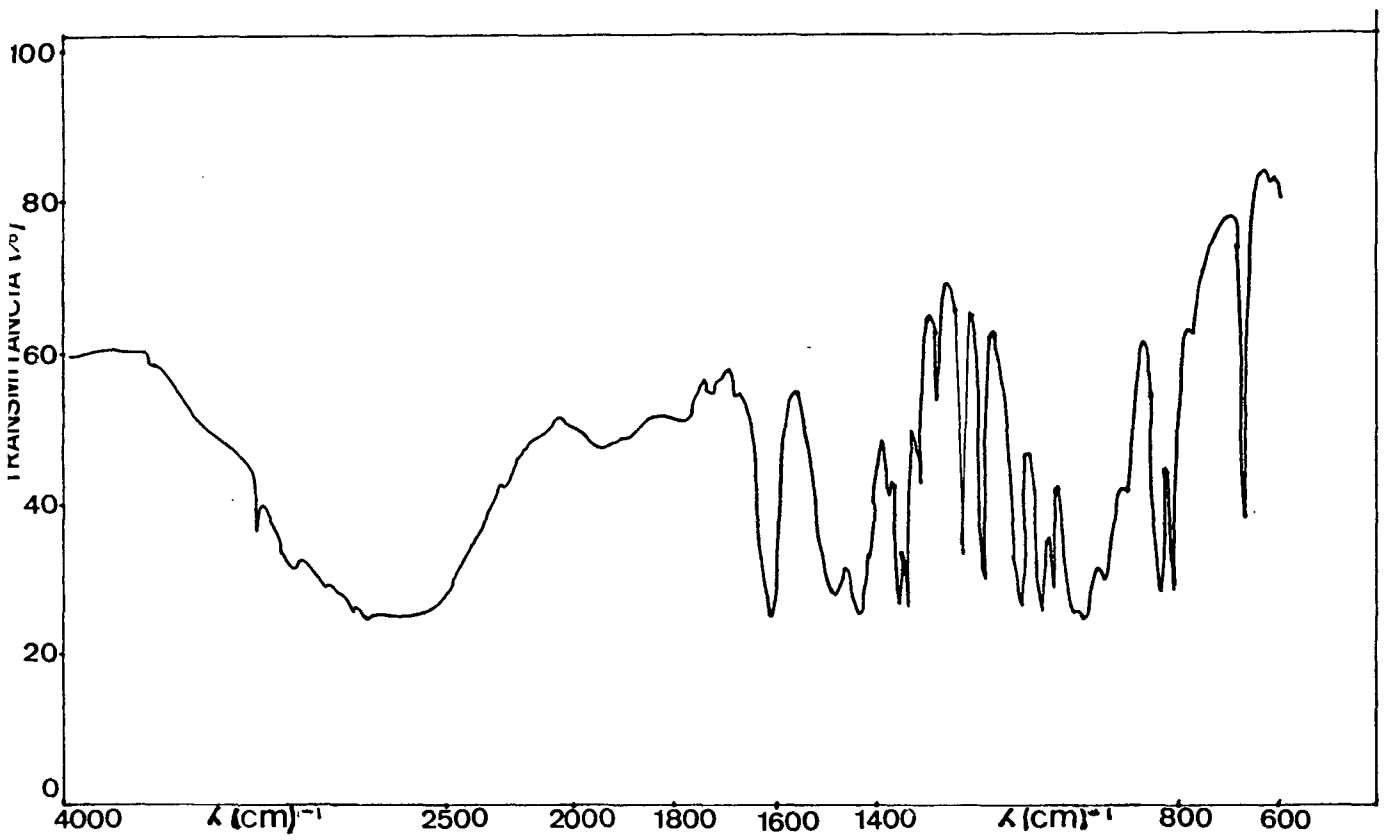


FIGURA 3.7 - Espectro infravermelho para o complexo hexadentado  
 $\text{Fe(II)(LH)}_2(\text{ClO}_4)_2$ .



fletem diretamente propriedades relacionadas com os ligantes.

Assim, o desdobramento quadripolar dependerá da natureza dos ligantes (carga total e propriedades doadoras e receptoras de elétrons), e da sua distribuição espacial.

O I.S. também dependerá da habilidade pi receptora e sigma doadora dos ligantes.

Os espectros Mössbauer dos complexos  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ , são apresentados nas figuras 3.8 e 3.9, respectivamente.

Os espectros constituem-se de dubletes simples, com larguras de linhas finas (WID - tabela 3.1).

Os dados obtidos dos espectros encontram-se na tabela 3.1.

**TABELA 3.1:** Dados de Espectroscopia Mössbauer

Complexo	ISO	QUA	DEP	WID
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$	0.07	0.85	0.03	0.25
$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$	0.08	0.97	0.01	0.27

Os deslocamentos isoméricos para os complexos estudados, apresentam valores que caem dentro da faixa de I.S. detectadas para complexos de Fe(II) com coordenação seis e de baixo spin.

O I.S. (tabela 3.1) para os dois complexos é praticamente o mesmo, o que nos informa que a natureza dos ligantes e a densidade eletrônica sobre o núcleo de ferro nos dois complexos são praticamente as mesmas.

Portanto, os complexos analisados podem ser caracterizados, como sendo de Fe(II) baixo spin em coordenação seis.

Verificando-se o valor do desdobramento quadripolar (tabela 3.1) para os dois complexos, observa-se que a estrutura do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$  é levemente mais simétrica que a do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

A forma das curvas e a ausência de outros picos dentro da faixa investigada, mostra que o ferro encontra-se em apenas um tipo de microvizinhança e, apenas em um estado de oxidação, o que prova a pureza das amostras.

A absorção Mössbauer do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$  é três vezes maior do que a do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ . Quanto maior a absorção Mössbauer maior o fator de absorção ressonante sem recuo (ver tabela 3.1: valor do DEP=área total de absorção Mössbauer) e portanto mais rígida a estrutura <sup>78</sup>.

Portanto, podemos concluir que a estrutura do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$  é mais rígida do que a do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ , o que também se reflete na menor largura de linha de seu espectro. Isto confirma o efeito quelato do ligante hexadentado, apresentando uma estabilidade maior que o ligante tridentado.

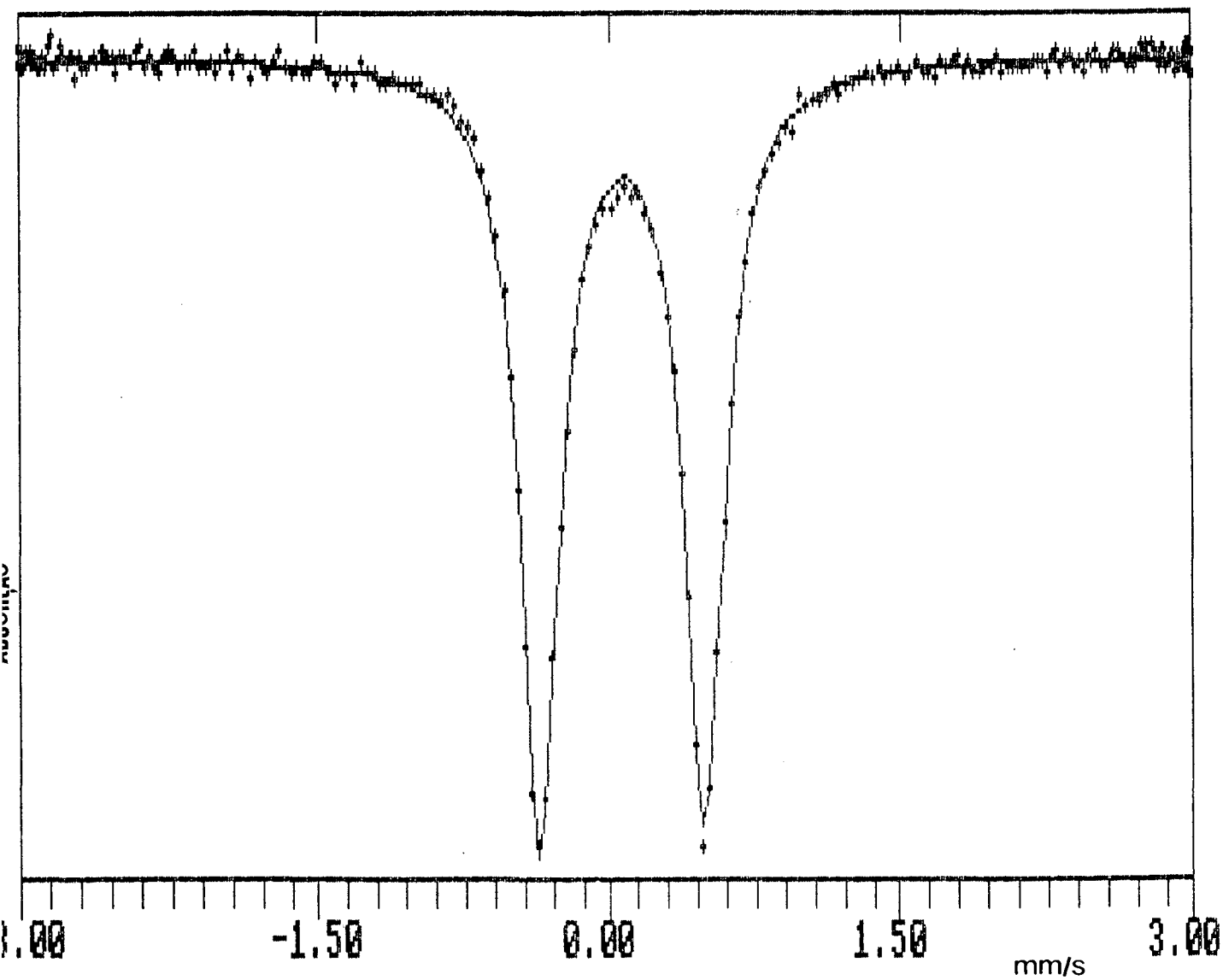


FIGURA 3.8 - Espectro Mössbauer do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH}_2)(\text{ClO}_4)_2$ .

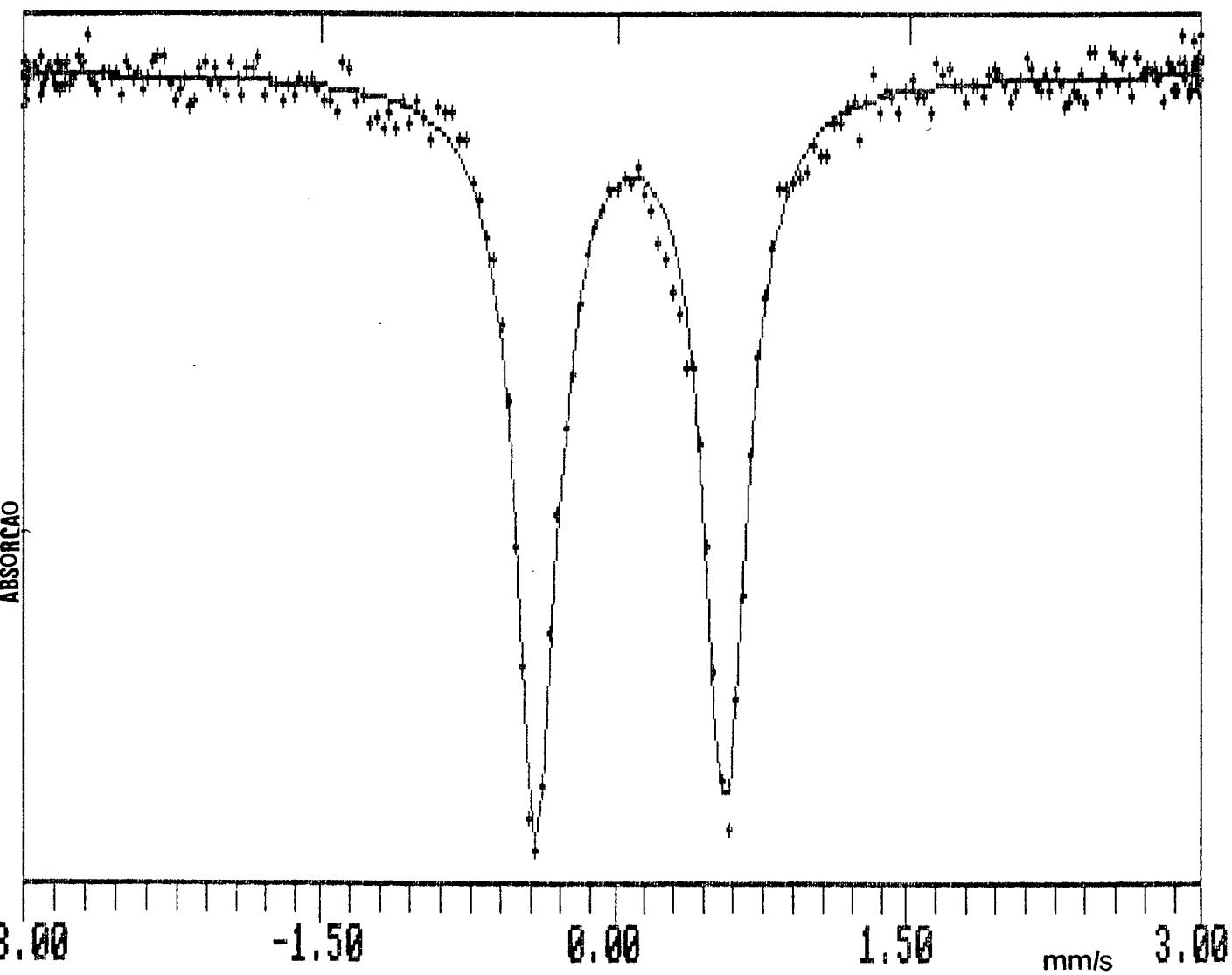


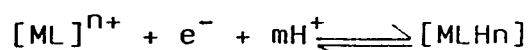
FIGURA 3.9 - Espectro Mössbauer do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$ .

### 3.1.5. RESULTADOS DE VOLTAMETRIA CÍCLICA PARA O COMPLEXO TRIDENTADO: AMINO-IMINO-OXIMA $\text{Fe(II)(HL)}_2(\text{ClO}_4)_2$

Foram obtidos voltamogramas cíclicos do complexo com a finalidade de determinar as constantes de equilíbrio para as espécies oxidadas e os potenciais de oxi-redução do par  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ .

O estudo de voltametria cíclica confirmou a transferência simultânea de prótons e elétrons para o complexo em estudo.

O potencial de redução de um complexo  $[\text{ML}]^{n+}$ , envolvendo "n" elétrons e "m" prótons.



depende do pH de acordo com a equação (2.6), já vista anteriormente:

$$E_{\frac{1}{2}} = E_{298}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \cdot \text{pH} \quad \text{Eq 2.6}$$

Para o sistema em estudo, foi observado que tanto os voltamogramas cíclicos, como os potenciais médios são dependentes do pH, onde foi obtido para cada pH um potencial padrão.

Os voltamogramas cíclicos apresentaram um comportamento independente do estado de oxidação inicial do complexo de ferro, porém abaixo de pH 5,5, sob condições ácidas, a espécie ferro II sofre hidrólise, e o trabalho foi realizado partindo-se de ferro III.

Os potenciais citados neste trabalho são referenciados ao eletrodo normal de hidrogênio (NHE), adicionando-se 0,204V aos potenciais obtidos experimentalmente.

Os dados obtidos dos voltamogramas cíclicos para o sistema ferroII/III estão resumidos na tabela 3.2.

Todos os voltamogramas cíclicos apresentaram somente um pico de oxidação e um de redução, para toda faixa de pH em estudo, significando um sistema simples de transferência de um elétron de ferro II para ferro III, figura 3.10.

TABELA 3.2 - Dados de voltametria cíclica para o complexo  $[\text{Fe}(\text{HL})_2]^{+2}$ , sistema Fe(II)/Fe(III) a 298K e  $I=0,10\text{M}$  de  $\text{NaNO}_3$ .

$-\log \text{H}^+$	$\frac{1}{2}(\text{E}_a+\text{E}_c) \text{ Vs}^{-1}$ vs(n.h.e)	$\Delta\text{E}_p \text{ Vs}^{-1}$	$\text{I}_{pc}/\text{I}_{pa}$
0,99	0,659	0,090	1,05
1,45	0,634	0,070	0,98
2,49	0,571	0,065	1,05
2,95	0,511	0,075	1,08
3,52	0,446	0,070	1,04
3,96	0,399	0,060	0,90
4,46	0,344	0,065	0,90
4,48	0,301	0,060	0,98
4,51	0,294	0,065	0,90
5,01	0,301	0,065	0,99
5,45	0,241	0,080	0,90
5,93	0,209	0,075	1,09
6,38	0,134	0,060	0,98
6,41	0,129	0,070	1,04
6,68	0,114	0,070	0,95
6,85	0,107	0,065	0,97
6,99	0,099	0,070	1,08
7,25	0,087	0,075	1,03
7,33	0,077	0,065	1,05
7,70	0,064	0,070	0,98
8,16	0,039	0,060	1,07
8,37	0,034	0,060	1,06
8,63	0,034	0,060	0,90
8,81	0,034	0,060	0,97
9,33	0,034	0,060	1,09
9,50	0,034	0,060	1,03
9,97	0,034	0,060	1,09
10,31	0,034	0,060	0,90

Velocidade de varredura: 40 mV/s

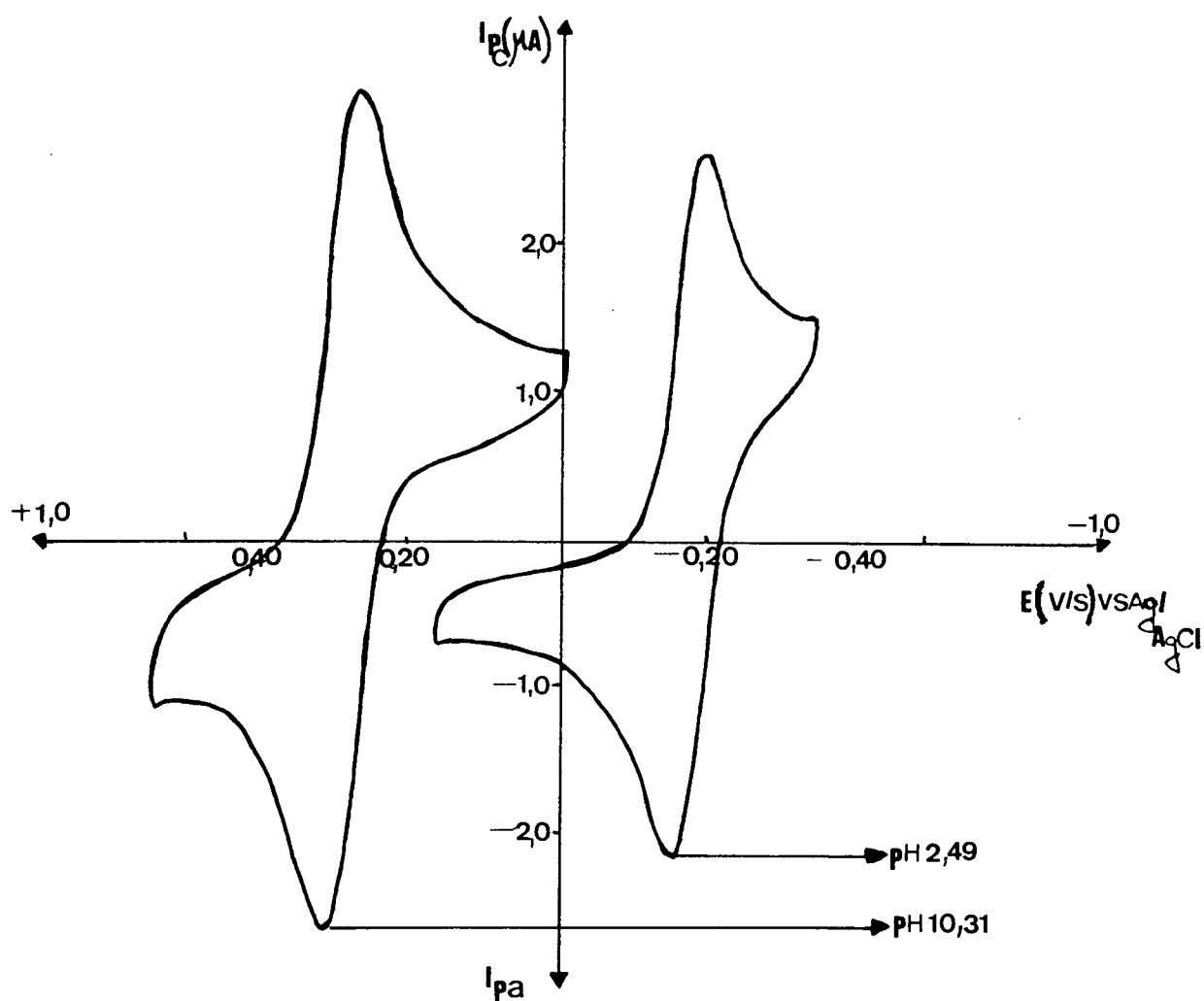


FIGURA 3.10 - Voltamogramas cíclicos para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{LH})_2(\text{ClO}_4)_2$  à pHs 2,49 a 10,31.

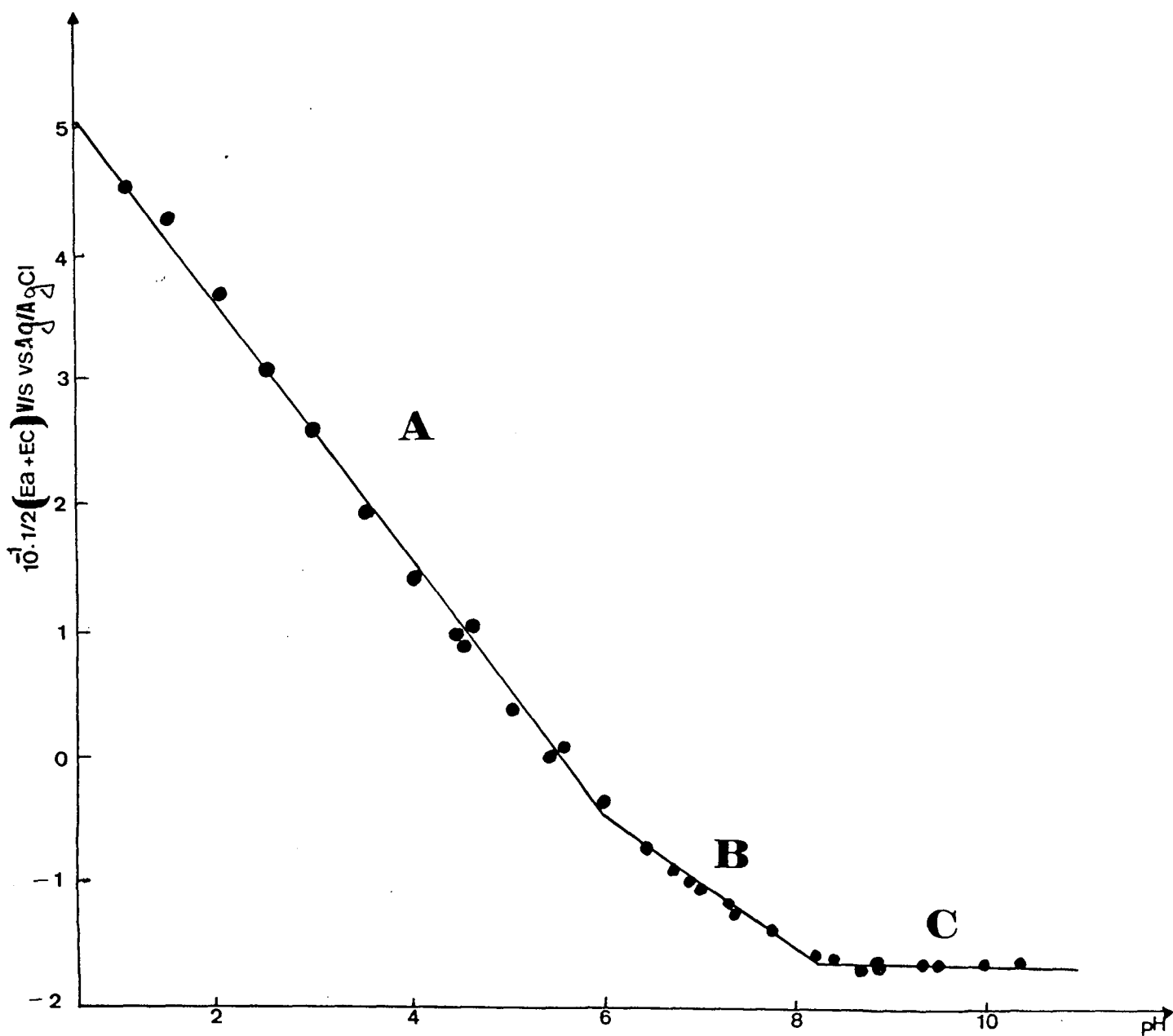


FIGURA 3.11 - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) para a espécie  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{HL})_2](\text{ClO}_4)_2$  sobre o pH, a 298K em 0,1M de  $\text{NaNO}_3$ .



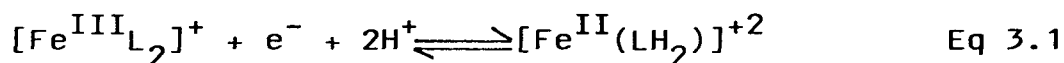
A partir da análise dos voltamogramas cíclicos foi observado que os valores dos potenciais de pico não variam com a velocidade de varredura de potenciais. Este dado constitui um dos critérios de reversibilidade do sistema.

Estudos eletroquímicos revelaram ainda, a reversibilidade do sistema Fe(II)/Fe(III) apresentando valores de  $\Delta E_p$  em torno de 60 mV e valores da razão  $I_{pc}/I_{pa}$  em torno de um (1), sendo independente da velocidade de varredura.

A reversibilidade deste sistema foi confirmada, ainda através do plote de  $I_{pc}$  vs  $v^{\frac{1}{2}}$ , mesmo a pH abaixo de 3,5 onde se verifica a linearidade (figura 3.14).

A dependência do potencial médio do complexo  $Fe^{II}(LH)_2(ClO_4)_2$  sobre o pH, pode ser vista na figura 3.11.

A curva "A" do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH, relativo a equação (2.6), pode ser explicada como sendo um processo reversível de transferência de um elétron, numa única etapa acompanhada por dois prótons e é consistente com a equação:



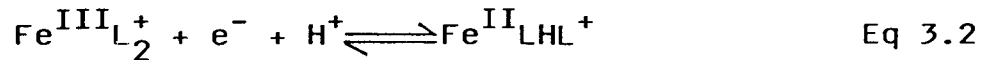
Partindo-se de  $n=1$  e da equação (2.6), chega-se a um valor médio de  $m=1,70$  prótons, enquanto a inclinação da reta no gráfico de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH (figura 3.11) igual a  $-0,104$  fornece  $m=1,8$  prótons. Apenas um par de ondas anódica e catódica foi observado, correspondente à redução monoeletrônica das espécies.

Pela equação (2.6) ainda pode-se obter o valor de  $E_{298}^0$  para o par  $Fe^{II}/Fe^{III}$  obtendo-se a média de  $0,801 \text{ V.s}^{-1}$ . Através do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH, obteve-se o valor de  $0,77 \text{ V.s}^{-1}$ . Os valores experimentais de  $E_{298}^0$  estão de acordo com os valores teóricos calculados pela equação (2.6).

No intervalo de pH entre 6 e 8 (curva B da figura 3.11) aproximadamente, os valores de  $\Delta E_p$  se mantiveram na faixa de 60-70mV.

Através da equação (2.6) obteve-se  $m_{\text{médio}}=0,88$  prótons, confirmado pelo coeficiente angular da reta referente ao acoplamento (B)=  $-0,052$  (figura 3.11).

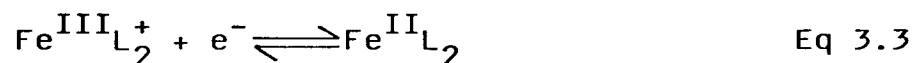
Os dados voltamétricos podem ser prontamente interpretados como sendo oriundos de um processo de transferência de 1 elétron e 1 próton consistente com a equação:



Aplicando a equação (2.6) para o acoplamento (B) foi determinado o valor de  $E_{298}^{\circ}$  médio teoricamente como sendo igual a  $0,510 \text{ V.s}^{-1}$ . Através do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH, obteve-se o valor de  $0,460 \text{ V.s}^{-1}$ .

Acima de pH 8,00, não houve evidências do envolvimento de prótons na reação redox Fe(II)/Fe(III) (figura 3.11), visto que o potencial de pico permaneceu independente do pH (tabela 3.2). O valor de  $\Delta E_p$  foi de 60 mV.

Claramente, uma reação reversível de um elétron, foi envolvida no processo, não havendo a participação de prótons na reação ( $m=0$ ). A redução ferro (III)/(II), é dada pela reação



O valor de  $E_{298}^{\circ}$ , para o acoplamento (C) (figura 3.11) obtido pela média dos valores de  $E_{298}^{\circ}$  (equação 2.3) foi de  $0,034 \text{ V}$ .

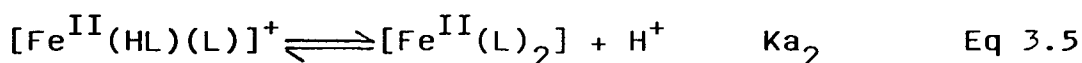
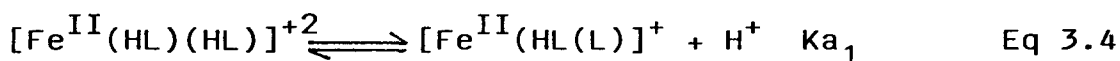
Pelo coeficiente linear do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH relativo a equação (2.6) e figura (3.11), obteve-se o valor de  $E_{298}^{\circ}$  de  $0,034 \text{ V.s}^{-1}$ , confirmando os dados teóricos.

### 3.1.5.1. Determinação dos pKa's pelo processo eletroquímicos

Através das inclinações e coeficientes lineares das retas relativas aos acoplamentos (A), (B) e (C), obtidas pelo plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH (equação 2.6 e figura 3.11) puderam ser determinados os valores dos pKa's das duas constantes de equilíbrio (equação 3.4 e 3.5) ou das reações (3.1), (3.2) e (3.3) que envolvem a transferência de 2,1 ou nenhum próton, para as espécies de ferro (III) respectivamente.

Utilizando-se cálculos de geometria analítica, determinou-se o valor das coordenadas do ponto comum das interseções das retas dos referidos acoplamentos (figura 3.11), obtendo-se os valores de  $pK_{a_1}=5,92$  e  $pK_{a_2}=8,23$ .

Estima-se assim, a partir da voltametria cíclica os pKa's para os seguintes equilíbrios de protonação:



### 3.1.5.2. Titulação Voltamétrica

Analogamente a uma titulação espectrofotométrica, podemos registrar sucessivos voltamogramas para cada valor de pH, já que existem sistemas fortemente dependentes do pH do meio.

Com isso, pode-se determinar os diferentes valores de pKa correspondentes aos grupos funcionais presentes no sistema, permitindo assim a elucidação do efeito de vizinhança dos grupos funcionais na coordenação.

Os dados obtidos da titulação do complexo  $Fe^{II}(HL)_2(ClO_4)_2$  com  $HClO_4$  1M são apresentados na tabela 3.3.

Através do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH (figura 3.12), confirmou-se a primeira constante de ionização  $pK_{a1} = 6,20$ , dentro dos erros experimentais, para o complexo  $Fe^{II}(HL)_2(ClO_4)_2$  correspondente a equação (3.4).

Observou-se neste trabalho, o deslocamento sistemático dos picos anódicos e catódicos em função do pH.

TABELA 3.3 - Titulação voltamétrica do complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  
com  $\text{HClO}_4$  1M à 298K.

$V_{\text{HClO}_4}$ (ml)	pH	$E_{\frac{1}{2}}$ (V/s) vs(n.h.e)
0,000	7,34	0,111
0,030	6,82	0,127
0,040	6,54	0,136
0,056	6,24	0,139
0,060	5,99	0,151
0,062	5,73	0,154
0,066	5,53	0,160
0,068	5,44	0,154
0,072	5,19	0,184
0,076	4,95	0,194
0,080	4,48	0,207
0,082	4,34	0,215
0,086	3,79	0,238
0,088	3,68	0,241
0,090	3,52	0,248
0,096	3,17	0,258
0,100	3,00	0,262

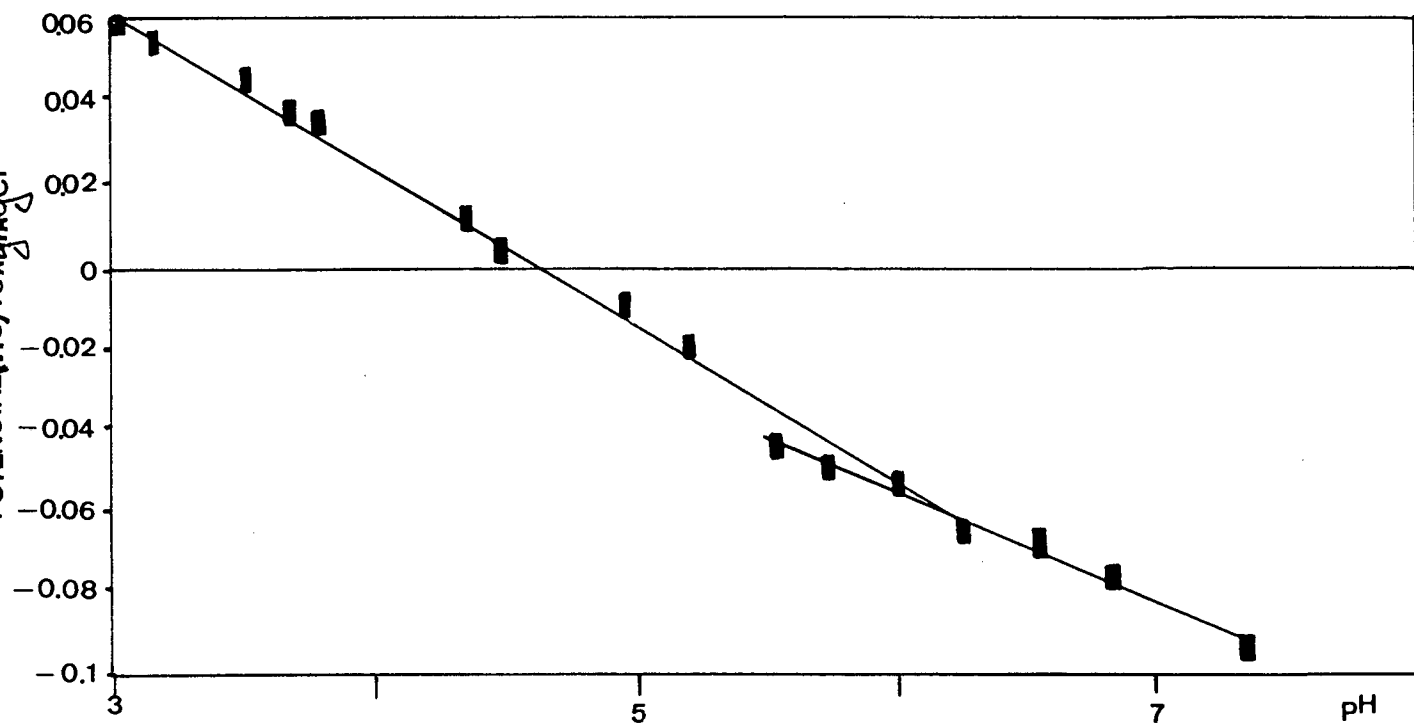
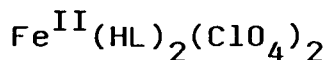


FIGURA 3.12 - Dependência de  $E_{1/2}$  (potencial médio) sobre o pH, para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$ , titulado com  $\text{HClO}_4$  1M.

### 3.1.5.3. Determinação do coeficiente de difusão do complexo



O coeficiente de difusão do complexo foi determinado num pH igual a 3,36.

Traçou-se voltamogramas cíclicos nas velocidades de 100, 200, 400 e 600 mV/s. (Figura 3.13).

Os dados da tabela 3.4, geram o gráfico de  $I_p$  vs  $v^{\frac{1}{2}}$  (figura 3.14).

TABELA 3.4 - Dados de  $i_{pa}$  e  $v^{\frac{1}{2}}$  para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$

V(mV/s)	$I_{pa}$ (A)	$v^{\frac{1}{2}}$ (V/s) <sup><math>\frac{1}{2}</math></sup>
100	$-1,50 \times 10^{-6}$	0,3162
200	$-2,25 \times 10^{-6}$	0,4472
400	$-3,15 \times 10^{-6}$	0,6324
600	$-3,90 \times 10^{-6}$	0,7746

O coeficiente angular do gráfico corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade, corresponde ao valor da razão  $i_p/v^{\frac{1}{2}}$  de valor  $-5.18 \times 10^{-6}$ .

Usando-se a equação deduzida por Randles-Sevcik, equação (1.4) foi possível calcular o coeficiente de difusão de espécie eletroativa, sendo seu valor igual a:

Eletrodo de Platina:  $D_r = 2.58 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

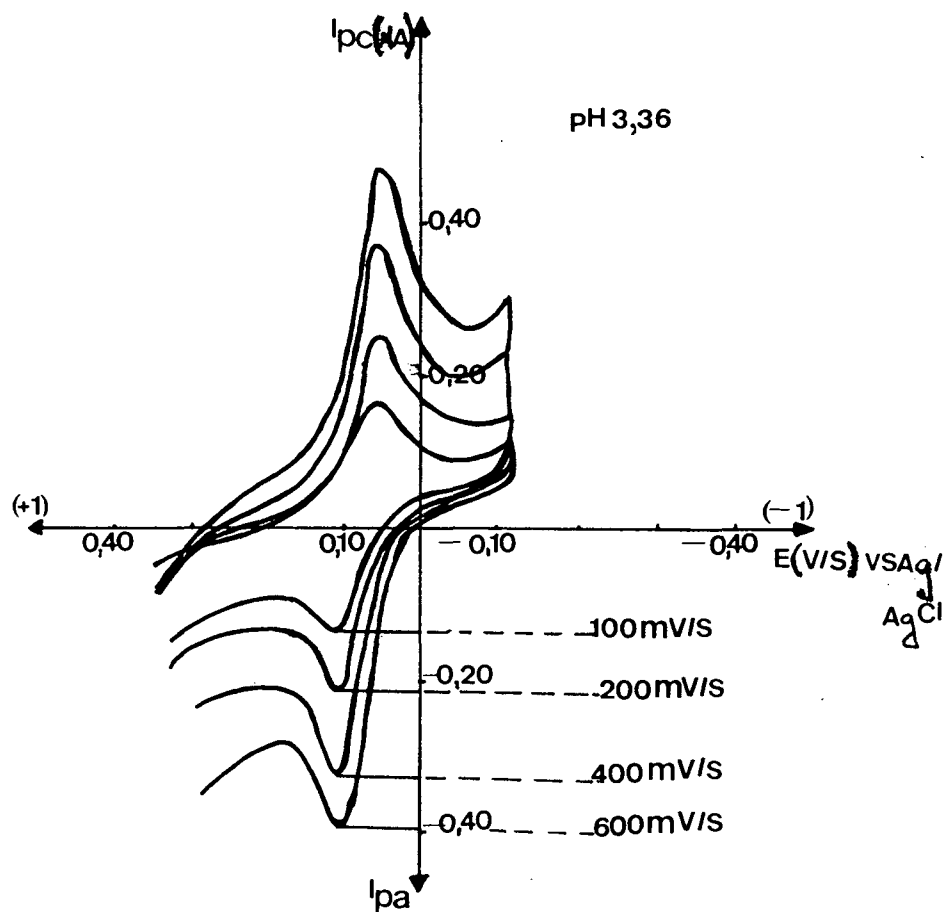


FIGURA 3.13 - Voltamogramas cíclicos para o complexo  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL})_2(\text{ClO}_4)_2$  à diferentes velocidades de varredura.



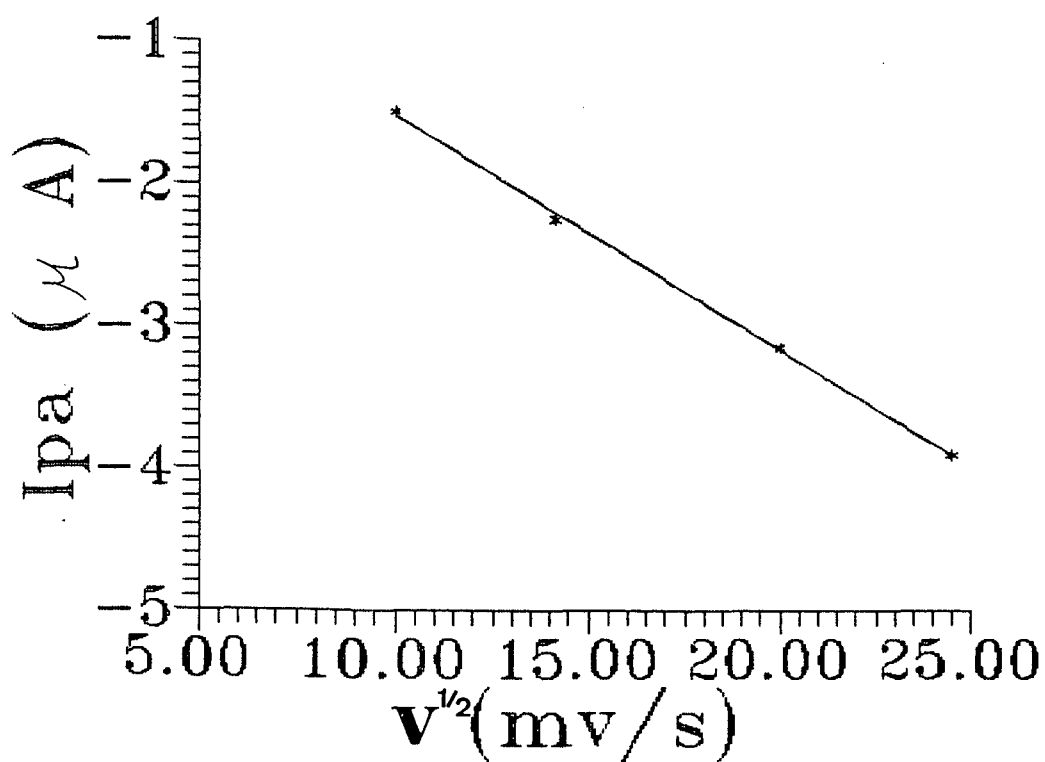


FIGURA 3.14 - Dependência da corrente com a velocidade de varredura para o complexo  $Fe^{II}(HL)_2(ClO_4)_2$ , à pH 3.36.

### 3.1.6. TRATAMENTO DOS DADOS CINÉTICOS E RESULTADOS

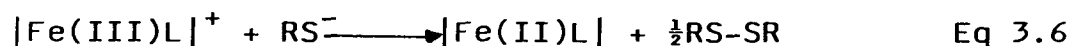
#### 3.1.6.1. Estequiometria

A estequiometria da reação de redução do íon complexo  $|\text{Fe(III)L}|^+$  pela cisteína foi determinada na presença de excesso do íon complexo, conforme tabela 3.5.

A formação de  $|\text{Fe(II)L}|$  e o desaparecimento da cisteína foram acompanhadas no comprimento de onda de absorção máxima do íon complexo  $|\text{Fe(II)L}|$ ,  $\lambda=515$  nm.

A estequiometria de reação do íon complexo  $|\text{Fe(III)L}|^+$  e cisteína, indica que 1 mol de  $|\text{Fe(III)L}|^+$  foi reduzido para cada mol de cisteína oxidada, tabela 3.5.

De acordo com os resultados obtidos a equação estequiométrica pode ser escrita como:



onde  $\text{RS}^-$  indica a cisteína e  $\text{RS-SR}$  a cistina.

A estequiometria indica que dois elétrons da cisteína foram transferidos para o complexo de  $|\text{Fe(III)L}|^+$  para formar  $|\text{Fe(II)L}|$  e cistina, com a possível participação de um intermediário cisteína radical ( $\text{RS}^\bullet$ ).

O íon complexo de ferro (III) com ligante hexadentado, assim como os íons complexo de ferro (III) com os ligantes fenantrolina e bipyridina estudadas por Oliveira<sup>41</sup> e Giacomelli<sup>69</sup>, sendo um quelato forma em complexo inerte reforçando a possibilidade da reação de oxidação ocorrer através da transferência de um elétron, onde o íon complexo  $\text{Fe(III)L}^+$  não possui um sítio disponível para uma ligação com um grupo funcional da cisteína, sendo assim o intermediário obtido não seria um complexo ativado, mas sim um radical livre muito instável.

Os resultados cinéticos confirmam a informação acima, uma vez que mostram uma dependência de primeira ordem com relação a cada reagente.

TABELA 3.5. - Resultados estequiométricos, para a redução do íon complexo  $[\text{Fe(III)L}]^+$  pela cisteína;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 4,90$ ;  $I = 0,10\text{M}$

$[\text{Fe(III)}] \times 10^4, \text{M}$ (a)	$[\text{RSH}] \times 10^5, \text{M}$ (a)	$[\text{Fe(II)}] \times 10^5, \text{M}$ (f)	$\frac{[\text{Fe(II)}]_f}{[\text{RSH}]_a}$
2,91	5,50	7,90	1,44
2,29	5,50	6,90	1,25
1,18	5,50	6,10	1,11
0,78	5,50	5,60	1,01

onde:

(a) = adicionado

(f) = formado

Uma média de  $1,20 \pm 0,14$  moles de  $[\text{Fe(II)L}]$  foi obtida.

### 3.1.6.2. Cinética das Reações

Todas as medidas cinéticas foram feitas em condições de pseudo-primeira ordem, em meio tamponado, com força iônica 0,10M ( $\text{NaNO}_3$ ).

#### 3.1.6.2.1. Cinética da redução do complexo de ferro (III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína

Quando soluções dos complexos de  $\text{Fe(II)L}^+$  são misturadas à soluções de cisteína há uma troca de cor do amarelo para o vermelho intenso indicando a produção do complexo de ferro(III).

As cinéticas das reações foram acompanhadas no comprimento de onda máximo do complexo  $\text{Fe(II)L}$  ( $\lambda \approx 515 \text{ nm}$ ;  $\epsilon \approx 6300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

As constantes de velocidade obtidas sob condições de pseudo-primeira ordem ( $K_{\text{obs}}$ ), na faixa de pH 1,0 a 4,96, utilizando a cisteína em excesso, foram linearmente dependentes da concentração deste reagente.

As velocidades mostraram uma dependência de primeira ordem para toda a faixa de concentração de L-cisteína trabalhada, com uma constante de velocidade de segunda ordem  $0,233 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e um pequeno intercepto  $2,89 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , à pH=3,58, o qual representa uma reação residual do complexo de ferro(III) no meio estudado, possivelmente uma reação de hidrólise.

A tabela 3.6 e a figura 3.15 ilustra essa dependência para a reação com o complexo  $\text{Fe(II)L}^+$ .

De acordo com os resultados estequiométricos e cinéticos obtidos, que mostram uma dependência de primeira ordem com relação a cada reagente, a equação geral da velocidade para as reações estudadas, são condições de pseudo-primeira ordem, onde a concentração do redutor cisteína está em excesso com relação à do oxidante é dada pela equação:

$$\frac{-d[\text{Red}]}{dt} = k_1[\text{OX}] + \frac{k_{et} \cdot K[\text{Red}][\text{OX}]}{1 + K[\text{Red}]} \quad \text{Eq 3.7}$$

onde  $k_{et}$  e  $K_{obs}$ , são as constantes de velocidade de transferência de elétrons e observada, respectivamente,  $K$  é a constante de equilíbrio de formação do par iônico, e o termo  $k_1$  representa a constante de velocidade da reação residual do complexo de ferro.

Duas hipóteses podem ser consideradas para a expressão:

(a) quando  $K[\text{Red}] \ll 1$ , a lei de velocidade apresenta a forma simplificada abaixo:

$$k_{obs} = k_1 + k_{s0}[\text{Red}] \quad \text{Eq 3.8}$$

$k_{s0}$  é a constante de velocidade de segunda ordem dada pelo produto da constante de transferência de elétrons ( $k_{et}$ ) pela constante de equilíbrio de formação do par iônico ( $K$ ).

(b) quando  $K[\text{Red}] \gg 1$ , a lei de velocidade adquire uma forma ainda mais simples, como segue:

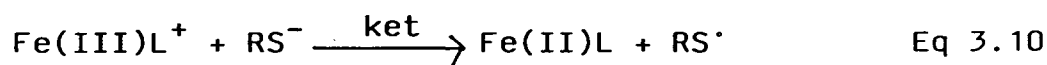
$$k_{obs} = k_{et} \quad \text{Eq 3.9}$$

onde a velocidade da reação observada é igual a velocidade de transferência de elétrons.

A faixa de concentração de cisteína utilizada no estudo cinético está de acordo com a condição  $K[\text{Red}] \ll 1$ , e assim a equação 3.8 representa a equação simplificada da lei de velocidade observada que obedece a reação entre o complexo de ferro (III) e a cisteína.

O termo  $k_1$  que apresenta uma dependência complexa com o pH, visto no intercepto da reta correspondente ao plote da dependência do complexo cisteína em relação ao kobs, não será analisado aqui tendo em vista que a reação lenta de decomposição do complexo de ferro(III) não é o objeto deste trabalho, mas sim a reação redox acima estudada.

A mudança de absorbância é atribuída à oxidação da cisteína, como a etapa determinante da reação, por ser a etapa de transferência do elétron, como mostra a equação (3.10).



Os complexos de  $\text{Fe(III)L}^+$  e  $\text{Fe(II)L}$  são cineticamente inertes a substituição e seus potenciais de redução são elevados, o que os torna agentes oxidantes próprios para mecanismos de transferência de elétrons de esfera externa.

TABELA 3.6 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem da reação de redução do complexo<sup>a</sup> Fe(III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína à diferentes concentrações de cisteína; pH=3,58 (tampão acetato) ; T=25°C; I=0,10 M (NaNO<sub>3</sub>).

$10^3 \cdot [RS^-], M$	$10^3 \cdot k_{obs}, s^{-1}$
40	120
30	100
8,0	4,70
6,0	4,09
3,0	3,46
2,0	3,35

onde:

$a = [1,0 \times 10^{-4}] =$  concentração do complexo [Fe(III)L]



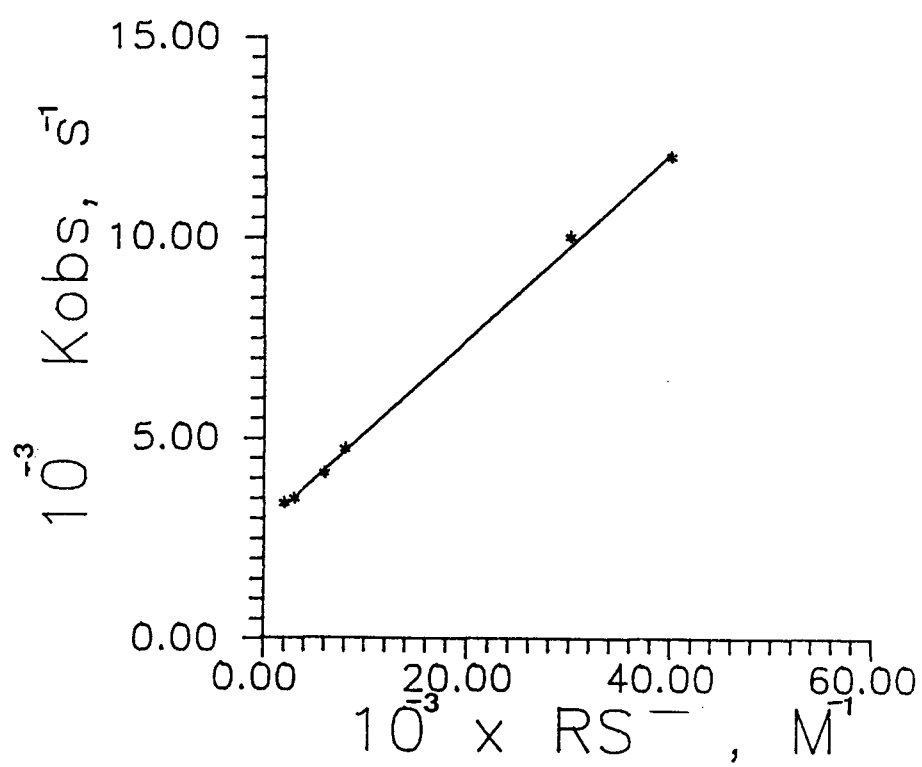


FIGURA 3.15 - Plote de  $k_{obs}$  vs.  $|RSH|$  para a redução do complexo  $Fe^{III}L^+$ ; pH=3,58 (tampão acetato); T=25°C ; I=0,10 M ( $NaNO_3$ ).

A constante de velocidade de segunda ordem é obtida a partir do coeficiente angular da reta correspondente e o plote de  $k_{obs}$  vs  $|RS^-|$ , exemplificado na figura 3.15.

Uma lista de constantes de velocidade de segunda ordem determinadas na faixa de pH 1,0 a 4,96 para a solução do íon complexo  $Fe(III)L^+$  é apresentada na tabela 3.7.

Estas constantes de velocidade de segunda ordem,  $k_{so}$ , apresentaram uma forte e complexa dependência com o pH, figura (3.16). Esta dependência na forma de sino sugere que dois efeitos de protonação estão envolvidos na etapa que determina a velocidade de reação.

Um dos reagentes a L-cisteína, apresenta uma constante de protonação na faixa de pH examinada, com um  $pK_a$  de 2,12.<sup>58</sup>



Os resultados cinéticos obtidos mostram que a cisteína desprotonada é o único redutor ativo presente.

Quando a forma protonada, RSH, na reage, a expressão para a constante de velocidade observada, é a equação (3.12).

$$k_{so} = \frac{k_b}{\left(1 + \frac{K_h}{[H^+]}\right) \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_a}\right)} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Para altos e baixos valores de pH,  $k_{so} \rightarrow 0$ . Assim, para valores baixos de pH, no máximo  $k_{so} \sim k_b$ . Pode-se supor que a discussão acima é correta desde que a única espécie reativa, seja o íon  $RS^-$ .

Considerando que a  $[H^+]$  é elevada e  $K_h \ll [H^+]$ , a expressão 3.12, pode ser simplificada:

$$k_{so} = k_b \times \frac{k_a}{[H^+]} \quad \text{Eq 3.13}$$

A baixo de pH 2,0, um plote de  $k_{so}$  vs  $1/[H^+]$  figura 3.17 e tabela 3.8, apresenta-se linear com um coeficiente angular igual a  $1,49 \times 10^{-2} s^{-1}$  e com um intercepto ligeiramente negativo  $-0,040 M^{-1} s^{-1}$ , zero dentro dos erros experimentais, consistente com a cisteína desprotonada, como o único redutor ativo.

Na reação da anidrase carbônica com sulfonamidas, a dependência de várias constantes de velocidade de segunda ordem com o pH, esteve de acordo com a expressão 3.12. Este comportamento pode ainda aparecer, através da reação da forma ácida de enzima com a sulfonamida básica (desprotonada) ou vice-versa<sup>40</sup>.

As constantes de velocidade de segunda ordem foram corrigidas (tabela 3.9) para a cisteína desprotonada usando a relação (3.14) onde  $K_a$  é  $7,59 \times 10^{-3} M$ .

$$k_{so} = k_{so} \cdot ([H^+] + K_a) / K_a \quad \text{Eq 3.14}$$

A segunda constante de protonação,  $K_h$ , foi estimada usando o procedimento iterativo dos mínimos quadráticos (PROGRAMA BASIC 3.1 e tabela 3.9), e a expressão (3.15), onde  $k_a$  e  $k_b$  são respectivamente os valores limites das constantes de velocidade de segunda ordem para a reação da cisteína com  $Fe(III)L^+$ .

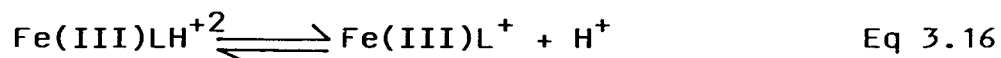
$$k_{so}'' = k_b + (k_a - k_b) / [H^+] / ([H^+] + K_h) \quad \text{Eq 3.15}$$

Com os melhores valores obtidos foi traçado a curva da figura (3.16) e estimada as constantes de velocidade de segunda ordem,  $k_a = 2,87 M^{-1} s^{-1}$  (espécie protonada) e  $k_b = 1,86 \times 10^{-1} M^{-1} s^{-1}$  (espécie desprotonada).

A reação monitorada, a qual tem uma forte dependência de pH, apresentou assim um  $pK_h = 2,60$  correspondente à ionização do próton do complexo de  $Fe(III)HL^+$ , ( $K_h = 2,51 \times 10^{-3} M$ ).

Dois equilíbrios proticos explicam a dependência de pH na velocidade da reação. Um dos reagentes a cisteína, apresenta um pKa na faixa de pH examinada.

O outro equilíbrio prótico envolve ferro(III), com  $pK_h=2,60$ .



A presença de uma dependência entre a velocidade da reação e a concentração de cisteína, à baixos pH's, é consistente com o íon  $\text{RS}^-$ , como o único agente redutor ativo.

TABELA 3.7 - Constantes da velocidade de segunda ordem da reação de redução do ferro (III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína, obtidas a partir das constantes de velocidades observadas; T=25°C; I=0,10 M (NaNO<sub>3</sub>).

pH	10xK <sub>so</sub> , M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1,00	1,43
1,30	2,23
1,55	4,79
1,87	10,70
2,00	11,30
2,16	18,90
2,43	22,30
2,57	11,15
3,18	5,00
3,58	2,33
3,66	2,30
4,90	2,00
4,96	2,13

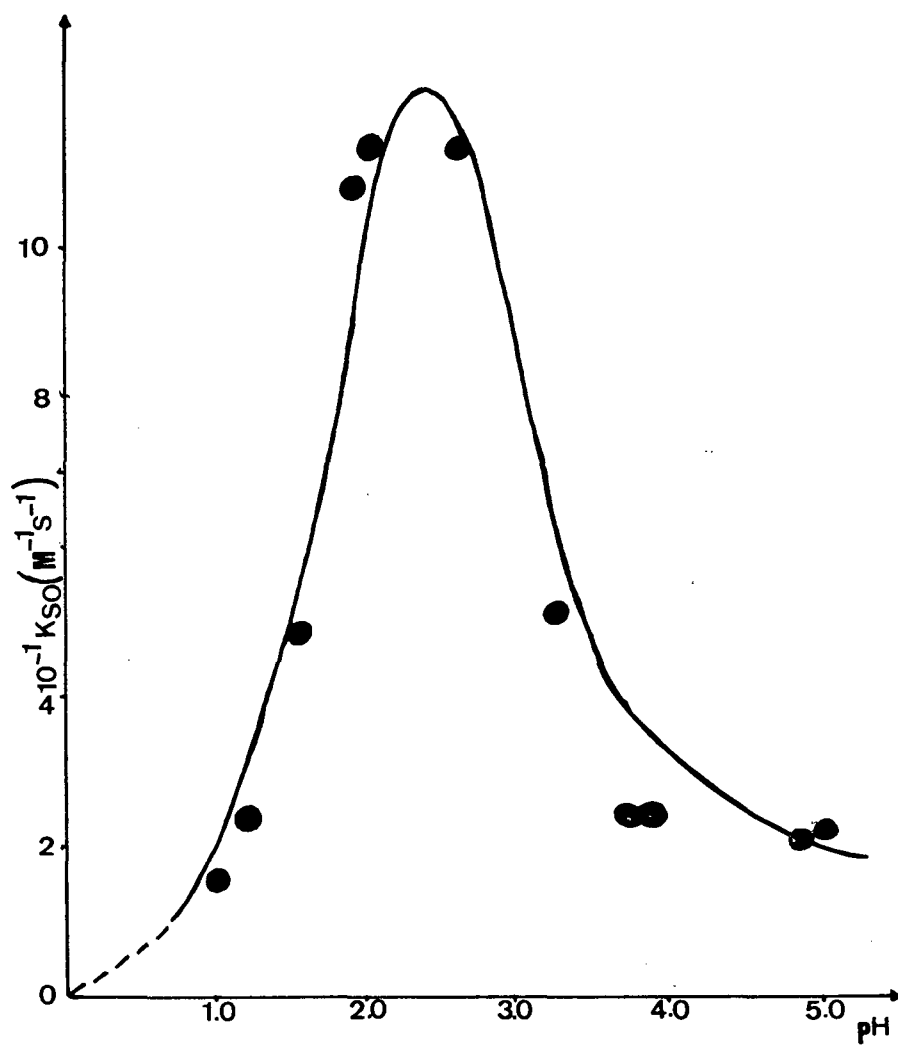


FIGURA 3.16 - Dependência da constante de velocidade de segunda-ordem com o pH para a redução do ferro(III) pela L-cisteína à 25°C e 0,10M ( $\text{NaNO}_3$ ).

TABELA 3.8 - Dependência de  $k_{obs}$  vs  $1/[H^+]$  para a redução do íon complexo  $Fe(III)L^+$  pela L-cisteína; pH abaixo de 2,5;  $T=25^\circ C$ ;  $I=0,10 M$  ( $NaNO_3$ ).

pH	$1/[H^+], M^{-1}$	$10 k_{obs}, s^{-1}$
1,00	10,00	01,43
1,30	20,00	02,23
1,55	35,46	04,79
1,87	74,13	10,70
2,00	100	11,3

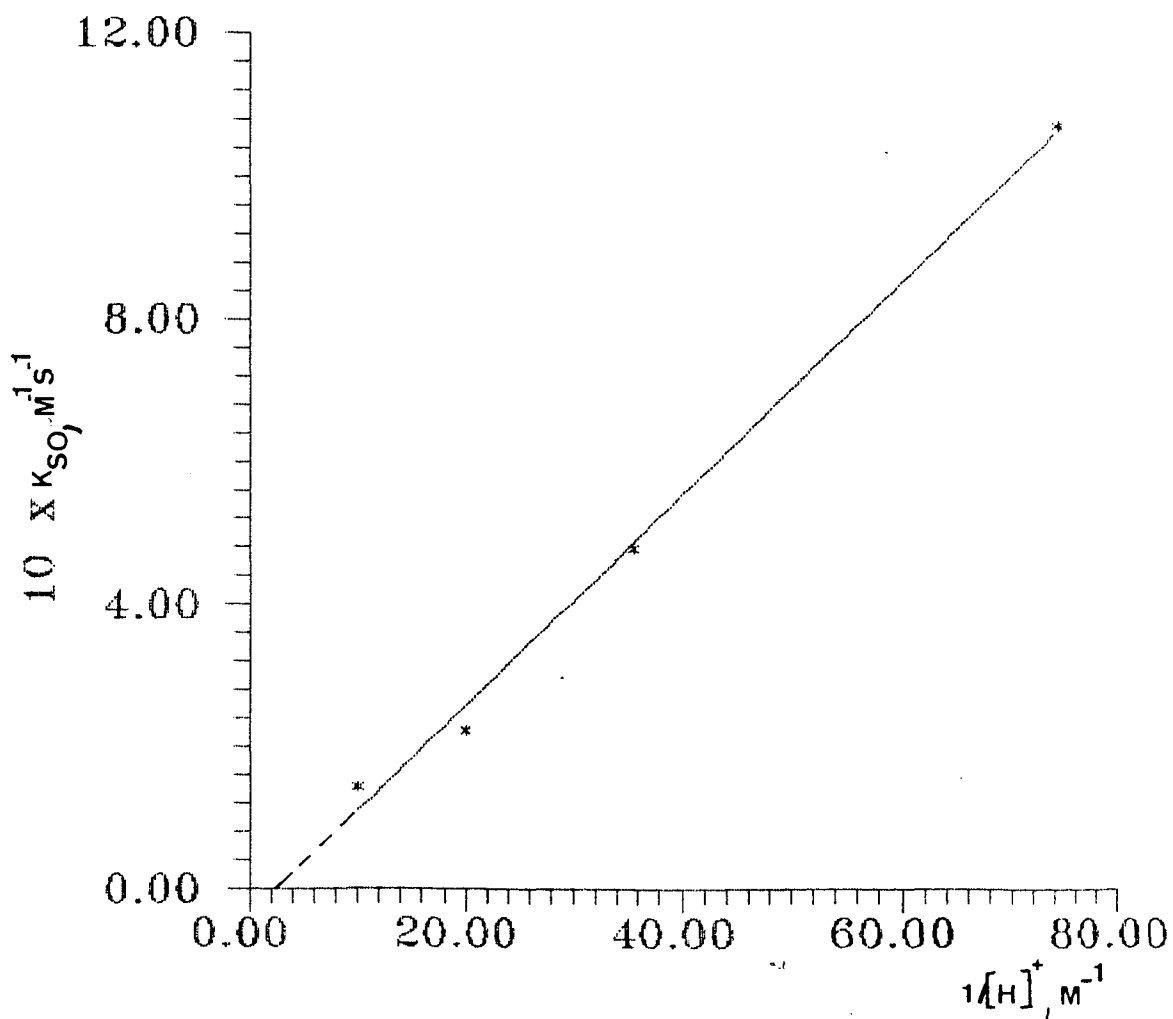


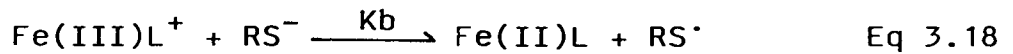
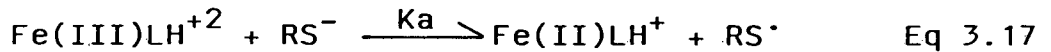
FIGURA 3.17 - Plote de  $k_{SO}$  vs.  $1/[H^+]$ , para a redução do íon complexo  $Fe^{III}L^+$  pela cisteína; pH abaixo de 2,4;  $T=25^\circ C$ ;  $I=0,10M$  ( $NaNO_3$ ).



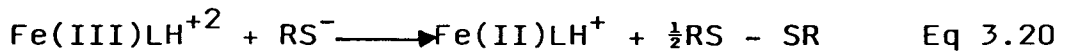
TABELA 3.9 - Constantes de velocidade de segunda ordem corrigidas, para a reação de redução do ferro (III) pela L-cisteína a 25°C e I=0,10 M (NaNO<sub>3</sub>).

pH	[H <sup>+</sup> ] $\times 10^{-3}$ , M	$10^1 k_{so}$ , M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$10^1 k_{so}$ , M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	$10^1 k_{so}''$ , M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
1,00	100,000	1,43	20,30	28,2
1,30	50,000	2,23	16,90	27,7
1,55	28,100	4,79	22,60	26,9
1,87	13,500	10,70	29,70	25,3
2,00	10,000	11,30	26,20	24,3
2,16	7,000	18,90	36,10	22,8
2,43	4,000	22,30	33,20	19,4
2,57	3,000	11,15	15,10	17,4
3,18	0,660	5,00	5,40	8,6
3,58	0,263	2,33	2,40	5,1
3,66	0,219	2,30	2,30	4,6
4,90	0,013	2,00	2,00	2,0
4,96	0,011	2,13	2,13	2,0

Um completo esquema da reação é apresentado abaixo:



As equações acima estão de acordo com a equação estequiométrica da reação.



A equação (3.21) representa a lei de velocidade para a reação de redução do complexo ferro(III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína estudada sob condições de pH 1,0 até 4,96 sendo a etapa determinante a etapa de transferência de elétrons.

$$\frac{-d[\text{Fe(III)L}^{+}]}{dt} = \frac{K_a \cdot k_a \cdot [\text{H}^{+}] + K_a \cdot k_h \cdot k_b}{K_a \cdot K_h + (K_a + K_h)[\text{H}^{+}] + [\text{H}^{+}]^2} \cdot [\text{RSH}] \cdot [\text{Fe(III)}] \quad \text{Eq 3.21}$$

Os melhores parâmetros para esta lei de velocidade são:  $k_a = 2,87 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $k_b = 1,86 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  usando  $K_a = 7,59 \times 10^{-3} \text{ M}$  e  $K_h = 2,51 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

Os valores teóricos de constante de velocidade de segunda ordem obtidos a partir da lei de velocidade, equação 3.21, são apresentados na tabela 3.10.

A aplicação da Teoria de Marcus para as reações redox entre  $[\text{Fe(III)HL}]^{+2}$  e L-cisteína são tratadas no capítulo seguinte.

TABELA 3.10 - Valores da constante de velocidade de segunda ordem obtidos a partir da lei de velocidade para a reação de redução do complexo de ferro(III) pela L-cisteína; T=25°C e I=0,10 M.

pH	$10^1 k_{so}, M^{-1}s^{-1}$
1,00	2,0
1,30	3,7
1,55	5,7
1,87	8,9
2,00	10,2
2,16	11,4
2,43	12,1
2,57	11,7
3,18	6,9
3,66	3,9
3,58	4,3
4,90	2,0
4,96	2,0

### 3.1.6.2.3. Análise dos Produtos da Reação

#### 3.1.6.2.3.1. Análise dos produtos da reação de redução do complexo de $\text{Fe(III)L}^+$ pela L-cisteína

O espectro tirado no final da reação, apresenta a formação do complexo de  $\text{Fe(II)L}$  como um dos produtos da reação, figura 3.19 e 3.1. Todo o complexo de  $\text{Fe(III)L}^+$ , foi reduzido para  $\text{Fe(II)L}$ .

A cistina é o produto formado a partir da oxidação da cisteína e foi analisada através da comparação de espectro do produto retirado de coluna catiônica com o espectro da L-cistina pura, figura 3.20.

Os resultados experimentais descritos acima, confirmam os produtos de reação como cistina e  $\text{Fe(II)L}$  e estão de acordo com a estequiometria.

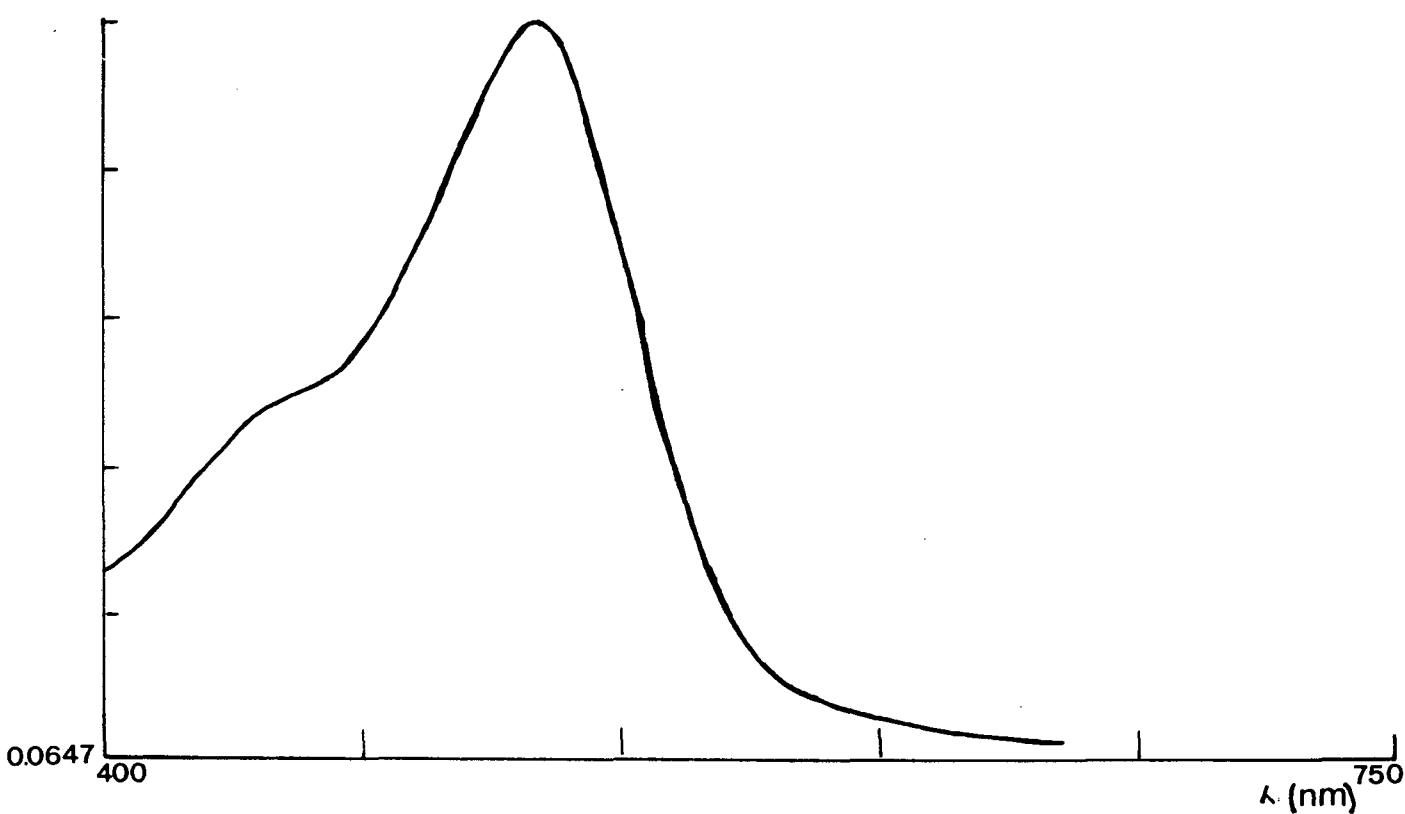


FIGURA 3.18 - Espectro de absorção na região do visível, do complexo Fe(II)-amino-imino-oxima, como produto da reação do seu correspondente Fe(III) vs [cisteína], em solução de pH=4,90 (acetato) ; T=25°C; I=0,10M (NaNO<sub>3</sub>).

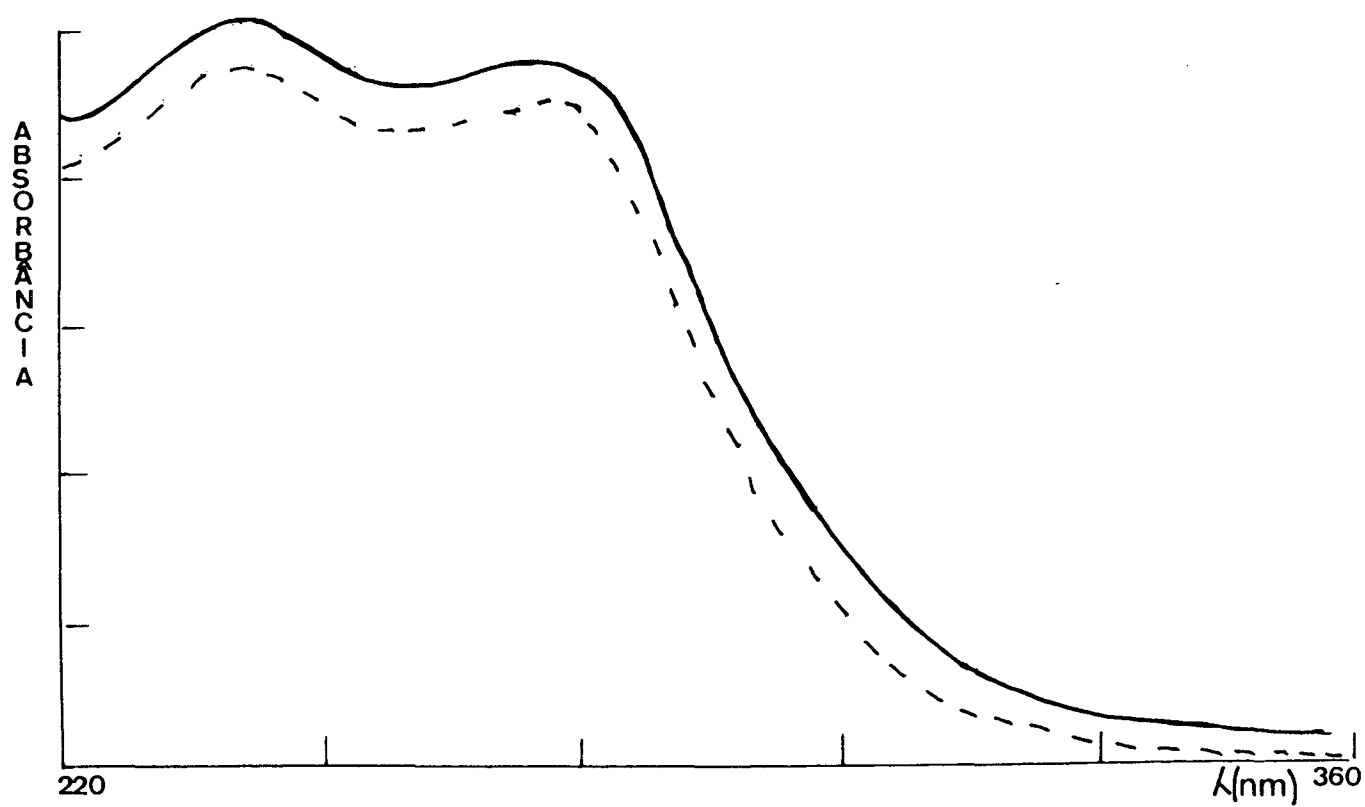


FIGURA 3.19 - Espectros de L-cistina (—), e do produto final da reação  $\text{Fe(III)L}^+$  com L-cisteína (----), à  $\text{pH}=4,90$  (acetato);  $T=25^\circ\text{C}$ ;  $I=0,10\text{M}$  ( $\text{NaNO}_3$ ).

Programa Basic 3.1.

```

1 HOME
2 INPUT "Voc& j@ gravou os dados de pH e k2? (Para SIM digite 1 e para NAO
gite 2)=";G
3 IF G = 2 GOTO 1499
4 PRINT : PRINT "PROGRAMA PARA DETERMINACAO DE ka
, kb e RECALCULO DE pKa": PRINT : PRINT : PRINT
5 PRINT
10 INPUT "pKa=";A0
11 A1 = 10 ^ - A0
15 PRINT : PRINT "Cte.de Equilibrio=";A1: PRINT : PRINT
20 K1 = 1
30 READ A2
40 IF A2 = 999 THEN GOTO 630
45 GOSUB 1510
90 READ A3
100 K2 = K2 + 1
101 IF K2 = 1 THEN GOTO 300
120 GOTO 410
300 C0 = A2
310 C1 = C0 * C0
320 C2 = A3
330 C3 = C2 * C2
340 C4 = C0 * C2
400 GOTO 30
410 D0 = A2
420 C0 = C0 + D0
430 D1 = D0 * D0
440 C1 = C1 + D1
450 D2 = A3
460 C2 = C2 + D2
470 D3 = D2 * D2
480 C3 = C3 + D3
490 D4 = D0 * D2
500 C4 = C4 + D4
610 K1 = K1 + 1
620 GOTO 30
630 E1 = C0 * C0
640 E2 = ((C0 * C2) - (K1 * C4)) / (E1 - (K1 * C1))
650 E3 = ((C4 * C0) - (C2 * C1)) / (E1 - (K1 * C1))
670 E4 = (C3 - (2 * E2 * C4) - (2 * E3 * C2) + (2 * E2 * E3 * C0))
680 E4 = E4 + (E2 * E2 * C1) + (E3 * E3 * K1)
690 E4 = E4 / (K1 - 2)
700 E5 = (K1 * C1) - (C0 * C0)
710 E6 = (K1 * E4) / E5
720 E7 = (C1 * E4) / E5
730 E4 = SQR ( ABS ( E4 ))
740 E6 = SQR ( ABS ( E6 ))
750 E7 = SQR ( ABS ( E7 ))
1080 PRINT "No.de Pontos="; TAB( 16)K1: PRINT
1090 PRINT "Gradiente="; TAB( 16)E2: PRINT " ERRO="; TAB( 16)E6: PRINT
1095 PRINT "ka="; TAB( 16)E2 + E3: PRINT
1100 PRINT "kb (inpto.)="; TAB( 16)E3: PRINT " ERRO="; TAB( 16)E7: PRINT
1120 PRINT "R.M.S.E.="; TAB( 16)E4: PRINT
1125 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT "R E G R E S S A O (Digite pH=999 p/encer
r)": PRINT
1126 INPUT "pH=";A2
1127 IF A2 = 999 GOTO 1500
1128 GOSUB 1510
1130 PRINT "k2=";E3 + E2 * A2
1131 GOTO 1126
1140 DATA 1.00,110E3,1.97,108E3,3.00,104E3
1141 DATA 4.04,92E3,4.92,68E3,5.98,34E3
1142 DATA 5.58,44E3,6.93,3.6E3
1143 DATA 8,.8E3,9.29,.8E3,999
1499 HOME
1500 PRINT "Grave os dados de pH e k2, utilizando o comando DATA, ocupando a
linhas de No. 1140 a 1498."
1501 END
1510 A2 = A2 - 0.11
1520 A2 = EXP ( - 2.303 * A2)
1530 A2 = A2 / (A2 + A1)
1540 RETURN

```

## CAPÍTULO IV

### DICUSSÃO GERAL

#### 4.1. ESPECTROSCOPIA

Os complexos de ferro(II) possuem um sistema eletrônico,  $d^6$ , baixo spin, devido ao efeito quelato do ligante.

A exemplo, do complexo de ferro(II) com ligante hexadentado imino-amino-oxima ( $\lambda_{\text{máx}} = 515 \text{ nm}$ ,  $\xi = 6300 \text{ cm}^{-1}$ ) o complexo de ferro(II) com ligante tridentado apresentou uma banda em 515nm ( $\xi \approx 6150 \text{ cm}^{-1}$ ), podendo esta ser seguramente assinalada como uma transição de transferência de carga (TC). A origem de um ombro em aproximadamente (440nm) para ambos os complexos é pouco clara.

Os espectros Mössbauer indicam a presença de complexos de ferro(II) diamagnéticos, baixo spin e o grau de pureza das amostras. Um dado importante obtido dos espectros Mössbauer foi a confirmação de uma estrutura mais rígida ligado ao núcleo metálico para o complexo hexadentado-amino-oxima, confirmando o efeito quelato do ligante.

#### 4.2. ELETROQUÍMICA

Apesar da baixa estabilidade do complexo tridentado oxima em meio aquoso foi possível se obter alguns dados eletroquímicos e espectrofotométricos para o complexo  $[\text{Fe(II)(HL)}_2]$ .

Foi revelado pelos experimentos realizados e pelos resultados obtidos a baixa estabilidade do complexo tridentado amino-imino-oxima em relação ao quelato hexadentado.



Os valores obtidos por Chakravorty e Mohanty<sup>54</sup>, para as constantes de protonação do complexo hexadentado, ou sejam,  $pK_{a1} = 4,75$  e  $pK_{a2} = 7,45$ , não diferem significativamente dos valores obtidos espectrofotometricamente por Laranjeira e Medeiros<sup>49</sup>, situando-se os valores de  $pK_{a1} = 4,97$  e  $pK_{a2} = 7,53$ .

Não foi detectado grandes alterações nos valores de  $pK_a$ 's obtidos eletroquimicamente para o complexo de ferro(II) com ligante tridentado amino-imino-oxima em relação aos obtidos para o quelato hexadentado, sendo os valores de  $pK_{a1}=5,92$  e  $pK_{a2}=8,23$ .

Devido a baixa estabilidade do complexo de ferro(II) com ligante tridentado oxima-imino à baixos pH's, foi possível se obter o seu voltamograma nestes pH's, com certa rapidez, partindo-se do seu respectivo complexo de ferro (III), obtido "in situ".

A separação dos picos,  $\Delta E_p$ , se situaram na faixa de 60-90 mV para o complexo tridentado sendo que o valor de  $\Delta E_p=0,118V$  são esperados para os acoplamentos onde haja a transferência de dois prótons e um elétron. Os valores de  $\Delta E_p$ , fornecem evidências seguras de um sistema reversível, sendo consideradas reações de transferência de um elétron.

Este trabalho evidencia um acréscimo de potenciais médios com o decréscimo do pH, até atingir pH 8,16, comprovando-se que prótons estão realmente envolvidos nas reações de eletrodo (acoplamentos A e B), figura 3.11.

No acoplamento C os potenciais permaneceram constantes, a exemplo de trabalho realizado por Chakravorty e Mohanty<sup>54</sup> para o complexo hexadentado amino-imino-oxima.

A pH's < 5,93 para o complexo tridentado,  $m=1,70 \approx 2$  prótons, confirmado pela curva de formação, figura 3.11, o valor de  $E_{298}^{0'}$  foi de 0,770 V, obtido pelo plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH (figura 3.11) e de 0,80/V obtido pela equação 2.9, os quais revelam um valor médio muito próximo ao obtido por Chakravorty<sup>54</sup> com o ligante hexadentado amino-imino-oxima, que foi de 0,90 V.

No intervalo de pH entre 6 e 8, o  $E_{\frac{1}{2}}$  variou menos com o pH, figura 3.11, isto devido a presença da espécie monoprotionada, a qual está presente em maior quantidade.

O valor de  $m=0,88$  prótons, indica que a principal reação do eletrodo na referida faixa de pH ocorreu com a transferência de um próton e um elétron, com  $E_{298}^{o'} = 0,460$  V obtido do plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH, figura 3.11, e obtido teoricamente foi de  $E_{298}^{o'}=0,51$  V sendo que para o complexo com o ligante hexadentado foi de  $E_{298}^{o'}=0,59$ V.

Acima de pH 8,0, não houve nenhuma mudança adicional com o pH, onde observa-se pelos valores de  $m=0$  e pela figura 3.11, que a espécie presente em maior quantidade é a desprotonada. Para a reação do eletrodo com a transferência de um elétron o valor de  $E_{298}^{o'} = 0,034$  V, obtido pelo plote de  $E_{\frac{1}{2}}$  vs pH e pela equação(2.9), revelou ser bem menor que ao obtido por Chakravorty<sup>54</sup>, que foi de 0,12V.

Os valores de potenciais (Vvs N.H.E.) medidos em solução 0,1 M de  $\text{NaNO}_3$  para os acoplamentos discutidos acima são apresentados na tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Potenciais dos pares redox dos complexo

$|\text{Fe(II)(HL)}_2(\text{ClO}_4)_2|$  e  $|\text{Fe(II)(H}_2\text{L)}|(\text{ClO}_4)_2$ ,  
 $I=0,1 \text{ M}$  e  $T=25^\circ\text{C}$ .

Par Redox	$E_{298}^{\circ'}$ /Vvs n.h.e.
$[\text{Fe(III)L}]^+   [\text{Fe(II)H}_2\text{L}]^{2+}$ (1)	0,90 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)L}]^+   [\text{Fe(II)HL}]^+$ (1)	0,59 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)L}]^+   [\text{Fe(II)L}]$ (1)	0,12 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)HL}]^{2+}   [\text{Fe(II)HL}]^+$ (1)	0,45 <sup>(b)</sup>
$[\text{Fe(III)L}_2]^+   [\text{Fe(II)(LH)}_2]^{(2)}$	0,80 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)L}_2]^+   [\text{Fe(II)LHL}]^+$ (2)	0,51 <sup>(a)</sup>
$[\text{Fe(III)L}_2]^+   [\text{Fe(II)L}_2]^{(2)}$	0,034 <sup>(a)</sup>

(1) = complexo hexadentado:  $(\text{Fe(II)H}_2\text{L})(\text{ClO}_4)_2$

(2) = complexo tridentado :  $(\text{Fe(II)(HL)}_2)(\text{ClO}_4)_2$

(a) = valor estimado por voltametria cíclica

(b) = valor estimado a partir das equações

### 4.3. MECANISMOS DE REAÇÕES REDOX

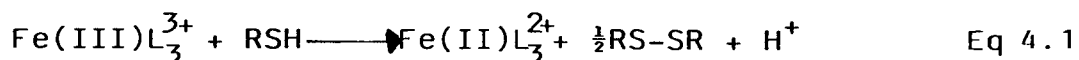
#### 4.3.1. OXIDAÇÃO DA L-CISTEÍNA COM $\text{Fe(III)HL}^{+2}$

Continuando o estudo de reatividade dos complexos de ferro(II)-amino-imino-oxima, foi realizado um estudo cinético entre o complexo de ferro(III) hexadentado-amino-imino-oxima com o aminoácido L-cisteína.

A cisteína e seus derivados oxidados, são agentes redox com capacidade de formar ligações com íons metálicos através do grupo tiol, como ocorre nas metaloproteínas conforme descrito nos trabalhos de Batista e Schechter<sup>79</sup>. O enxofre do grupo tiol compete com outros grupos funcionais para a ocupação do sítio de coordenação, de ligação do metal<sup>41</sup>. No caso do  $\text{Fe(II)(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$  existe apenas um sítio de ligação onde ocorre a coordenação de outro ligante. A cisteína facilmente desloca a molécula de água e liga-se ao ferro através do enxofre.

Os ligantes como os oximatos, fenantrolina e bipyridina e de um modo geral todos os ligantes quelatos, são muito resistentes para serem deslocados da camada de coordenação interna do metal<sup>41</sup>.

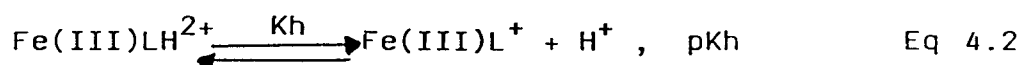
Os resultados estequiométricos indicam que 1 mol do aminoácido reage com 1 mol do complexo. Uma relação estequiométrica similar a do presente trabalho foi obtida por Oliveira<sup>41</sup>, a qual pode ser escrita como:



Os resultados cinéticos revelam uma forte dependência do pH para as constantes de velocidade de segunda ordem ( $K_{so}$ ) figura 3.17, entre o complexo  $Fe(III)LH^{2+}$  e o aminoácido L-cisteína, na forma de um sino, sugerindo que dois efeitos práticos estão presentes.

Esta dependência de pH encontrada neste sistema, pode ser atribuída aos efeitos do  $pK_a$  de 2,43 do complexo ferro(III)-amino-imino-oxima equação 4.2, devido a presença das espécies  $Fe(III)LH^{2+}$  e  $Fe(III)L^+$ , o qual foi determinado em trabalhos feitos por Laranjeira e Lappin<sup>49</sup>, empregando ácido ascórbico e o complexo de tris-(fenantrolina) cobalto(II) como redutores.

Esta protonação é justificada pelo fato de que o plote das constantes de velocidade de segunda ordem vs o pH, apresenta por um lado, um perfil de pH, o qual mostra que a espécie ferro(III) protonada é mais reativa do que a espécie ferro(III)desprotonada, o que está em concordância com os potenciais redox do par ferro(III)/(II) amino-imino-oxima, na faixa de pH estudada.



O outro efeito prático foi associado a protonação da cisteína, a qual apresenta um  $pK_a$  de 2,12<sup>58</sup>, sendo a espécie  $RS^-$ , como já foi visto no capítulo 3, a espécie mais reativa.

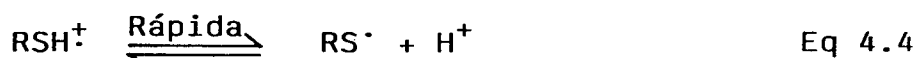
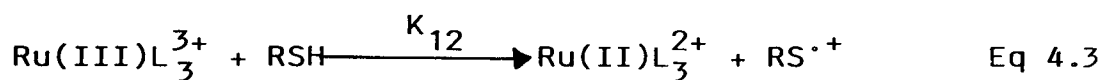
Resultado semelhante, foi obtido por Lappin e Laranjeira<sup>13</sup> quando do estudo da redução de Niquel(IV) e Niquel(III)-hexadentado amino-imino-oxima pelo ácido ascórbico, sendo o íon ascorbato a espécie mais reativa.

No estudo de Blesa<sup>80</sup> para a reação de cisteína com  $Fe(CN)_5(NO)^{2-}$  em pH 7,5 é observada uma espécie de cor vermelha intensa que gradualmente vai enfraquecendo. O enfraquecimento é devido a ausência do átomo de hidrogênio ligado ao enxofre do grupo tiol, e neste caso é mais provável uma simples transferência de

elétrons originando  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})^{3-}$  e cistina<sup>41</sup>.

A identificação dos produtos da reação, em conjunto com os dados cinéticos e estequiométricos representou um forte argumento para um mecanismo de esfera externa, na qual a formação do radical  $\text{RS}^\bullet$  é determinante.

O mecanismo mais provável para a reação com a L-cisteína, pode ser semelhante ao proposto por Kalyanasundaram para a redução do  $\text{Ru}(\text{III})\text{bpy}_3^{3+}$  com a cisteína<sup>81</sup> onde a reação da formação do radical  $\text{RS}^\bullet$  seria a etapa determinante de velocidade.



As equações 3.17, 3.18 e 3.19, representam o mecanismo proposto e a equação 3.21, a lei de velocidade para a reação de redução do complexo ferro(III)-amino-imino-oxima pela L-cisteína, estudada sob as condições de pH 1,30 até 4,96.

Na verdade, o mecanismo proposto apresenta precedentes para as reações da tiouréia<sup>82</sup> com  $(\text{Fe}(\text{phen})_3|3+|2+$  e  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+|2+}$ . Laranjeira e Oliveira<sup>41</sup> propuseram um mecanismo semelhante para a redução dos íons complexos  $|\text{Fe}(\text{III})(\text{phen})_3|^{3+}$  e  $|\text{Fe}(\text{III})(\text{bpy})_3|^{3+}$  com cisteína totalmente protonada.

Um mecanismo de esfera externa para todas as reações foi atribuído com base na teoria de Marcus para reações de esfera externa.

Assim, como o tris (1,10- fenantrolina)ferro(III) e o tris (2,2'-bipiridina) ferro(III), o complexo de ferro(III) hexadentado amino-imino-oxima é um agente oxidante de um elétron.

Por esta razão, e pelo fato do complexo de  $\text{Fe(III)L}^+$  ser cineticamente inerte a substituição e seu potencial de redução ser elevado, este pode ser considerado um agente oxidante próprio para mecanismos de transferência de elétron de esfera externa.

#### 4.3.2. CÁLCULO DO POTENCIAL REDOX E CONSTANTE DE AUTO-TROCA PARA $RS^{\cdot}/RS^{\ominus}$

Marcus propõe interações eletrônicas pequenas entre as espécies reagentes, tratando-se como esferas rígidas de raio  $r_1$  e  $r_2$ , dentro do qual não ocorre mudança de distância interatômica durante a reação.

No cálculo do potencial redox e da constante de auto-troca para  $RS^{\ominus}/RS^{\cdot}$  foram utilizadas as equações descritas a seguir.

De acordo com a teoria de Marcus<sup>4</sup> para reações de transferência de elétrons de esfera externa, a energia livre de ativação para a reação cruzada ( $\Delta G_{12}^{\ddagger}$ ) varia com a energia livre padrão ( $\Delta G_{12}^{\circ}$ ) na etapa determinante (ket), como mostram as equações:

$$\Delta G_{12}^{\ddagger} = W_{12} + \lambda_{12} (1 + \Delta G_{12}^{\circ} / \lambda_{12})^2 / 4 \quad \text{Eq 4.6}$$

$$\lambda_{12} = 2(\Delta G_{11}^{\ddagger} - W_{11} + \Delta G_{22}^{\ddagger} - W_{22}) \quad \text{Eq 4.7}$$

onde:

$\Delta G_{11}^{\ddagger}$  e  $\Delta G_{22}^{\ddagger}$  são as energias livres de ativação para as reações de auto-troca

$W_{11}$  e  $W_{22}$  correspondem ao trabalho requerido para transportar os reagentes até suas distâncias médias de separação e para remover os produtos para o infinito.

$W_{12}$  corresponde ao trabalho necessário para aproximar os reagentes no complexo ativado.

Os termos trabalho podem ser avaliados através da equação 4.8:

$$W_{12} = \frac{4.24(Z_1)(Z_2)}{\bar{r}(1 + 0.104\bar{r})} \quad \text{Eq 4.8}$$



onde:

$Z_1$  e  $Z_2$  = cargas formais dos reagentes

$\bar{r}$  = é a distância entre os centros de dois reagentes num complexo ativado

Conforme a teoria de Marcus, o parâmetro  $\lambda_{12}$ , pode ser representado como sendo igual a soma de  $\lambda_0$  (termo relacionado com a reorganização do solvente, esfera externa) e  $\lambda_i$  (energia relacionada com as variações na esfera interna, tais como, comprimento e ângulos de ligação nas moléculas).

Como  $\lambda_i$  é muito pequeno (aproximadamente zero), como ocorre com o  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+|2+}$ <sup>83</sup> /  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+|2+}$  e  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{3+|2+}$ , o mesmo pode ser considerado para o complexo  $|\text{Fe}(\text{III})(\text{HL})|^{+2}$ .

Assim  $\lambda_{12} = \lambda_0$ , onde:

$$\lambda_0 = \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{D_s} \right) (e)^2 \quad \text{Eq 4.9}$$

Sendo:

$r_1$  e  $r_2$  = raios dos reagentes

$r_{12}$  =  $(r_1 + r_2)$  menor distância entre os centros dos íons reagentes no complexo ativado.

$n$  = índice de refração do meio

$D_s$  = constante dielétrica estática

$(e)$  = carga do elétron

Os valores de  $r_1$  e  $r_2$  foram encontrados através da equação 4.10, sendo  $r_1 = 6,0 \text{ \AA}$ <sup>42</sup> para o raio do ferro, obtido através de modelos moleculares e utilizando-se  $r_2 = 3,18 \text{ \AA}$  para o raio da cisteína, a partir da difração de Raio-X do cristal de cisteína<sup>84</sup>;  $n = 1,336$ <sup>85</sup>;  $D_s = 78,5$ <sup>86</sup> e  $e = 4,802 \times 10^{-1} \text{ g}^{\frac{1}{2}} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{3/2}$  o valor de  $\lambda_0 = \lambda_{12}$  assim obtido foi de  $23,88 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ . O ter

mo  $W_{12}$  apresentou um valor de aproximadamente  $0,4726 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

$$\frac{4\pi r^3}{3} = \frac{M^2}{s \cdot N} \quad \text{Eq 4.10}$$

onde:

$s$  = densidade

$M$  = massa molecular

$N$  = número de avogrado

A energia livre  $\Delta G^*$  está relacionada com a energia livre de ativação  $\Delta G^\ddagger$ , através da equação 4.11, abaixo:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^* + RT \ln(kT/h \cdot z) \quad \text{Eq 4.11}$$

onde  $\bar{K}$  é a constante de Boltzmanm,  $h$  é a constante de Planck e  $Z$  representa a freqüência de colisões entre dois reagentes em solução neutra ( $Z=10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) e  $\Delta G^*$  relaciona-se também com a constante de velocidade através da equação 4.12.

$$K = Z \exp \frac{-\Delta G^*}{RT} \quad \text{Eq 4.12}$$

Os valores de  $\Delta G_{12}^*$  encontrados através da equação 4.12 foram respectivamente  $18,43 \text{ Kcal/mol}$  para a espécie  $|\text{Fe(III)L}|^+$  e  $16,81 \text{ Kcal/mol}$  para a espécie  $|\text{Fe(III)HL}|^{+2}$ , sendo os valores de  $\Delta G_{12}^\ddagger$ , equação 4.11,  $20,88 \text{ Kcal/mol}$  para a espécie  $|\text{Fe(III)L}|^+$  e  $19,26 \text{ Kcal/mol}$  para a espécie  $|\text{Fe(III)HL}|^{+2}$ .

Assim com os resultados acima apresentados e através da equação 4.13, pode-se obter o valor de  $\Delta G_{12}^0 = 20,77 \text{ Kcal/mol}$  para a espécie  $|\text{Fe(III)L}|^+$  e  $18,48 \text{ Kcal/mol}$  para a espécie  $|\text{Fe(III)HL}|^{+2}$ , utilizando-se  $\lambda_0 = \lambda_{12}$ .

A partir dos valores de  $\Delta G^\circ$  obtidos pode-se estimar o potencial redox do radical cisteína  $RS^\cdot/RS^-$ , utilizando-se a equação 4.13:

$$\Delta G^\circ = -nF(\Delta E^\circ) \quad \text{Eq 4.13}$$

Com base nos valores de  $E_{11}^\circ = 0,45V$  (espécie  $Fe(III)HL^{2+}$ ) e  $E_{11}^\circ = 0,12V$  (espécie  $|Fe(III)L|^+$ ), foi possível estimar o valor do potencial padrão de redução do radical  $RS^\cdot$ , como sendo 1,25V e 1,02V, respectivamente, apresentando um valor médio de  $E_{11}^\circ = 1,13V$

Estimando-se a constante de auto-troca para a cisteína ( $K_{22}$ ) a partir da equação 4.14 e da equação de Marcus, equação 1.26, e usando-se os valores de  $k_{12} = 2,87M^{-1}s^{-1}$  para a espécie  $|Fe(III)HL|^{+2}$  e 0,186 para a espécie  $|Fe(III)L|^+$  e  $K_{11} = 1,05 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ <sup>49</sup> foi obtido o valor médio de  $K_{22} = 1,45 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$  para  $RS^\cdot/RS^-$ , sem levar em conta a correção eletrostática e a grande diferença dos potenciais dos reagentes.

É interessante ressaltar que embora, a reação cruzada entre os complexos  $Fe(III)L^+/Fe(III)LH^{2+}$  e a cisteína, seja termodynamicamente desfavorável, a reação redox ocorre visto que o intermediário  $RS^\cdot$  é altamente reativo e instável formando muito rapidamente o dissulfeto correspondente.

Os resultados obtidos são compatíveis com os previstos pela Teoria de Marcus e com os trabalhos realizados por Oliveira<sup>41</sup> e Ceccato<sup>82</sup>, com as espécies  $|Fe(III)(phen_3)|^{3+}$  e  $Fe(III)(bpy)_3|^{3+}$ , respectivamente com cisteína protonada e tiouréia, e Medeiros<sup>49</sup> relativo ao complexo de esfera-externa  $|Fe(III)L|^+$  com o complexo  $|Co(II)EDTA|^{2-}$ .

Os resultados cinéticos para a reação entre a cisteína e o complexo de ferro (III) oxima-imino e a natureza de complexo de ferro como baixo-spin, inerte à substituição de ligantes, sugere que o mecanismo mais provável para a reação cruzada seja de esfera-externa.

$$\text{Log } K = \frac{-\Delta E^{\circ}}{0.059} \quad \text{Eq 4.14}$$

## CAPÍTULO V

## 5. CONCLUSÕES

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

1. O excelente caráter Nernstiano das reações de eletrodo para o complexo  $[\text{Fe(II)(HL)}_2](\text{ClO}_4)_2$ , foi sem dúvida, uma excelente indicação de que somente uma pequeníssima reorganização estereoquímica foi necessária durante o processo redox, ou seja, uma esfera de coordenação octaédrica do tipo  $\text{MN}_6$  foi implicada para todos os estados de oxidação

2. O estudo eletroquímico do complexo  $\text{Fe(II)(HL)}_2(\text{ClO}_4)_2$  confirmou a transferência simultânea de prótons e elétrons, para o acoplamento  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$ , com características reversíveis, e com potenciais semelhantes aos obtidos para o ligante hexadentado amino-imino-oxima, sendo a espécie  $\text{Fe(II)L}$  (L=ligante tridentado) melhor redutora enquanto que  $\text{Fe(III)LH}^{+2}$  (L=ligante hexadentado) o melhor oxidante.

3. Os valores das constantes de protonação, obtidas eletroquimicamente para o complexo  $\text{Fe(II)(HL)}_2(\text{ClO}_4)_2$  foi de  $\text{pKa}_1 = 5,92$  e  $\text{pKa}_2 = 8,23$ .

4. A oxidação da cisteína por oxidantes do tipo  $\text{Fe(III)L}^+$  (L=ligante hexadentado amino-imino-oxima) procede por duas etapas. A primeira etapa, a oxidação do ânion cisteína ( $\text{RS}^-$ ), que resulta na formação de um radical intermediário,  $\text{RS}^\cdot$ , é caracterizada como etapa determinante da reação. A segunda etapa é caracterizada como a rápida oxidação do radical intermediário.

5. As espécies  $RS^-$  e RSH cisteína em meio ácido (faixa de trabalho 1,0 a 4,96) não se coordena na esfera de coordenação do íon metálico.

6. A forte dependência do pH sobre as constantes de velocidade de segunda-ordem, na forma de um sino, para a oxidação da cisteína pelo complexo  $Fe(III)L^+$  sugere a presença de dois efeitos práticos, sendo o primeiro correspondente ao pKa de cisteína ( $pK_a=2,12$ ) e o outro correspondente a protonação do íon complexo  $Fe(II)L$  com um  $pK_h = 2,60$ .

7. Utilizando-se o modelo de Marcus estimou-se o potencial redox ( $E_{298}^{0'}$  = 1,13V) para o par  $RS^-/RS^{\cdot}$ . Apesar da reação entre os complexos  $Fe(III)L^+/Fe(III)LH^{2+}$  e cisteína ser termodinamicamente desfavorável (reações endergônicas), a reação redox ocorre visto que o intermediário  $RS^{\cdot}$  é altamente reativo e instável, formando muito rapidamente o dissulfeto correspondente.

8. O mecanismo mais provável, na redução do complexo de substituição inerte  $Fe(III)L^+$ , pela cisteína, parece ser um mecanismo de transferência de elétrons de esfera externa.

## BIBLIOGRAFIA

01. SCHLERRINGER, Gert G., Breve curso de verão sobre química de coordenação. Parte III. Rev. Iberoamer. Educ. Chem., v.2 , n.3, p.85-87, 1976.
02. STEIFEL, E.I. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., v.70, p.988, 1973.
03. LEVY, N.M. Reações com transferência de elétrons: síntese, caracterização e eletroquímica de complexos de níquel(II) e ferro(II) piridil-imino-oxima. Diss.(M.Sc.) Curso de Pós-Graduação em Físico-Química - UFSC, 1988.
04. MARCUS, R.A. Chemical and eletrochemical electron transfer theory. Ann. Rev. Phys. Chem., v.15, p.155-196, 1964.
05. STADLER, C.C. Uma correlação linear de energia livre para reações entre complexos de pentacianoferratos(II) cobaltos (III). Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1986.
06. MAUK, A.G., COYLE, C.L., BORDIGNON, E., GRAY, H.B. Bis(dipicolinate) complexes of cobalt (III) and iron (II) as new models of metalloprotein. Electron-transfer reactivity. Analysis involving cytochrome C and cytochrome C<sub>551</sub>. J.Amer. Chem. Soc., v.101, p.5054-5056, 1979.
07. SINGH, A.N., SINGH, R.P., MOHANTY, J.G., CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species 3. Characterization and cyclic voltametry of new NiN<sub>6</sub> species based on tridentate ligands. Inorg. Chem., v.16, n.10, p.2597-2601, 1977.
08. MOHANTY, J.G., SINGH, R.P., SINGH, A.N., CHAKRAVORTY, A. Tetravalent nickel: molecular design, chemistry and cyclic voltametry. J. Indian Chem. Soc., v.54, p.219-224, 1977.

09. NAG, K., CHAKRAVORTY, A. Monovalent, trivalent and tetravalent nickel. Coord. chem. Rev., v.33, p.87-147, 1980.
10. MOHANTY, J.G., CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species 2. cyclic voltammetry of oxidation-reduction equilibria involving protons. Inorg. Chem., v.15, n.11, p.2912-16, 1976.
11. SINGH, A.N., MOHANTY, J.G., CHAKRAVORTY, A. A stable nickel (III) complex derived from a new hecadentate ligand. Chem. Lett., v.14, p.441-444, 1978.
12. SINGH, A.N., CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species 4. The situation where nickel (III) is stabilized by amine-imine-oxime ligands and nickel (IV) is not formed. Inorg. Chem., v.19, p.969-971, 1980.
13. LAPPIN, A.G., LARANJEIRA, M.C.M. Kinetics and mechanism of reduction of a nickel (IV) complex by bis(1,10-phenanthroline) cobalt (II). Spectrophotometric detection of a nickel (III) intermediate. J. Chem. Soc. Dalton, trans., v.9, p.1861-1865, 1982.
14. OHLWEILER, O.A. Fundamentos de análise instrumental. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1980.
15. DELAHAY, P. Análisis instrumental. Madrid: Paraninfo, 1963.
16. KISSINGER, P.T., HEINEMAN, W.R. Cyclic voltammetry. J.Chem. Educ., v.60, n.9, p.702-706, 1983.
17. SHAW, D.J. Introduction to colloid and surface chemistry. London: Butterworth, p.14-16, 1970.
18. EVANS, D.H., O'CONNELL, K.M., PETERSON, R.A., KELLY, M.J. Cyclic voltammetry. J. Chem. Educ., v.60, n.4, p.290-292, 1983.
19. MABBOT, G.A. An introduction to cyclic voltammetry. J.Chem. Educ., v.60, n.9, p.697-701, 1983.



20. BALDWIN, Richard P., PAVICHNDRAN, K., JOHNSON, R.K. A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. J. Chem. Educ., v.61, n.9, p.820-822, 1984.
21. BENSCHOTEN, J.J.V., LEWIS, J.Y., HEINEMAN, W.R. Cyclic voltammetry experiment. J. Chem. Educ., v.60, n.9, p.722-775, 1983.
22. BARD, A.J., FAULKNER, L.R. Electrochemical methods. New York: Wiley, 1980.
23. KIST, L.T. Estudo em transferência de elétrons: cinética eletroquímica para o sistema hexacianoferrato de tetralquilamônio em solventes não aquosos. Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1989.
24. DENARO, A.R. Fundamentos de eletroquímica. São Paulo: E. Blücher: Ed. da Universidade de São Paulo, 1974.
25. STADLER, E. Apostila: Fundamentos de eletroquímica. 1987.
26. NICHOLSON, R.S., SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography. Anal. Chem., v.36, n.4, p.706-723, 1964.
27. ADAMS, R.N. Eletrochemistry at solid electrodes. New York : M. Dekker, 1969. p.219.
28. TOMA, H.E. Contribuição ao estudo da estrutura, reatividade e química bioinorgânica do ferro. Quím. Nova, v.7, n.4 , p.305, 1984.
29. TOMA, H.E. Química bioinorgânica. Washington: OEA, 1984. p. 108.
30. LEE, J.D. Química inorgânica. 3.ed. São Paulo: E. Blücher , 1980.
31. COTTON, F.A., WILKINSON, G. Química inorgânica avançada. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1980.

32. HUHEEY, J.E. Química inorgânica - princípio de structure y reactividade. 2.ed. México: Harla, 1981.
33. ORCEL, L.E. Introdução à química dos metais de transição. 2. ed. Rio de Janeiro: E. Blücher: ed. Universidade de São Paulo, 1966.
34. MARTELL, A.E., ANDERSON, W.F., BADMAN, D.G. Development of iron chelafors for clinical use. New York : Elsevier North Holland, 1981.
35. SILVA, M.R. Determinação das constantes de formação de alguns ligantes e metais biologicamente ativos. Diss. (M.Sc.)- Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1987.
36. BERGESS, J. Metal ions in solution. New York: E.Horword: J. Wiley, 1978. p.481.
37. TOMA, H.E., MORINO, L.A. Eletroquímica de Ferro-Dimetil glio ximatos: correlações entre potenciais redox e parâmetros espectroscópicos. Anais V Simp. Bras. de Eletroquímica e Electroanalítica, p.207, 1986.
38. JENSEN, W.B. The lewis acid-base concepts, an overview. New York: Wiley Interscience, 1979. p.363.
39. BASOLO, F., PEARSON, R.G. Mechanisms of inorganic reaction a study of metal complex in solution. New York: J. Wiley , 1967.
40. WILKINS, R.G. The study of kinetic and mechanism of reactions of transition metal complexes. Boston: Allyn and Bacon , 1974.
41. OLIVEIRA, N.S.W. Relações de transferência de elétrons: estudos cinéticos da oxidação da cisteína através de complexos de Fe(III)-a-Diiminos. Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1985.

42. LARANJEIRA, M.C.M. Redox reactions of nickel and iron oxime complexes. Tese (Ph.D.) - University of Glasgow, 1983.
43. LAPPIN, A.G., MARTONE, D.P., OSVATH, P. Disproportionation of nickel (III) bis (oxime-imine) complexes. Inorg. Chem., v. 24, p.4187-4191, 1985.
44. MOHANTT, J.G., CHAKRAVORTY, A. Electron transfer equilibria involving nickel (II,III,IV) and protons: cyclic voltammetric response. Inorg. Chem. Acta, v.18, p.33-34, 1976.
45. LAPPIN, A.G., LARANJEIRA, M.C.M., PEACOCK, R.D. Kinetics and mechanism of reduction of a nickel (IV) oxime-imine complex by  $\text{Co(edta)}^{2-}$ . synthesis of a stereoselective oxidant. Inorg. Chem., v.22, n.5, p.786-791, 1983.
46. MOHANTY, J.G., SINGH, R.P., CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species. I.  $\text{MN}_6$  coordination octahedra generated from hexadentate oxime ligands. Inorg. Chem., v.19, n.9, p.190-199, 1975.
47. MOHANTY, J.G., SINGH, R.P., CHAKRAVORTY, A. Chemistry of tetravalent nickel and related species. I.  $\text{MN}_6$  coordination octahedra generated from hexadentate oxime ligands. Inorg. Chem., v.14, n.9, p.2178-2181, 1975.
48. MACARTNEY, D.H., McAuley, A. Mechanisms of reduction of a nickel (IV) oxime complex by 1,2- and 1,4-dihydroxybenzene compounds in aqueous perchlorate media. J. Chem. Soc. Dalton Trans., v.20, p.103-107, 1984.
49. MEDEIROS, M.L. Estudos cinéticos das reações redox entre complexos de ferro como ligante hexadentado amino-imino-oxima e policarboxilato de cobalto. Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1987.
50. FEIGL, F. Compounds of quadrivalent nickel with dimethylglyoxime and a sensitive test for nickel. Chem. Ber., v.57, p. 759-761, 1924.

51. BAUCOM, E.I., DRAGO, R.S. Nickel (II) and nickel (IV) complexes of 2,6-diacetylpyridine dioxime. J. Amer. Chem. Soc., v.93, n.24, p.6469-6475, 1971.
52. LIONS, F., MARTIN, K.V. Tridentate chelate compounds. J. Amer. Chem. Soc., v.79, p.2733-2738, 1957.
53. UHLIG, Von E., SHNEIDER, D. Diacetylmonoxim- $\beta$ -pyridyl-(2) - äthylimin, ein neuer dreizähliger ligand. Z. Anorg. Chem., v.90, p.90-99, 1964.
54. MOHANTY, J.G., CHAKRAVORTY, A. Completed electron- and proton-transfer equilibria in some iron - oxime and related system. Inorg. Chem., v.16, n.6, p.1561-63, 1977.
55. LARANJEIRA, M.C.M., LAPPIN, A.G. Reação de transferência de elétrons entre o complexo de ferro (III)-oxime-imino- amina e ácido ascórbico. 37ª Reunião Anual da SBPC, 29-D., 2.2', 10a, 17 de julho de 1985, Belo Horizonte, M.G, Brasil.
56. MCCANN, J.P., McAuley, A. Metal-ion oxidations in solution. The reaction of chromium (VI) with L-cysteine in perchlorate media. J.C.S. Dalton Trans., p.783, 1975.
57. CONH, E.J., EDSALL, J.T. Proteins, amino acids and peptides. New York: Reinhold, 1943.
58. CLEMENT, G.E., HARTZ, T.P. Determination of the microscopic ionization constants of cysteine. J. Chem. Educ., v.48, p.395-397, 1971.
59. CALVIN, M. Mercaptans and disulfides in glutathione. New York: Academic Press, 1954.
60. RYKLAN, R.L., SCHMIDT, C.L.A. Oxidation potentials of cysteine-cystine and related systems. Arch. Biochem., v.5, p.89-91, 1944.

61. GRAFIUS, M.A., NEILANDS, J.B. Apparent dissociation constants of cysteine derivatives. J. Amer. Chem. Soc., v.77, p.3389-3390, 1955.
62. BENESCH, R.E. The acid strength of the  $\text{-SH}$  group in cysteine and related compound. Amer. Chem. Soc., v.77, p.5877-5881, 1955.
63. GORIN, G. The ionization of cysteine. J. Am. Chem. Soc., v. 78, p.767-770, 1956.
64. WRATHALL, D.P. et alii. Thermodynamics of proton dissociation in aqueous solution. III L-cysteine, S-methyl-Lcysteine, and mercaptoacetic acid. J. Amer. Chem. Soc., v.86, p.479-4783, 1964.
65. WHITE, Abraham, HANDLER, Philip, SMITH, Emil L. Princípios de Bioquímica. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1976.
66. LEHNINGER, Albert L. Biochemistry. 2.ed. New York: Worth, 1976.
67. MERCK INDEX. An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 10.ed. Rahway-N.J.: MERCK, 1983.
68. ERAY, H. Bis(dipicolinate) complexes of cobalt (III) and iron (II) as new models of metallo-protein electron-transfer reactivity. Analysis of reactions involving cytochrome a and cytochrome C<sub>551</sub>. J. Am. Chem. Soc., v.101, n.17, p.5054-5056, 1979.
69. GIACOMELI, M.B.O. Mecanismos de reações redox entre DC-metionina e complexos de ferro (III)- $\alpha$ -diiminos. Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1990.
70. TOBE, M.L. Inorganic reactions mechanisms. London: T.Nelson, 1972.
71. CHAFFEE, E., EDWARDS. Replacement as a prerequisite to redox processes. Progr. Inorg. Chem., v.13, p.205-242, 1970.

72. TAUBE, H., MYERS, H., RICH, R.L. Observations on the mechanism of electron transfer in solution. J. Am. Chem. Soc., v.75, p.448-450, 1953.
73. TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes. Angew. Chem. Int. Ed., v. 23 , p.329-339, 1984.
74. SUTIN, N., CREUTZ, C., CHOV, M. Rate constants and activation parameters for outer-sphere electron-transfer reactions and comparison with the predictions of Marcus theory. J. Am. Chem. Soc., v.99, p.5615-5623, 1977.
75. MELO, M.A.C. Estudos de complexos modelo bio-inorgânicos for espectroscopio Mössbauer  $^{57}\text{Fe}$ . Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1990.
76. MORINO, L.A. Estrutura eletrônica de ferro-dimetilgioximatos um estudo de correlações espectroscópicas em modelos do heme. Tese (D.Sc.) - Instituto de Química, USP, 1988.
77. ABLOV, A.V., BELICHUK, N.I., KAFFANAT, V.N. Coordination compounds of cobalt (III) with the Schiff's base formed by diacetylmonoxime with triethylenetetramine. J. Inorg. Chem., v.17, n.3, p.392-94, 1972.
78. TRAUTWEIN, A.X., BILL, Eckhard. Transition Metal Chemistry. New York: M. Dekker, 1981.
79. BATISTA, A.A.B. A química bioinorgânica dos cianoferratos. Tese (D.Sc.) - USP, 1982.
80. MORANDO, P., BLESA, M. The reaction of cysteine with the pentacyanonitrosylferrate ( $2^-$ ) ion. J.C.S. Dalton Trans., n.2, p.435-437, 1981.
81. KALYANASUNDARAM, H. Photoredox reaction in micellar solutions sensitized by surfactant derivative of tris(2,2'-bipyridyl)methenium (II). J.C.S. Chem. Comm., n.14, p.628-631, 1978.

82. CECCATO, A.S.C. Cinética e mecanismo da oxidação da tiouréia através de complexos de Fe(III)- -Diiminos e Ni(III)-aminoxima-imino. Diss. (M.Sc.) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, 1987.
83. SUTIN, N., BROW, G.M. A comparison of the rates of electron exchange reactions of amine complexos of mthenium (II)and with the predictions of adicbatic, enter-sphere electron transfer models. J. Amer. Chem. Soc., v.101, n.4, p.883 - 891, 1979.
84. KERR, K.A., ASHMORE, J.P. Acta Crystallogr., v.29, n.10, p. 2124-2127, 1973.
85. KIMURA, M., YAMABE, S., MINATO, T. Kinetics studies of the oxidation reactions of  $O^-$ ,  $m^-$  and  $s^-$  benzenediols with tris (1.10-phenanthroline) iron (III). An estimation of the redox potencicls of the organic radicals by application of the Marcus theory. Bull. Chem. Soc. Jpn., v.54,p.1699-1702 1981.
86. AKERLOF, G. Dielectric constants of some organic solvante-wa ter mixtures at various temperatures. J. Amer. Chem. Soc., v.54, n.11. p.4126-4139, 1932.