

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDOS DOS EQUILÍBRIOS DE ORTO-DIAMINAS  
AROMÁTICAS COM O COMPLEXO RECEPTOR BINUCLEAR  
 $\mu$ -PEROXO-COBALTO-1,4,7,13,16,19-HEXAZA-10,22-  
DIOXACICLOTETRACOSANO E CINÉTICA DA OXIDAÇÃO DO 1,2-  
DIAMINOBENZENO.**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção de grau de Doutora em Química.

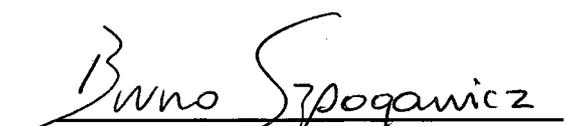
**Aluna: Neiva Deliberali Rosso**

**Orientador: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz**

ESTUDOS DOS EQUILÍBRIOS DE ORTO-DIAMINAS  
AROMÁTICAS COM O COMPLEXO RECEPTOR BINUCLEAR  
 $\mu$ -PEROXO-COBALTO-1,4,7,13,16,19-HEXAZA-10,22-  
DIOXACICLOTETRACOSANO E CINÉTICA DA OXIDAÇÃO DO 1,2-  
DIAMINOBENZENO.

NEIVA DELIBERALI ROSSO

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

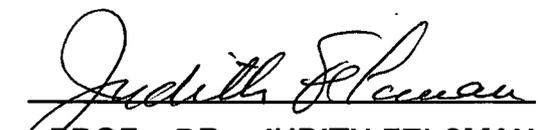
  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. BRUNO SZPOGANICZ

ORIENTADOR

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. ADILSON J. CURTIUS  
COORDENADOR

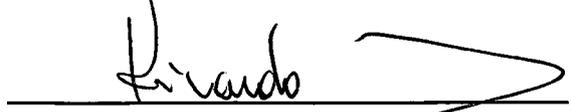
BANCA EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. BRUNO SZPOGANICZ

  
\_\_\_\_\_  
PROFa. DRa. JUDITH FELCMAN

  
\_\_\_\_\_  
PROFa. DRa. ROSALICE MENDONÇA SILVA

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. CÉSAR VITÓRIO FRANCO

  
\_\_\_\_\_  
PROF. DR. RICARDO JOSÉ NUNES

**(...) As aptidões científicas são exatamente as mesmas em homens e mulheres (...) Considero a ciência o interesse supremo de minha vida.  
(Irène Joliot-Curie - Prêmio Nobel de Química de 1935)**

## **AGRADECIMENTOS**

**Em especial ao orientador prof. Dr. Bruno Szpoganicz pela oportunidade de realização deste trabalho.**

**À banca Examinadora pelas discussões, sugestões e correções da tese.**

**Aos colegas de laboratório pela convivência nestes anos todos.**

**À Universidade Federal de Santa Catarina por oferecer a oportunidade de realizar o curso de Doutorado.**

**À minha família que tão pacientemente soube suportar minha ausência nos incontáveis fins-de-semana que este trabalho também consumiu.**

**À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho. À todas, meu agradecimento sincero.**

## ÍNDICE:

<b>Capítulo I: Introdução</b> .....	1
1.1 O ligante macrocíclico OBISDIEN .....	1
1.2 Química dos Complexos do Dioxigênio e Cobalto .....	7
1.2.1 Estrutura, Reatividade e Ativação do Dioxigênio.....	7
1.3 Oxidação de <i>orto</i> -Diaminas Aromáticas.....	13
1.3.1 Desidrogenação Oxidativa do 1,2-Diaminobenzeno .....	14
1.3.2 Formação de Complexos Metálicos .....	21
1.4 Objetivos .....	24
1.4.1 Geral.....	24
1.4.2 Específicos .....	24
<b>Capítulo II: Parte Experimental</b> .....	25
2.1 Métodos .....	25
2.1.1 Titulação Potenciométrica.....	25
2.1.2 Espectrofotometria Ultravioleta Visível.....	26
2.2 Programa de Cálculo para Microcomputador .....	27
2.2.1 BEST 7 .....	27
2.2.1.1 Uso das Constantes de Hidrólise .....	29
2.2.1.2 Cálculo das constantes de Protonação do OBISDIEN e Constantes de Associação do Íon Brometo.....	29
2.2.1.3 Cálculo das Constantes de Formação dos Complexos Mono- e Binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o Íon Brometo .....	30
2.2.1.4 Equilíbrio de Formação dos Complexos Binucleares para os Sistemas Ternários.....	32
2.2.1.5 Equilíbrios de Formação dos Complexos de Oxigênio.....	33
2.2.2 SPE.....	34
2.3 Reagentes.....	34
2.3.1 Eletrólito Suporte .....	34
2.3.2 Solução Metálica .....	34

2.3.3 Ligante Macrocíclico.....	35
2.3.4 Substratos.....	35
2.3.5 Titulante.....	35
2.4 Equipamentos.....	36
2.4.1 Titulação Potenciométrica.....	36
2.4.2 Espectrofotômetro Ultravioleta Visível.....	39
2.4.3 Estudo Cinético.....	39
2.4.3.1 Método Espectrofotométrico.....	39
2.4.3.2 Medidas Cinéticas.....	43
2.5 Reação para Isolar o Produto de Oxidação do 1,2-Diaminobenzeno.....	45
<b>Capítulo III: Resultado e Discussão.....</b>	<b>46</b>
3.1 Sistemas Secundários.....	46
3.2 Estrutura Proposta para o OBISDIEN.....	47
3.2.1 Espécies Formadas no Sistema OBISDIEN.6HBr e OBISDIEN-Br-Co(II)...	48
3.3 Sistemas Ternários, <i>orto</i> -Diaminas Aromáticas-Co(II)-OBISDIEN.....	52
3.4 Complexos de Oxigênio.....	66
3.5 Cinéticas de Degradação do Complexo $\mu$ -peroxo-Cobalto-OBISDIEN com o Substrato 1,2-Diaminobenzeno.....	81
3.6 Efeito da Temperatura na Velocidade da Reação.....	92
3.7 Caracterização do Produto de Oxidação do 1,2-Diaminobenzeno.....	94
3.7.1 Espectro de massa.....	94
3.7.2 Espectro de RMN <sup>1</sup> H.....	94
3.7.3 Espectro de RMN <sup>13</sup> C.....	95
3.8 Mecanismo da Reação de Oxidação do 1,2-Diaminobenzeno.....	99
<b>Capítulo IV: Conclusões.....</b>	<b>101</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>103</b>

## Índice de Figuras:

- Figura 1 - Conformações do complexo binuclear de Cu(II)-OBISDIEN ..... 6
- Figura 2 - Diagrama do orbital molecular para dioxigênio ..... 8
- Figura 3 - Espectro de absorção UV-VIS, (—)  $(\text{tren})\text{Co}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)\text{Co}(\text{tren})^{2+}$  e  
(---)  $[(\text{tren})\text{Co}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$  ..... 12
- Figura 4. Curso espectroscópico da reação no sistema BQDI-*o*-PD em éter à temperatura ambiente (1) 1, (2) 6, (3) 25, (4) 55 min após a mistura da reação..... 17
- Figura 5. Curso espectroscópico da reação no sistema BQDI-*o*-PD, medido em comprimentos de onda mais curtos, em éter à temperatura ambiente (1) 1, (2) 8, (3) 41, (4) 85, (5) 164 min após a mistura da reação ..... 17
- Figura 6 - Decaimento exponencial para uma solução contendo OBISDIEN, Co(II) e *orto*-diamina aromática, nas proporções estequiométricas de 1 : 2 : 1 respectivamente, em presença de oxigênio..... 38
- Figura 7 - Vista geral do equipamento utilizado para execução do trabalho cinético ...44
- Figura 8 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4-cloro-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl). ..... 53
- Figura 9 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na

proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).....54

Figura 10 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4-metil-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).....55

Figura 11- Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).....56

Figura 12 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).....57

Figura 13 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  e 4-Cl-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$  sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4-Cl-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II)  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado e

$\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ . .....60

Figura 14 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p}[\text{H}]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado e  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ . .....62

Figura 15 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p}[\text{H}]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4-metil-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado e  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ . .....63

Figura 16 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p}[\text{H}]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o ligante OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado e  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ . .....64

Figura 17 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p}[\text{H}]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de

Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado e  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ . .....65

Figura 18 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p[H]}$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-cloro-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-cloro-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  .....68

Figura 19 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p[H]}$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  são as formas hidróxidas da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ . .....70

Figura 20 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p[H]}$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4metil-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ . .....71

Figura 21 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p[H]}$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-metóxi-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ . .....72

Figura 22 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p[H]}$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.

$\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ . .....73

Figura 23 - Correlação do  $\log K_{O_2}$  com os logaritmos das constantes de protonação dos substratos.  $K_{O_2}$  é a constante de associação do substrato ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em presença do oxigênio. ....75

Figura 24 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $2,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $4,00 \times 10^{-4}$  M e 4-cloro-1,2-diaminobenzeno  $2,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 6,15; B = 7,10; C = 6,60; D = 7,48; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....76

Figura 25 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-4}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 3,34; B = 7,52; C = 6,68; D = 7,53; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....77

Figura 26 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $2,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $4,00 \times 10^{-4}$  M e 4-metil-1,2-diaminobenzeno  $2,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 5,26; B = 7,00; C = 6,50; D = 7,46; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....78

Figura 27 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-4}$  M e 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 3,88; B = 7,50; C = 7,00; D = 8,80; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....79

Figura 28 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $2,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $4,00 \times 10^{-4}$  M e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno  $2,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 6,41; B = 7,5; C = 6,31; D = 7,50; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....80

- Figura 29 - Espectro da cinética de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, à 40 °C e p[H] 6,60. As concentrações iniciais são:  $1,00 \times 10^{-4}$  M para OBISDIEN e 1,2-diaminobenzeno e  $2,00 \times 10^{-4}$  M para  $\text{Co}^{2+}$ . A solução foi preparada e ajustada para p[H] 6,6 e  $\mu = 0,100$  M (KCl), sob atmosfera de oxigênio e as cinéticas de degradação foram executadas sob atmosfera de argônio. ....82
- Figura 30 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$  e  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ , à 50 °C, p[H] 8,50 e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....84
- Figura 31 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$  a baixas concentrações de  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$ , à 50 °C, p[H] = 7,60 e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....85
- Figura 32 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à 50 °C, p[H] = 6,6 e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....86
- Figura 33 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à 40 °C, p[H] 6,60 e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....87
- Figura 34 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à 60 °C, p[H] 6,60 e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....88
- Figura 35 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à 70 °C, p[H] 6,60 e  $\mu = 0,100$  M (KCl). ....89
- Figura 36 - Diagrama de distribuição das espécies em função do pH para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-4}$  M e 1,2-

diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M sob atmosfera de oxigênio.  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é o complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ ,  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  são as formas hidróxidas da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  .....91

Figura 37 - Gráfico de Arrhenius, do logaritmo natural das constantes de velocidade observadas de primeira ordem,  $\ln k_{\text{obs}}$  versus  $1/T$ , para reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN. ....93

Figura 38 - Espectro de massa e cromatograma de íons totais do produto, isolado da reação de oxidação do 1,2-diaminobenzeno pelo o complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN, intensidade x m/z. ....96

Figura 39 - Espectro de RMN de próton do produto isolado da reação de oxidação do 1,2 diaminobenzeno pelo complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN. ....97

Figura 40 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto, isolado da reação de oxidação do 1,2 diaminobenzeno pelo complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN. ....98

## Índice de Tabelas:

Tabela I - Algumas propriedades do dioxigênio .....	8
Tabela II Constantes de protonação e formação de complexos de Co(II) com os substratos: 4-Cloro-1,2-diaminobenzeno (CIDB), 1,2-diaminobenzeno (DB), 4-metil-1,2-diaminobenzeno (MeDB), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (MeODB) e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno (DiMeDB) com o cobalto (II), à 25 °C e $\mu = 0,100$ M (KCl), medidas sob atmosfera de argônio. ....	46
Tabela III Log das constantes de protonação do OBISDIEN.6HBr em solução aquosa e constantes de associação do íon brometo com as formas tri-, tetra-, penta- e hexaprotonadas do macrocíclico à 25,0 °C e $\mu = 0,100$ M (KCl). ....	49
Tabela IV Log das constantes de estabilidade dos complexos mononuclear e binuclear de Co(II)-OBISDIEN.6HBr e as constantes de associação do íon brometo com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em solução aquosa à 25,0 °C e $\mu = 0,100$ M (KCl). ....	51
Tabela V - Logaritmos das constantes de estabilidade do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN com os substratos pontes, 4-Cloro-1,2-diaminobenzeno (CIDB), 1,2-diaminobenzeno (DB), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (MeODB), 4-metil-1,2-diaminobenzeno (MeDB), e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno (DiMeDB), à 25.0 °C e $\mu = 0.100$ M (KCl), medidas sob atmosfera de argônio. ....	58
Tabela VI. Logaritmos das constantes de equilíbrio para formação dos complexos de OBISDIEN-Co(II)-dioxigênio e os substratos, ligantes pontes, 4-Cloro-1,2-diaminobenzeno (CIDB), 1,2-diaminobenzeno (DB), 4-metil-1,2-	

diaminobenzeno (MeDB), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (MeODB), e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno (DiMeDB) à 25.0 °C e  $\mu = 0.100$  M (KCl). 67

Tabela VII Constantes de velocidade observadas para as reações de primeira ordem para degradação dos complexos formados pelo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN e o substrato 1,2-diaminobenzeno. .... 83

Tabela VIII - Constantes de velocidade específicas para as reações de degradação do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em presença do substrato 1,2-diaminobenzeno à 50 °C ..... 90

## RESUMO

Estudos potenciométricos de equilíbrio foram realizados para determinar o grau de associação do íon brometo com as formas protonadas do OBISDIEN e do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN. Nesse sentido, foram determinadas as constantes de associação dos substratos *orto*-diaminas aromáticas com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em ausência e em presença de oxigênio. A constatação dos dados revelam que as constantes de associação das *orto*-diaminas aromáticas ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN apresentam uma dependência com a natureza do substrato. Dessa maneira essas constantes de associação obtidas para esses sistemas ternários, em presença de oxigênio, correlacionam, linearmente, com o  $pK_a$  do substrato coordenado ao centro metálico na cavidade do complexo binuclear. Os espectros UV-VIS para o sistema Co-OBISDIEN, na presença de oxigênio, revelam uma banda de transferência de carga com um máximo de absorção próximo a 370 nm devido a formação da ponte  $\mu$ -peróxida. A presença do substrato, coordenado ao complexo binuclear,  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN mostra, também, a existência de uma banda intensa de transferência de carga com um máximo de absorção próximo a 370 nm e um ombro próximo a 290 nm. Ainda, as cinéticas de degradação do complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN, em presença do 1,2-diaminobenzeno, mostraram um comportamento de primeira ordem. Foram calculadas as constantes de velocidade específicas, a partir das constantes de velocidade observadas e a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN revelou ser a espécie mais ativa na oxidação do substrato. Através desses dados, constatou-se que a velocidade de degradação do complexo aumenta aproximadamente duas vezes a cada aumento de 10 °C. E a energia de ativação calculada para a reação é de 78,15 KJ/mol. O produto isolado da reação de degradação, a 2,3-diaminofenazina, foi caracterizado por espectrometria de massa, RMN<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C. Esse composto segundo Watanabe e colaboradores é fortemente mutagênico. Assim, um mecanismo para a oxidação da 1,2-diaminobenzeno é sugerido, onde a formação do complexo cascata  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diamino-benzeno-Co-OBISDIEN passa a ser um intermediário importante na oxidação do substrato.

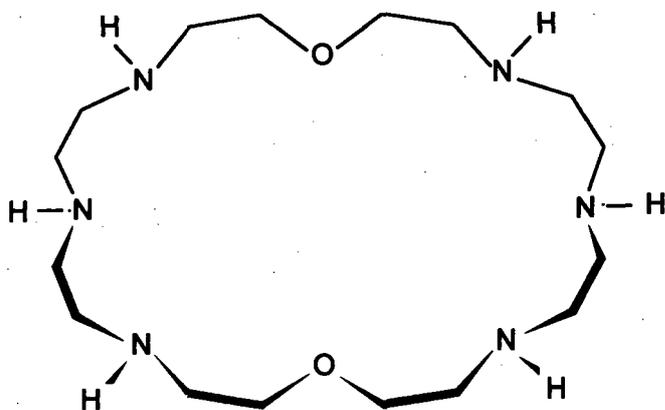
## ABSTRACT

The association constants of the aromatic *ortho*-diamines with the binuclear Co(II)-OBISDIEN complexes in presence and absence of oxygen, were determined. The degree of binding of bromine ion with various protonated forms OBISDIEN, and with the binuclear Co(II)-OBISDIEN complexes were also measured. The association constants obtained for the ternary systems, in the presence of oxygen, correlate linearly with the  $pK_{as}$  of the substrates coordinate at the binuclear complexes. The UV-VIS spectra of Co-OBISDIEN solutions in the presence of oxygen disclose an intense charge-transfer absorption band, with a maximum near at 370 nm due the formation of the  $\mu$ -peroxo bridge. The presence of the substrate coordinated at binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN complexes show, also, the existence of an intense charge-transfer absorption band with a maximum near at 370 nm and a shoulder at about 290 nm. The kinetic of degradation of the  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN complexes, in the presence of the 1,2-diaminobenzene, show a behaviour of a first-order reaction. The specific rate constants were compute from the observed rate constants and the  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzene-Co-OBISDIEN come out to be the more active species in the substrate oxidation. The rate of disappearance of the  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzene-Co-OBISDIEN complex increases about two times for each increment of 10 °C in the temperature. The activation energy calculated for the reaction is 78,74 KJ/mol. The reaction product 2,3-diaminophenazine was characterised by Mass,  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR spectrometry. This compound has been reported to be strongly mutagenic. A mechanism for the oxidation reaction of the 1,2-diaminobenzene is proposed, and the formation of the cascade complex, the  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzene-Co-OBISDIEN, is an important intermediate in the oxidation of the substrate.

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

### 1.1 O Ligante Macroscíclico OBISDIEN

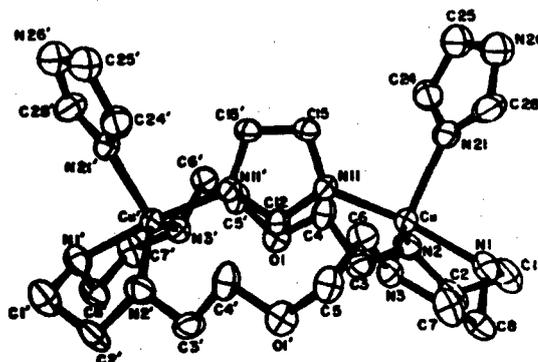
O reconhecimento molecular de cátions com geometria específica e propriedades eletrônicas por receptores macroscíclicos foi objeto de pesquisa nos últimos 25 anos.<sup>(1)</sup> Estudos recentes mostram que tais receptores coordenam moléculas neutras e ânions.<sup>(2,3)</sup> O ligante macroscíclico 1,4,7,13,16,19-hexaza-10,22-dioxacicotetracosano (OBISDIEN), **1**, possui dois sítios de coordenação, apresentando a habilidade de formar complexos binucleares pela inclusão de dois cátions metálicos na cavidade molecular. O termo ligante binucleante foi definido como "ligante quelante polidentado capaz de ligar simultaneamente dois íons metálicos".<sup>(1)</sup> Este tipo de ligante binucleante pode dispor os metais num arranjo favorável para coordenar substratos adicionais.<sup>(1)</sup> O complexo resultante da coordenação do substrato ao complexo macroscíclico binuclear foi denominado por Lehn de complexo cascata.<sup>(4)</sup> O OBISDIEN forma complexos cascatas envolvendo íons metálicos de transição como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e substratos neutros bidentados ou íons aniônicos, tais como imidazolato, oxalato, hidróxido e peróxido.<sup>(4-11)</sup>



**1. OBISDIEN**

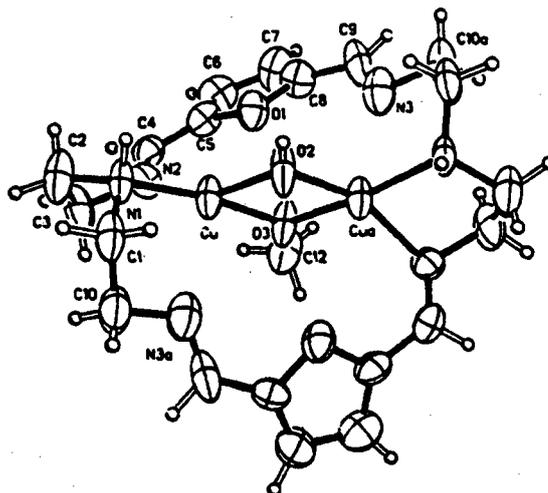
Hosseini e colaboradores sugeriram um modelo para a hidrólise do ATP (adenosina trifosfato) onde a espécie tetraprotonada do OBISDIEN age como catalisador dessa reação, devido à alta afinidade dos sítios de ligação do macrocíclico protonado com o substrato ATP.<sup>(12-15)</sup> A habilidade deste receptor para induzir a aceleração da velocidade na hidrólise do ATP depende de fatores tais como: formação de complexos aniônicos estáveis entre hospedeiro e hóspede, presença de nitrogênios nucleofílicos na espécie hospedeira, carga total no hospedeiro e no substrato e p[H].<sup>(16)</sup>

A formação de um complexo binuclear, com um substrato formando uma ponte entre os centros metálicos no interior da cavidade do macrocíclico, foi demonstrada pela estrutura cristalina do complexo binuclear  $\mu$ -imidazolato-Cu(II)-OBISDIEN,<sup>(17,18)</sup> **2**.



## 2. Complexo de $[\text{Cu}_2(\text{imH})_2(\text{im}) \subset \text{OBISDIEN}]^{3+}$

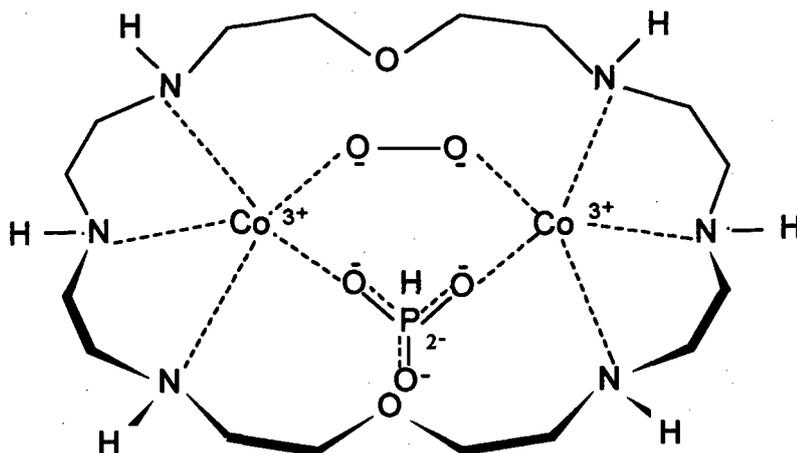
A formação de um complexo binuclear com ponte hidróxido, foi também mostrada pela estrutura cristalina do  $[\text{Cu}_2(\text{II})(\text{FD})_2(\text{DIEN})_2(\text{OH})(\text{OMe})]^{2+}$ ,<sup>(19-21)</sup> **3**, onde  $(\text{FD})_2(\text{DIEN})_2 = 3,6,9,16,19,22$ -hexazatriciclo[22.2.1.1<sup>12,13</sup>]octacosa-1(26), 2,9,11, 13,15,22,24-octaeno é um macrocíclico.



### 3. Estrutura catiônica do complexo $[\text{Cu}_2(\text{FD})_2(\text{DIEN})_2(\text{OH})(\text{OMe})]^{2+}$

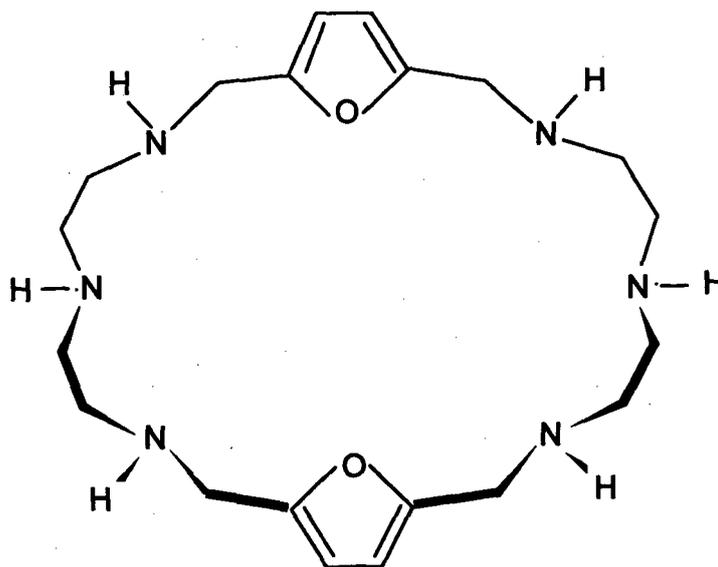
Vários estudos mostraram que, quando o íon metálico é o cobalto (II), forma-se uma ponte peroxo, na presença do dioxigênio em solventes polares, como a água.<sup>(7,10,22-30)</sup> Duas cargas negativas são atribuídas à ponte peroxo e cada centro de cobalto apresenta uma carga formal +3. Um substrato ponte adicional, ligando os dois centros de cobalto no complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN, pode sofrer uma reação redox se o substrato for um redutor. A reação ocorre através da transferência de elétrons a partir do substrato para o dioxigênio através dos centros metálicos, favorecendo a oxidação do substrato e a redução do dioxigênio a água.<sup>(10)</sup> Foi demonstrado também que o oxalato e o ácido mesoxálico sofrem uma reação redox na cavidade do complexo ( $\mu$ -peroxo) dicobalto OBISDIEN.<sup>(7,22,26)</sup>

Motekaitis e Martell<sup>(30)</sup> mostraram, através de estudos de equilíbrio e cinética, o reconhecimento molecular do fosfito e fosfato pelo complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN. A reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -hidroxo- $\mu$ -peroxo- $\mu$ -fosfito-Co-OBISDIEN, 4, foi acompanhada por UV-VIS em p[H] 8 e 9 a temperaturas 60, 70 e 80 °C. O produto de oxidação foi identificado por RMN <sup>31</sup>P como sendo o íon fosfato.



#### 4. Complexo $\mu$ -hidroxo- $\mu$ -peroxo- $\mu$ -fosfito-Co-OBISDIEN

O ligante macrocíclico 3,6,9,16,19,22-heaxaza-27,28-dioxatriciclo [22.2.1.1<sup>11,14</sup>]octacosa-1(26),11,13,24-tetraeno (BFBD),<sup>5</sup> um análogo do OBISDIEN, apresenta duas unidades dietilenotriamina separadas por duas pontes de cinco átomos, os átomos destas duas pontes são átomos de oxigênio do furano no lugar de átomos de oxigênio etéreos alifáticos como no OBISDIEN.<sup>(31,32)</sup> Portanto, este ligante macrocíclico apresenta maior rigidez devido à incorporação dos dois anéis aromáticos (furano). Qin Lu e colaboradores<sup>(32)</sup> estudaram o comportamento desse ligante protonado, e as medidas de equilíbrio potenciométrico revelam que as espécies catiônicas, incluindo as formas mono- até hexaprotonadas do macrocíclico em solução aquosa, reconhecem substratos tais como: ânion oxalato, malonato e pirofosfato. Esses autores determinaram a estrutura cristalina de dois complexos binários, o macrocíclico  $H_6BFBD^{6+}$  com o ânion oxalato e com o ânion pirofosfato. Na estrutura cristalina do macrocíclico com o ânion oxalato, o ânion encontra-se interagindo através de ligações de hidrogênio intermolecular na cavidade do macrocíclico ( $H_6BFBD-C_2O_4$ )Cl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.



5. 3,6,9,16,19,22-hexaza-27,28-dioxatriciclo [22.2.1.1<sup>11,14</sup>]octacos-1(26),11,13,24-tetraeno BFBD

Um estudo recente<sup>(33)</sup> sobre o reconhecimento molecular do pirofosfato pelo OBISDIEN e por seu complexo de cobre (II) binuclear, descreve a habilidade do OBISDIEN e seus complexos mononuclear e binuclear Cu(II) OBISDIEN no reconhecimento do grupo ponte pirofosfato. Esse estudo mostra, através de cálculos de mecânica molecular, que o complexo binuclear de Cu(II)-OBISDIEN é capaz de adotar mais de uma conformação de baixa energia com separações diferentes entre os centros de cobre (Figura 1), que permitem a coordenação de ligantes pontes de comprimentos variados.<sup>(33)</sup> A coordenação de *orto*-diaminas aromáticas, 1,2-diaminobenzeno e o ácido 3,4-diaminobenzóico aos centros metálicos do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN foi caracterizada por titulação potenciométrica e por espectroscopia de absorção UV-VIS. As constantes de estabilidade para todas as espécies presentes nesses sistemas foram determinadas na presença e na ausência do dioxigênio.<sup>(34)</sup>

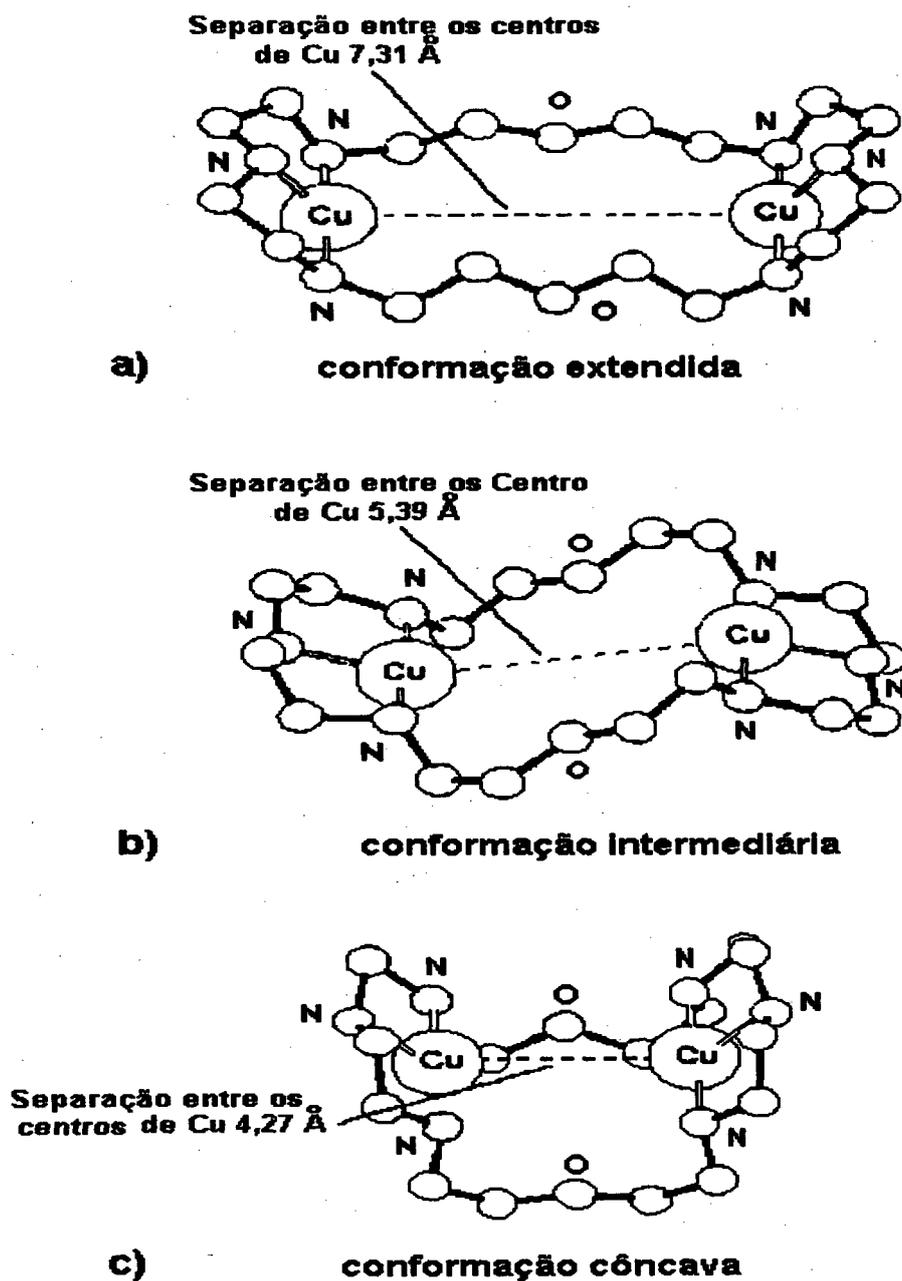


Figura 1 - Conformações do complexo binuclear de Cu(II)-OBISDIEN

## 1.2 Química dos Complexos do Dioxigênio e Cobalto

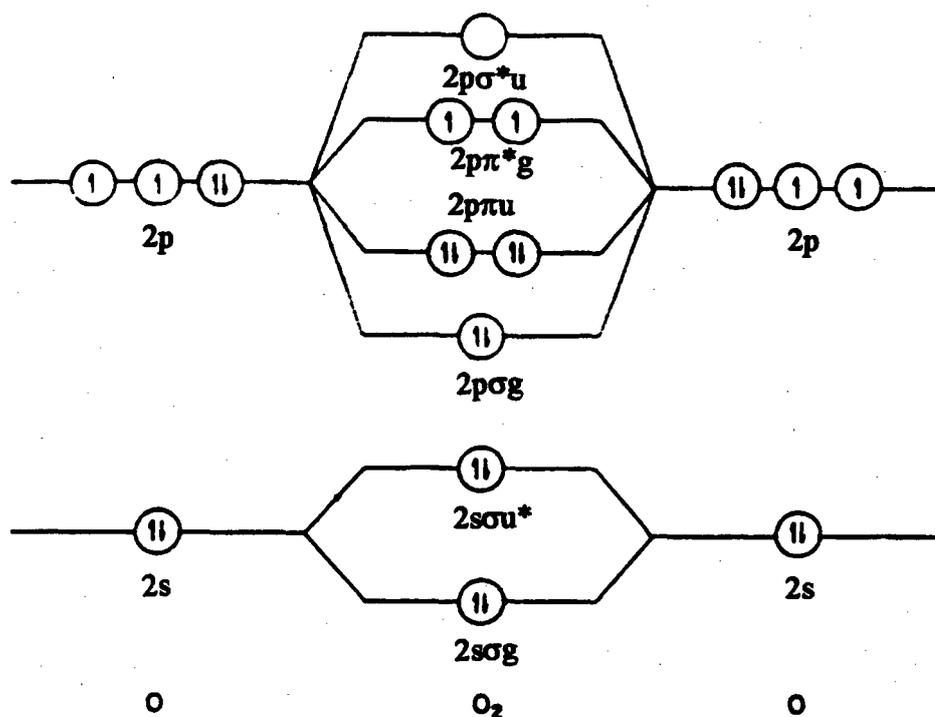
### 1.2.1 Estrutura, Reatividade e Ativação do Dioxigênio

A pesquisa sobre complexos sintéticos do dioxigênio tem crescido rapidamente a partir dos anos 60, essencialmente para imitar transportadores biológicos do oxigênio e enzimas oxidases e oxigenases.<sup>(35)</sup>

A oxidação de hidrocarbonetos em processos industriais envolve, predominantemente por razões econômicas, o uso do oxigênio molecular (dioxigênio) como oxidante. O sucesso desses processos depende do metal utilizado como catalisador, para promover tanto a velocidade da reação como a seletividade da oxidação parcial. Em sistemas biológicos a oxidação seletiva de substratos orgânicos, por dioxigênio, é catalisada por metaloenzimas, conhecidas como oxigenases. A maior parte desses processos envolve um íon de metal de transição polivalente.<sup>(36)</sup>

O estado fundamental do dioxigênio é um tripleto com dois elétrons desemparelhados, com spins paralelos. O primeiro dos dois estados eletronicamente excitados são ambos singletes, formados pela relocação e/ou emparelhamento dos elétrons nos orbitais antiligantes  $2\pi^*$ . O orbital molecular antiligante pode acomodar dois elétrons adicionais.

A descrição do orbital molecular, Figura 2, mostra uma vacância para adição de um elétron em ambos os orbitais  $2\pi^*$ . A transferência de um ou dois elétrons a uma molécula do dioxigênio neutra resulta na formação dos ânion superóxido ( $O_2^-$ ) e peróxido ( $O_2^{2-}$ ), respectivamente, conduzindo a superóxido com uma ordem de ligação de 1,5 e o peróxido com uma ordem de ligação de 1. Consistente com esta ordem de ligação, ambos, o comprimento da ligação O--O e a energia de ligação O--O, decrescem na ordem de  $O_2 > O_2^- > O_2^{2-}$ . Alguns dados físicos importantes para  $O_2$ , e suas formas iônicas são apresentadas na Tabela I.<sup>(37)</sup>



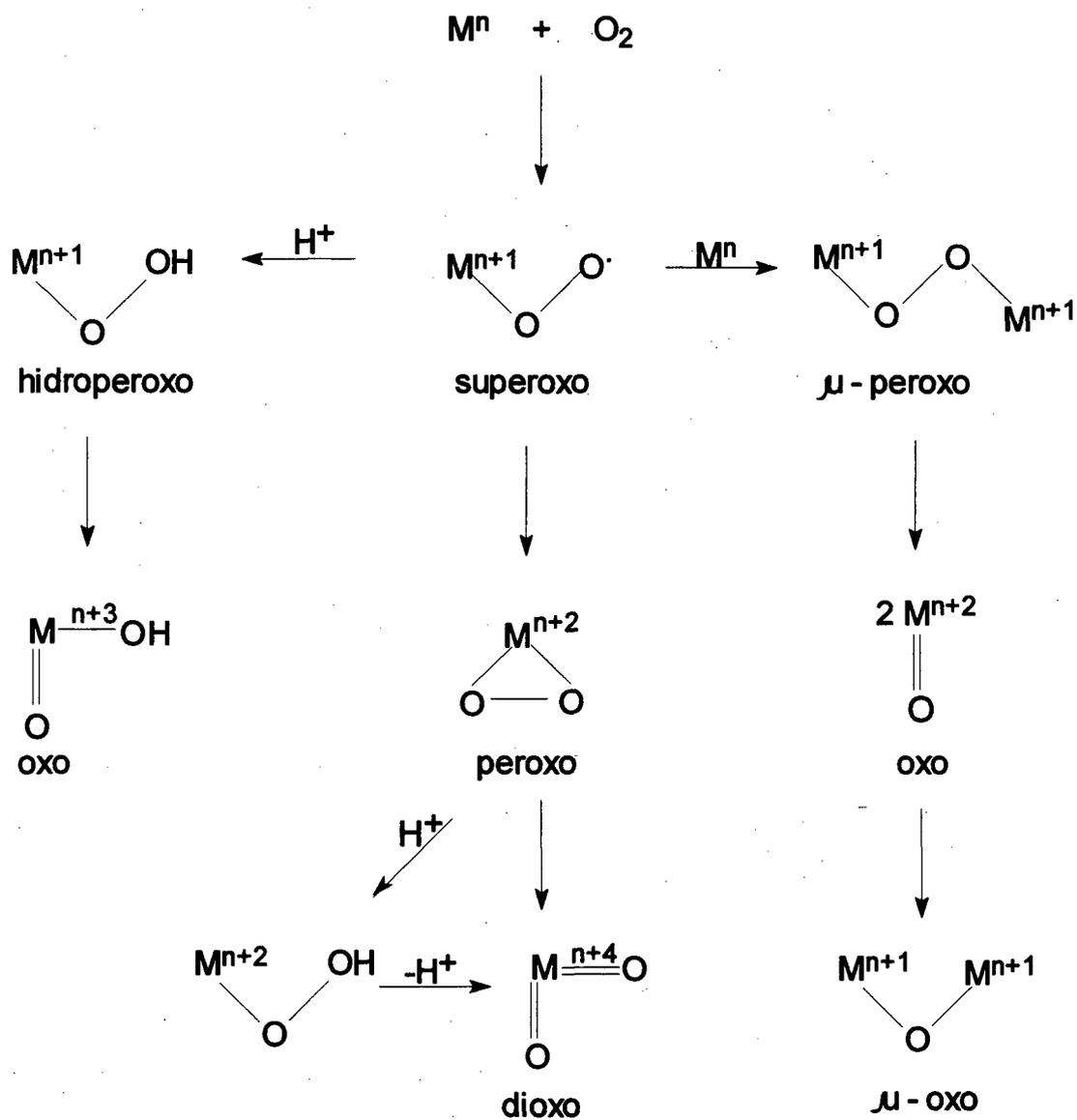
**Figura 2 - Diagrama do orbital molecular para dioxigênio**

**Tabela I - Algumas propriedades do dioxigênio**

	Ordem de ligação	Composto	O--O Distância Å	Energia de lig. Kcal / mol	$\nu$ O--O cm <sup>-1</sup>
$O_2^+$	2,5	$O_2AsF_6$	1,123	149,4	1858
$O_2$	2,0	$O_2$	1,207	117,2	1554,7
$O_2^-$	1,5	$KO_2$	1,28	---	1145
$O_2^{2-}$	1,0	$Na_2O_2$	1,49	48,8	842

A reação do dioxigênio com metais de transição forma espécies oxigenadas que podem atuar na oxidação de substratos (Esquema I).<sup>(36)</sup>

Esquema I



A possibilidade do complexo resultante metal-dioxigênio reagir seletivamente com moléculas orgânicas a temperaturas moderadas é a base de estudos da ativação do dioxigênio por complexos de metais.<sup>(38)</sup> A oxidação de substratos orgânicos pelo dioxigênio é exotérmica. A soma das energias de cisão de ligações (C--C, 80-90 Kcal / mol; C--H, 90-100 Kcal / mol; e O--O, 119 Kcal / mol) são maiores que a soma das energias das ligações formadas (C--O, 90-130 Kcal / mol e O--H, 90-119 Kcal / mol).

A natureza faz uso do dioxigênio em todos os seus processos de respiração e processos metabólicos oxidativos via catálise biológica (enzimas e cofatores). O<sub>2</sub> e HOOH são ativados por metaloproteínas para realizar a oxidação seletiva e oxigenação de substratos orgânicos.<sup>(38)</sup>

As enzimas mais comuns são:

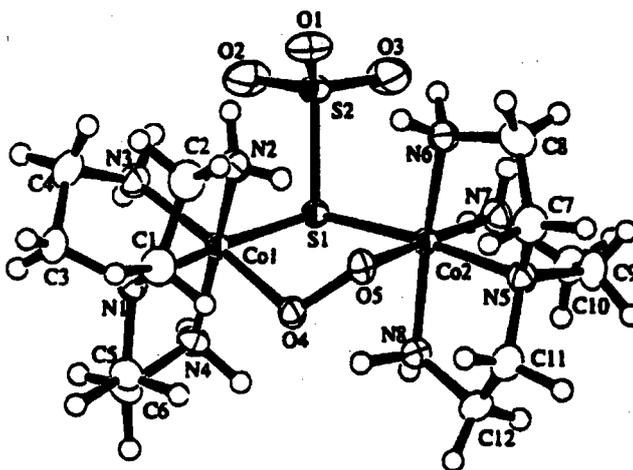
1. desidrogenases - enzimas que catalisam a desidrogenação de seus substratos com uma molécula de dioxigênio como acceptor de hidrogênio.

2. oxidases - enzimas que catalisam a oxidação de substratos e, usualmente, com dioxigênio como um acceptor de um átomo de hidrogênio, que é reduzido para água ou peróxido de hidrogênio. Por esta razão, muitas oxidases atuam como desidrogenases. Nas equações que seguem, S = substrato.

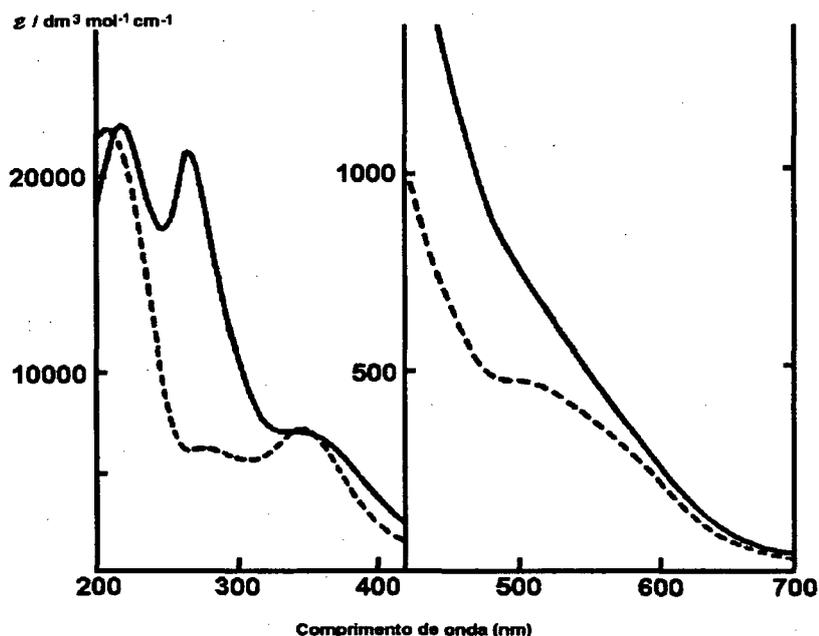


Yamanari e colaboradores,<sup>(38)</sup> recentemente, sintetizaram cinco complexos binucleares de Co(III) com duas pontes, uma peroxo e outra SR (tiosulfato ou benzenotiolato). Para preparar os complexos, reagiram cloreto de cobalto(II) hexahidratado, Tris(2-aminoetil)amina = Tren e tiosulfato ou benzenotiolato = SR, na razão molar de 2:2:1, em presença de oxigênio. A reação foi rápida e produziu um sólido castanho escuro. Os produtos foram separados por cromatografia em coluna, duas bandas castanho escuras

foram detectadas, a primeira banda eluída corresponde ao complexo  $\{[\text{Co}(\text{tren})]_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)\}\text{X}_2$ , **6**, e a segunda banda ao complexo  $\{[\text{Co}(\text{tren})]_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\}$ . A análise elementar e Raio-X de **6**, do primeiro complexo, confirmam a estrutura proposta. O espectro de absorção UV-VIS desses complexos (Figura 3) mostra duas bandas características intensas, com coeficiente de absorção muito próximo, estas bandas foram observadas a 348 nm ( $\epsilon = 7210$ ) e 277 nm ( $\epsilon = 6330$ ), para o complexo  $\{[\text{Co}(\text{tren})]_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\}^{3+}$ , e são atribuídas à presença do grupo peroxo. O complexo  $\{[\text{Co}(\text{tren})]_2(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)\}\text{X}_2$  mostra duas bandas similares, porém mais intensas a 350 nm ( $\epsilon = 6810$ ) e 275 nm ( $\epsilon = 20.700$ ), contudo, o coeficiente de absorção molar a 275 nm é três vezes maior que aquele a 350 nm, por causa da intensa banda de transferência de carga do enxofre para o metal, que se sobrepõe à segunda banda peroxo. O espectro de absorção UV-VIS dos outros complexos é análogo ao complexo analisado. A variação na ponte:  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$  e  $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ , ligando os centros de cobalto influencia pouco a posição das bandas no espectro de absorção.

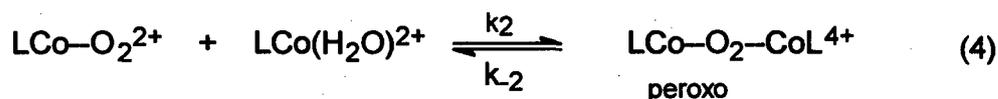
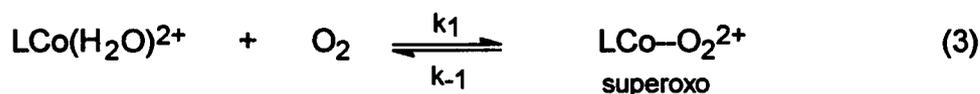


**6.** Estrutura do cátion  $[(\text{tren})\text{Co}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)\text{Co}(\text{tren})]^{2+} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 3 - Espectro de absorção UV-VIS, (—)  $(\text{tren})\text{Co}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)\text{Co}(\text{tren})]^{2+}$  e (---)  $[(\text{tren})\text{Co}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-OH})\text{Co}(\text{tren})]^{3+}$**

Maeder e Mäcke<sup>(40)</sup> recentemente estudaram a reatividade do complexo  $\text{Co(II)}(\text{papd})(\text{H}_2\text{O})^{2+}$  ( $\text{papd} = 1, 5, 8, 11, 15\text{-pentazapentadecano}$ ) em relação ao oxigênio molecular. Um mecanismo foi sugerido para a reação do complexo com o oxigênio molecular na formação do complexo  $\mu$ -peroxo-dicobalto:

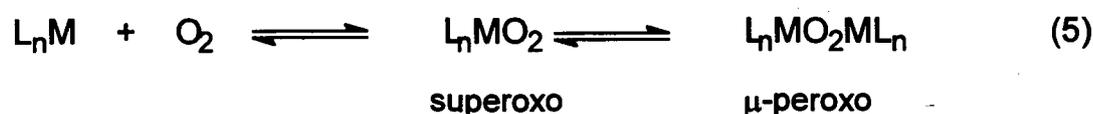


As medidas cinéticas,  $k_1$  e  $k_{-1}$  foram determinadas com um espectrofotômetro de parada de fluxo e  $k_2$  e  $k_{-2}$  foram determinadas com um espectrofotômetro convencional. Os valores determinados para as constantes de velocidade foram:  $k_1 = 1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0,65 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 1,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{-2} = 2,24 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . As

constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  são muito próximas, porém as constantes de equilíbrio são  $2,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$  e  $1,2 \times 10^{20} \text{ M}^{-1}$  para a formação do complexo superoxo e peroxo, respectivamente. Estes pesquisadores<sup>(40)</sup> observaram que os espectros de absorção do complexo intermediário mononuclear superoxo e os do complexo  $\mu$ -peroxo são muito similares.

### 1.3 Oxidação de *orto*-Diaminas Aromáticas

As reações de oxidação com o dioxigênio sob condições brandas, catalisadas por complexos de metais de transição, são importantes tanto na aplicação sintética como na projeção de modelos de enzimas oxigenases.<sup>(41)</sup> Para planejar sistemas catalisadores de alta reatividade e seletividade, a elucidação mecanística detalhada é de considerável importância. Numerosas tentativas de propostas de mecanismos de reações foram feitas para descrever a ativação catalítica do dioxigênio. Um mecanismo de reação apropriado pode explicar como a molécula do dioxigênio é transformada numa espécie reativa,<sup>(41)</sup> ou seja, num complexo de metal de transição-dioxigênio (superoxo ou  $\mu$ -peroxo) (Equação 5):



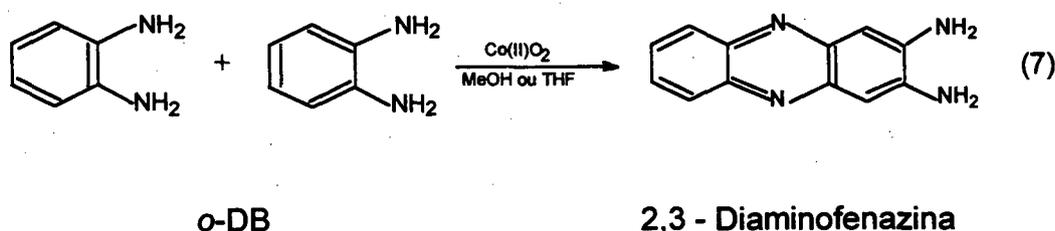
onde L pode ser qualquer ligante(s) na esfera de coordenação do metal. A ativação do dioxigênio resulta nas espécies superoxo ou  $\mu$ -peroxo. Isso significa que essas espécies são capazes de reagir com um substrato oxidável através de etapas de abstração de hidrogênio (Equação 6):



Esta etapa pode iniciar reações em cadeia de radical livre ou outros processos (incluindo transferência de oxigênio) e finalmente conduzindo à oxidação catalítica do substrato.

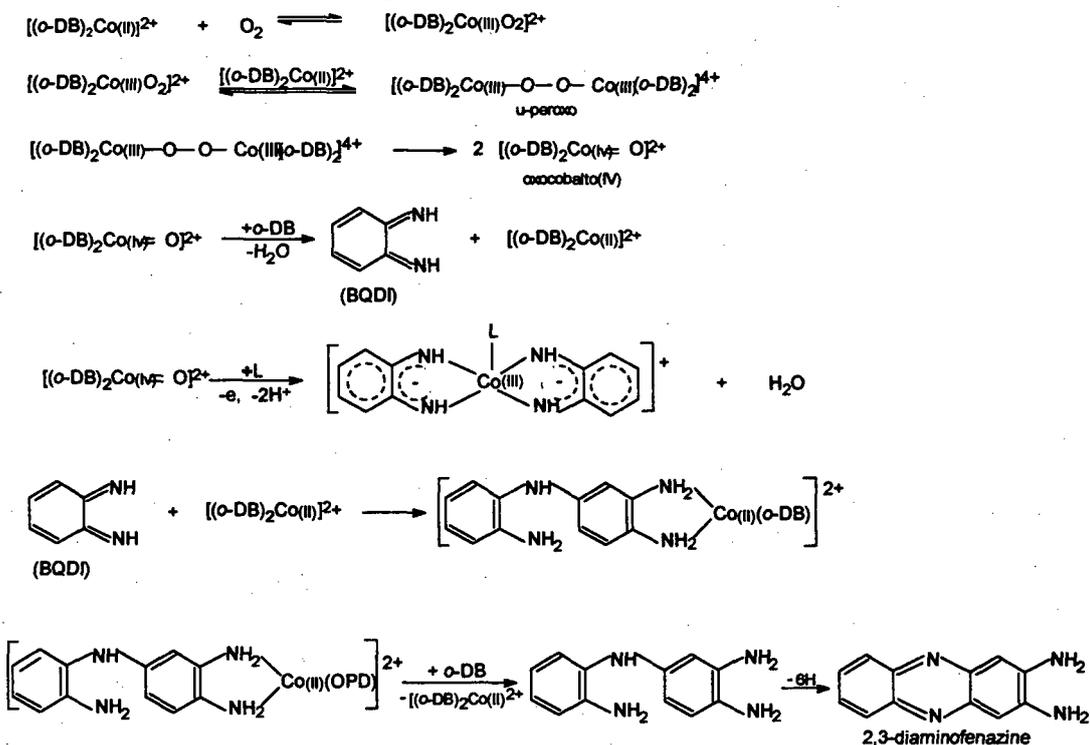
### 1.3.1 Desidrogenação Oxidativa do 1,2-Diaminobenzeno

Simándi e colaboradores<sup>(41)</sup> mostraram que o 1,2-diaminobenzeno (o-DB,, uma *orto*-diamina aromática) pode ser convertida em 2,3-diaminofenazina na presença de sais de cobalto(II) em metanol ou tetrahidrofurano a temperatura ambiente e pressão do dióxigênio de 1 atm.

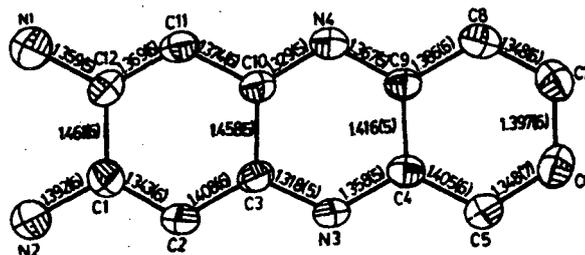


A reação ocorre via um mecanismo complexo, envolvendo a formação de complexos  $\mu$ -peroxo dicobalto e complexos oxocobalto(IV). O Esquema II abaixo foi sugerido para descrever o mecanismo da reação.

## Esquema II



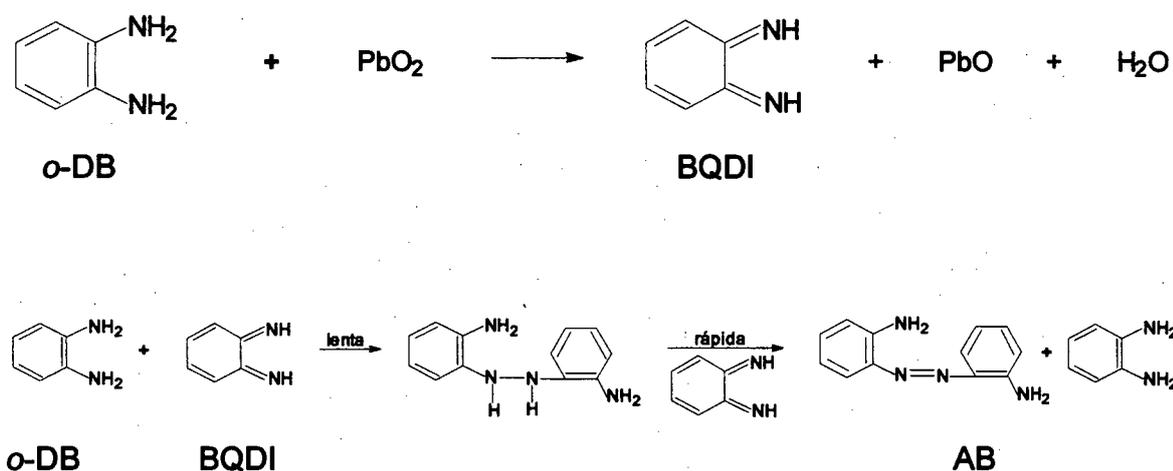
A reação do 1,2-diaminobenzeno com cloreto de cobre(II) em solução amoniacal produziu um composto cristalino violeta  $[\text{Cu}(o\text{-DB})_2](\text{ClO}_4)_2$ . Esse composto dissolvido em acetonitrila é oxidado pelo ar e produz cristais alaranjados, que consistem de uma forma protonada do cátion 2,3-diaminofenazina, 7, caracterizada por espectroscopia de Raio-X <sup>(42)</sup>



7. Cátion protonado 2,3-diaminofenazina

A *o*-benzoquinonadiimina (BQDI)<sup>(43)</sup> foi obtida em solução etérea pela oxidação do 1,2-diaminobenzeno (*o*-DB) com dióxido de chumbo (Esquema III). A reação da *o*-benzoquinonadiimina com *o*-DB foi acompanhada espectrofotometricamente e os produtos *o,o'*-diaminoazobenzeno (AB) e 1,4-dicianobutadieno (DB) foram identificados espectrofotometricamente.

Esquema III



A banda em 352 nm devido a BQDI decresce, paralela ao aumento da banda a 470 nm de *o,o'*-diaminoazobenzeno, com um ponto isobéstico a 380 nm (Figura 4). A Figura 5 mostra o curso espectroscópico da reação no mesmo sistema medido na região de comprimento de onda curto até 370 nm. As bandas 260 nm e 270 nm coincidem com as bandas 1,4-dicianobutadiene (DB). As observações mostram que AB, DB e *o*-DB são produzidas pela reação entre BQDI e *o*-DB.

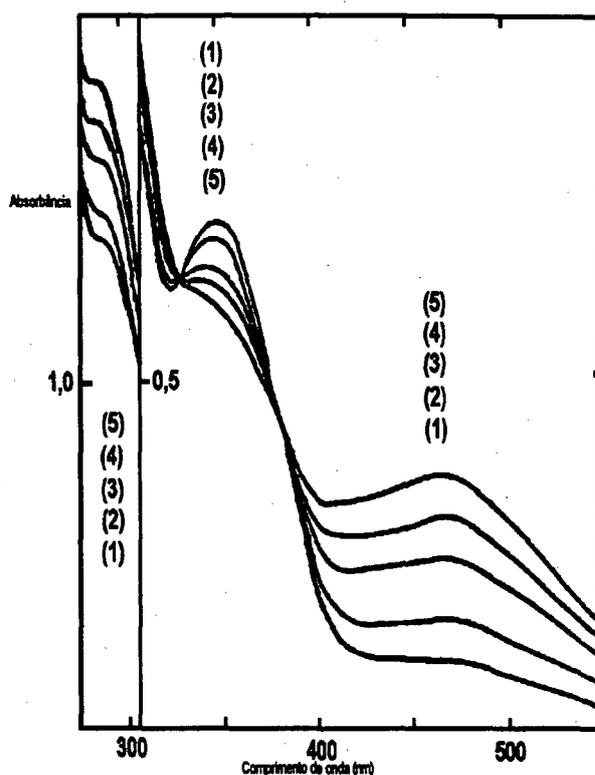


Figura 4. Curso espectroscópico da reação no sistema BQDI-*o*-DB em éter à temperatura ambiente (1) 1, (2) 6, (3) 25, (4) 55 min após a mistura da reação.

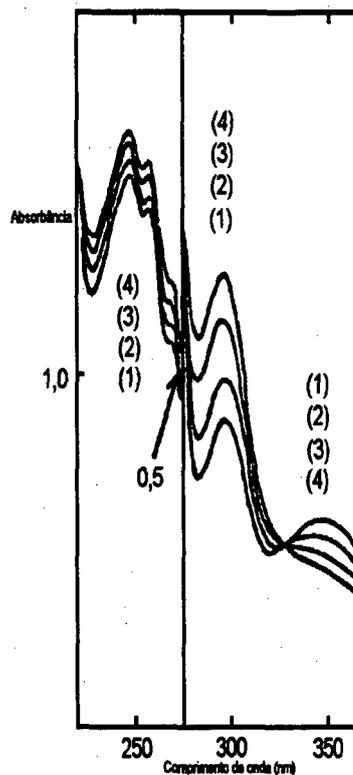


Figura 5. Curso espectroscópico da reação no sistema BQDI-*o*-DB medido, em comprimentos de onda mais curtos, em éter à temperatura ambiente (1) 1, (2) 8, (3) 41, (4) 85, (5) 164 min após a mistura da reação.

Segundo Nogami e colaboradores,<sup>(44)</sup> a reação do 1,2-diaminobenzeno com hexacianoferrato(III) em solução aquosa tampão produz como produto principal a 2,3-diaminofenazina (DAF). A formação da DAF foi investigada, observando-se o curso espectroscópico da reação, e o pico de absorção ocorre num comprimento de onda que varia com o pH da solução  $\lambda = 445$  nm a pH = 4,5,  $\lambda = 423$  nm a pH = 6 e  $\lambda = 418$  a pH = 7-12.

Kajimoto e colaboradores<sup>(45)</sup> estudaram a oxidação de *o*-diaminas aromáticas e *o*-diaminas aromáticas substituídas no anel aromático, por grupos doadores de elétrons, com o dióxigênio molecular na presença de CuCl em piridina, e observaram que os produtos destas reações são as correspondentes *cis,cis*-mucononitrilas (1,4-dicianobutadieno = DB), enquanto que as *o*-diaminas aromáticas substituídas por grupos retiradores de elétrons no anel aromático, sob

as mesmas condições de reação, não produziu cis,cis-mucononitrile. As estruturas dos produtos foram confirmadas por determinação do ponto de fusão, CHN e RMN<sup>1</sup>H. Este tipo de reação com quebra do anel aromático, foi comparada com uma reação enzimática de uma oxigenase devido às condições brandas da reação e à participação de metais redox, como o cobre e o ferro. Um exemplo típico é a quebra do anel do pirocatecol formando o ácido cis,cis-mucônico, sob ação catalítica da pirocatecase.

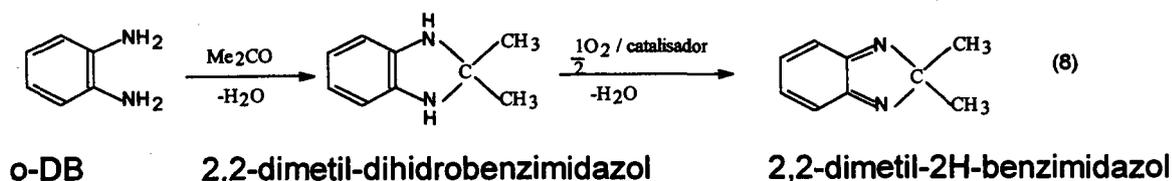
As diaminas aromáticas *para-*, *meta-* e *orto-* são usadas como componentes da tintura de cabelo no Japão. E isso gera uma grande preocupação, pois estes compostos são facilmente oxidados na presença de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), produzindo compostos oxidados que são fortemente mutagênicos (capazes de alterar o código genético) na presença de uma fração microsomal.

Watanabe e colaboradores<sup>(46)</sup> estudaram o efeito mutagênico dos derivados de diaminas aromáticas *orto-* e *meta-* antes e depois da reação de oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Observaram que a mutagenicidade de *o*-DB, *p*-Cl-*o*-DB, *m*-DB e *p*-OMe-*m*-DB (2,4-diaminoanisol) aumentou notavelmente quando estas diaminas aromáticas foram tratadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Num estudo de cromatografia gasosa/espectrometria de massa, 2,3-diaminofenazina e 2,7-diaminofenazina foram identificadas na mistura de oxidação de *o*-DB e *m*-DB, respectivamente. As misturas das oxidações obtidas a partir de *p*-Cl-*o*-DB e *p*-OMe-*m*-DB foram separadas em várias frações por repetidas cromatografias em colunas. Cristais amarelos acastanhados foram isolados a partir da *p*-Cl-*o*-DB, oxidada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na oxidação da *p*-Cl-*o*-DB, a caracterização do produto indicou tratar-se da 2,3-diamino-7-Cl-fenazina. A partir de evidências químicas e físico-químicas, e de duas amostras de cristais avermelhados obtidos da oxidação de *p*-OMe-*m*-DB com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as amostras foram caracterizadas como 2,7-diamino-3,8-dimetoxifenazina e 2,7-diamino-3-metoxifenazina.

A partir desse estudo, os autores concluíram que a potência mutagênica de *o*-DB, *p*-Cl-*o*-DB, *m*-DB e *p*-OMe-*m*-DB foi aumentada pela oxidação. O efeito mutagênico deriva dos produtos formados pela reação de oxidação, as fenazinas. Os autores alertam quanto à toxicidade não somente dos componentes do tipo oxidativo da tintura de cabelo, mas também dos seus produtos oxidados.<sup>(47)</sup> Esses

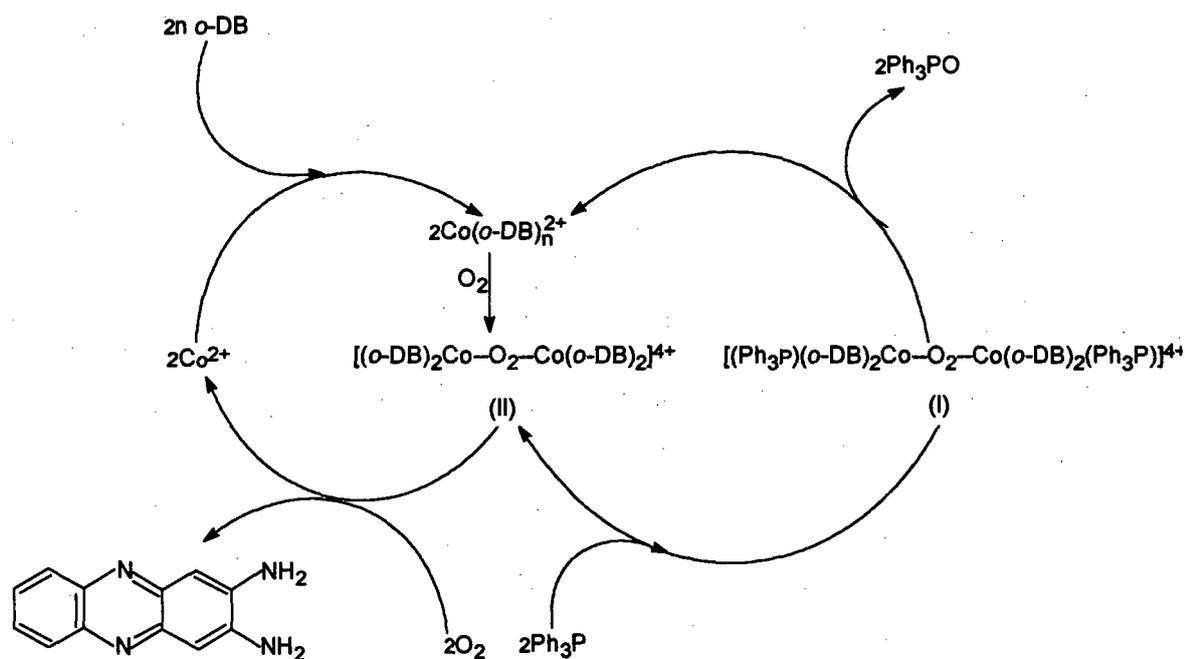
pesquisadores estudaram também o efeito regulador mutagênico *p*-DB sobre a oxidação de *meta* ou *orto*-diamina aromática com peróxido de hidrogênio no teste de salmonella. Esse teste revelou que a potência mutagênica de *m*-DB/*p*-DB ou *o*-DB/*p*-DB oxidadas é menor que aquela do produto oxidado obtido separadamente em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de *m*-DB ou *o*-DB. O principal produto de oxidação das *m*-DB/*p*-DB e *o*-DB/*p*-DB foi identificado como sendo 2,7 e 2,3-diaminofenazina, respectivamente. Esses produtos foram identificados por cromatografia de camada delgada (TLC) e por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). O rendimento de 2,7 e 2,3-diaminofenazina foi obviamente diminuído (inibido) com o aumento em proporção de *p*-DB. Esses pesquisadores concluíram que o decréscimo da potência mutagênica de *m*-DB/*p*-DB ou *o*-DB/*p*-DB oxidadas foi devido ao decréscimo em diaminofenazina, mas a formação da diaminofenazina não foi completamente inibida pela adição de *p*-DB a *m*-DB ou a *o*-DB.

Németh e colaboradores<sup>(48)</sup> observaram que sais como perclorato, nitrato e cloreto de cobalto catalisam a ciclização oxidativa de *orto*-diaminas aromáticas na presença do dioxigênio à temperatura ambiente. Verificaram também que o produto de oxidação depende do tipo de solvente usado. Em acetona o produto exclusivo é 2,2-dimetil-2H-benzimidazol, (Equação 8) formado via oxidação de 2,2-dimetil-dihidrobenzimidazol, produto de condensação de *o*-DB com o solvente, enquanto que em metanol e tetrahidrofurano (THF) a *o*-DB foi convertida a 2,3-diaminofenazina com 100 % de seletividade. Os produtos isolados foram identificados através de IR e RMN <sup>1</sup>H.



Esses pesquisadores<sup>(49)</sup> observaram, também, que o sistema *o*-DB/Co(II) efetua ambos os processos, de inserção de oxigênio e desidrogenação (Esquema IV).

#### Esquema IV

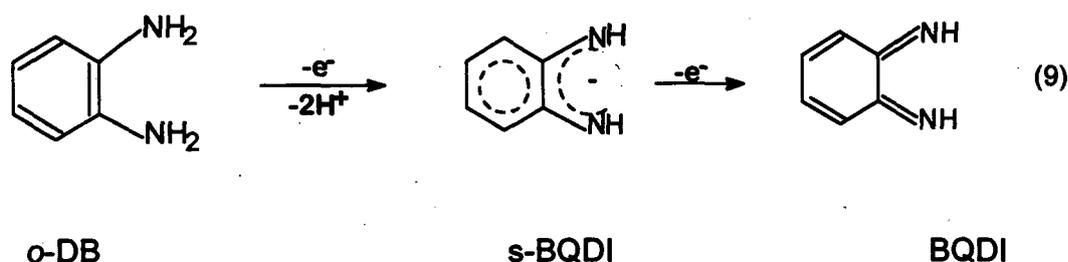


#### 2,3-diaminofenazina

O sistema *o*-DB/Co(II) efetua a oxidação de trifenilfosfina,  $\text{Ph}_3\text{P}$ , a  $\text{Ph}_3\text{PO}$ . Um intermediário verde de fórmula  $[\text{Ph}_3\text{P}(\text{o-DB})_2\text{Co}---\text{O}_2---\text{Co}(\text{o-DB})\text{Ph}_3\text{P}]^{4+}$  foi isolado e caracterizado. Este complexo é formado pela rápida coordenação de  $\text{Ph}_3\text{P}$  ao Co(II) no precursor  $\mu$ -peroxo $[(\text{o-DB})_2\text{Co}---\text{O}_2---\text{Co}(\text{o-DB})_2]^{4+}$ . Quando aproximadamente 60 - 70 % de  $\text{Ph}_3\text{P}$ , no sistema  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{o-DB}_2\text{Co}(\text{II})$ , for oxidado a  $\text{Ph}_3\text{PO}$ , ocorre a oxidação de *o*-DB. A oxidação de *o*-DB sob condições catalíticas depende da razão de *o*-DB para  $\text{Ph}_3\text{P}$ . O dióxigênio é convertido a  $\text{H}_2\text{O}$  e o 1,2-diaminobenzeno a 2,3-diaminofenazina.

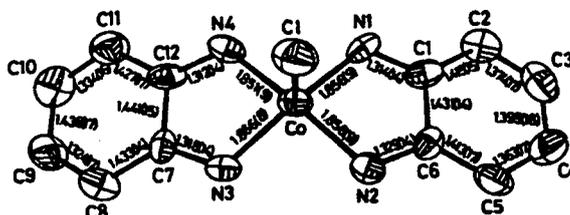
### 1.3.2 Formação de Complexos Metálicos

Os complexos de metais de transição de o-benzoquinonadiimina<sup>(50)</sup> são de considerável interesse devido às suas propriedades espectroscópicas, magnéticas, redox e propriedades estruturais. Existem poucas informações disponíveis sobre a química dos complexos de metais de transição com ligantes bidentados o-benzosemiquinonadiimina (s-BQDI) que deriva da oxidação pela transferência de um elétron do 1,2-diaminobenzeno (o-DB). A s-BQDI é instável no seu estado livre, mas pode ser estabilizada pela formação de complexos. A s-BQDI é convertida, pela remoção do segundo elétron, em o-benzoquinonadiimina (Equação 9) que também pode ser estabilizada por complexação.



Peng e colaboradores<sup>(50)</sup> sintetizaram e analisaram a estrutura de Raio-X dos complexos  $[Fe(II)(BQDI)_3](PF_6)$ ,  $[Co(II)(s-BQDI)_2]$  e  $[Co(III)Cl(s-BQDI)_2]$ , 8 e estabeleceram um exemplo de ligação com deslocalização de elétrons nestes complexos. A análise da estrutura do primeiro complexo indica que o átomo de ferro apresenta uma coordenação octaédrica trigonalmente distorcida. As distâncias ferro-nitrogênio são curtas 1,916 (5) Å. Esta observação indica que a ligação é muito forte, associada com o ferro(II) baixo spin e os ligantes de o-benzoquinonediimina. Esses pesquisadores sintetizaram também, através de uma reação lenta de  $[Co(II)(s-BQDI)_2]$  com tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) em dimetilformamida (DMF), durante dois dias, o complexo  $[Co(III)Cl(s-BQDI)_2]$ . O

átomo de cobalto(III) na Estrutura 8 encontra-se pentacoordenado por uma geometria de pirâmide de base quadrada com um átomo de cloro e quatro átomos de nitrogênio dos dois grupos *o*-benzoquinonadiimina.

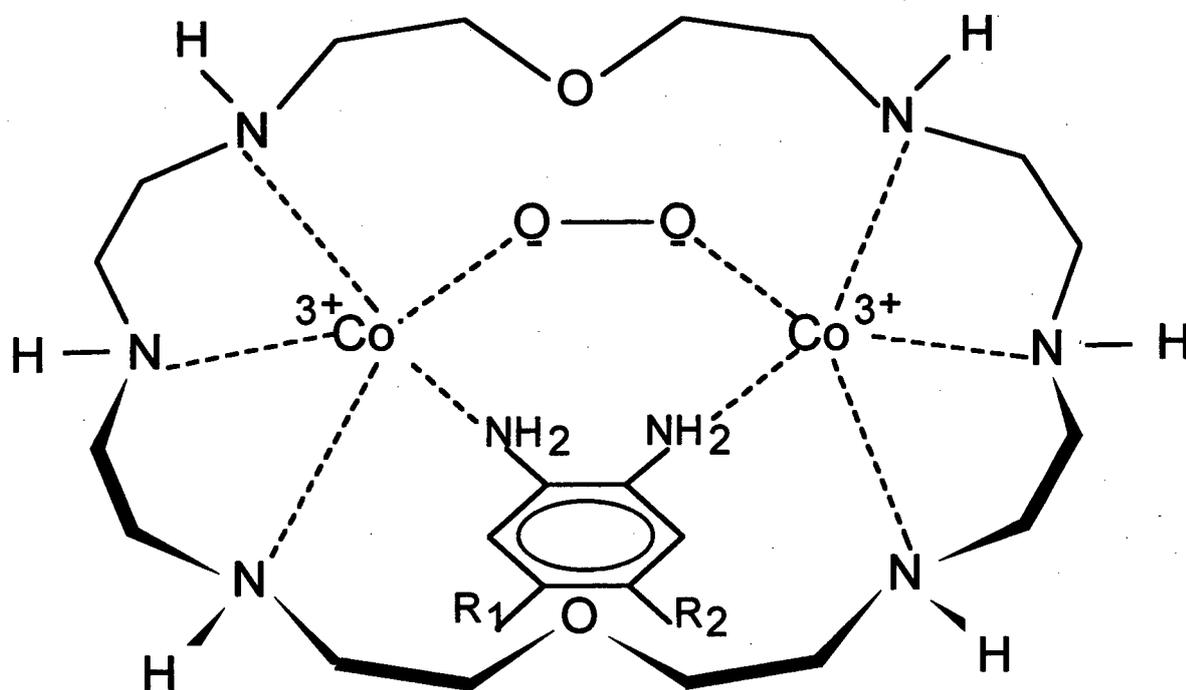


### 8. [Co(III)Cl(s-BQDI)<sub>2</sub>].DMF

Cheng e Peng<sup>(51)</sup> sintetizaram e analisaram a estrutura cristalina do complexo 1,2-diaminobenzeno bis (*o*-benzoquinonadiimina)Ru(II). A partir dos dados obtidos através da estrutura de Raio-X e espectro de RMN identificaram a presença de um ligante 1,2-diaminobenzeno e dois ligantes na forma de *o*-benzoquinonadiimina (BQDI) (1,2-diaminobenzeno parcialmente oxidado).

Quando sais de Co(II) e *o*-DB são dissolvidos em metanol (MeOH) e expostos ao O<sub>2</sub>, ocorre a formação catalítica de 2,3-diaminofenazina via uma série de passos de desidrogenação oxidativa. Complexos de cobalto s-BQDI e BQDI são envolvidos como intermediários nesta reação de multipassos. Quando o *o*-DB é oxidado na presença de um ligante L (L = Ph<sub>3</sub>P, Ph<sub>3</sub>As ou Ph<sub>3</sub>Sb), a oxidação atinge até o estágio de formação de s-BQDI. Este ligante é estabilizado pelo metal e complexos do tipo [LCo(III)(s-BQDI)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>] são formados, conforme caracterizado pela estrutura de Raio-X.<sup>(52)</sup>

Embora na literatura não sejam encontradas referências que indiquem que as *orto*-diaminas aromáticas sejam substratos naturais das enzimas oxidases e desidrogenases, os produtos de oxidação desses substratos são fortemente mutagênicos. Neste trabalho, um modelo que apresenta a propriedade típica das enzimas, a seletividade, é sugerido em 9. O complexo consiste de dois íons cobalto(II), que formam um arranjo binuclear na cavidade do macrocíclico, OBISDIEN. O dioxigênio com duas cargas negativas formais ( a transferência de um elétron de cada íon cobalto(II) para o dioxigênio não é total) forma uma ponte  $\mu$ -peróxida. Na aproximação do substrato biquelante, *orto*-diaminas aromáticas, poderá ocorrer uma reação de oxidação-redução.



$R_1 = -Cl, -H, -CH_3, -OCH_3$  e  $-CH_3$

$R_2 = -H, -H, -H, -H$  e  $-CH_3$

**9**  $\mu$ -*orto*-diamina aromática- $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Geral**

Demonstrar o reconhecimento molecular e o efeito catalítico na reação de complexação de substratos biquelantes, *orto*-diaminas aromáticas, com o complexo receptor binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN.

### **1.4.2 Específicos**

Determinar as constantes de associação do íon brometo com as formas protonadas do OBISDIEN e com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN.

Caracterizar os equilíbrios, determinar as constantes de associação dos substratos com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN, em ausência e em presença de oxigênio em solução.

Realizar estudos cinéticos das reações do 1,2-diaminobenzeno com o complexo receptor binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN.

Isolar e caracterizar o produto de oxidação e sugerir um mecanismo para reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN em presença do 1,2-diaminobenzeno.

## **CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL**

### **2.1 Métodos**

#### **2.1.1 Titulação Potenciométrica**

A técnica de titulação potenciométrica é muito empregada para estudos de medidas de equilíbrio de complexos metálicos em solução, podendo-se usar o eletrodo de vidro, muito preciso nas medidas de concentração de íons hidrogênio. Nesse tipo de titulação potenciométrica, adiciona-se uma base padronizada, em incrementos de volume conhecidos, a um sistema contendo um ligante conhecido na ausência ou na presença de uma quantidade também conhecida de íon metálico.

A potenciometria não fornece informações microscópicas envolvendo a identificação de protonação e sítios de coordenação com o metal no ligante. Para essa informação são necessárias medidas espectroscópicas como estudo de absorvâncias espectrofotométricas.

Devido à limitação imposta pela determinação da concentração de íons  $H^+$ , já que o potencial é definido pelo produto das atividades desses íons e do contra íon na equação de Nerst do sistema, os valores medidos por essa técnica são aproximados, não podendo ser explicitamente definidos. Porém essa limitação pode ser superada pela utilização de sistemas com força iônica constante, mantida pela ajuda de um eletrólito suporte inerte, fazendo com que o potencial do eletrodo de hidrogênio na célula varie linearmente com a concentração dos íons hidrogênio, bem como com a atividade do íon hidrogênio. Quando o eletrodo de hidrogênio é substituído por um eletrodo de vidro (eletrodo seletivo para  $H^+$ ), na presença de um eletrodo de referência, essa relação também se mantém (desde que o eletrólito suporte permaneça como condutor iônico dominante no sistema medido). Mede-se, dessa forma, as constantes de estabilidade condicionais daquele sistema nas condições especificadas.<sup>(53)</sup>

Abaixo de  $\text{pH} = 2$  e acima de  $\text{pH} = 12$ , íons hidrogênio e íons hidróxido se tornam responsáveis por frações apreciáveis da condutância, fazendo com que potenciais de junção líquida variem na medida em que os valores de  $\text{pH}$  estejam abaixo ou acima dos limites. Sendo assim, medidas acuradas da concentração de íons hidrogênio (ou atividade) se restringem nos sistemas com eletrodo de vidro - eletrodo de referência, na faixa de  $\text{pH} 2$  a  $12$ .

### 2.1.2 Espectrofotometria Ultravioleta Visível

A espectroscopia eletrônica de transição na região do ultravioleta visível (UV-VIS) fornece algumas informações sobre a natureza dos complexos em estudo.

Os íons e complexos da primeira série de metais de transição absorvem radiação visível em seus estados de transição.<sup>(54)</sup> As bandas de transição nestes complexos metálicos são fortemente influenciadas pelo ambiente químico (ligantes). Os metais da primeira e segunda série de transição são caracterizados por terem cinco orbitais parcialmente ocupados (3d na primeira série e 4d na segunda série), e cada orbital é capaz de acomodar 2 elétrons. Os elétrons desses orbitais geralmente não participam na formação de ligação, contudo as características espectrais de metais de transição envolvem transições eletrônicas entre os vários níveis de energia desses orbitais d. Transições do tipo  $t_{2g} - e_g$  são as de menor energia, chamadas transições d - d. Transições de orbitais sigma preenchidos dos ligantes para os orbitais d dos metais, já ocorrem em energias maiores, chamadas transições de transferência de carga ligante - metal, L - M. Transições d - d localizam-se freqüentemente na região visível do espectro, dão cores características aos complexos de metais de transição.

Para o trabalho desenvolvido, nos sistemas com o complexo binuclear de oxigênio  $\text{Co(II)-OBISDIEN}$ , em presença de substrato, a comparação entre as transições nos comprimentos de onda específicos é suficiente para se confirmar a existência ou não de uma determinada espécie dentro do sistema estudado

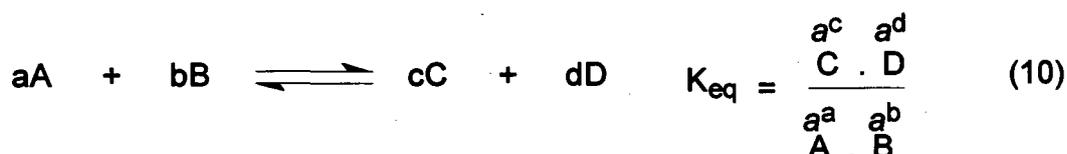
numa faixa de pH em que ela exista sozinha ou majoritária, num conjunto de inúmeras outras espécies.

## 2.2 Programa de Cálculo para Microcomputador

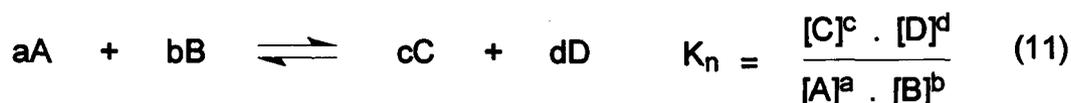
### 2.2.1 BEST7

Os valores das constantes de estabilidade ou constantes de equilíbrio de formação de complexos metálicos há muito vêm sendo usadas como uma medida eficaz da tendência de complexação de um ligante por um íon metálico em solução.

Uma constante de equilíbrio é um quociente, envolvendo as concentrações ou atividades de espécies reagentes em solução no equilíbrio, e é definida como a razão do produto das atividades dos produtos da reação, pelo produto das atividades dos reagentes, ambos elevados aos coeficientes estequiométricos respectivos (Equação 10).



Considerando-se que os valores de concentração seguem paralelamente aos de atividade de solutos iônicos, quando a força iônica é controlada por um eletrólito inerte em excesso, tornou-se prática corrente a determinação de constantes de equilíbrio envolvendo compostos de coordenação a forças iônicas constantes, mantidas por um eletrólito suporte. Portanto, essas constantes de equilíbrio podem ser expressas (Equação 11):



onde [ ], indica concentração molar.

O programa BEST7<sup>(53)</sup> empregado, utiliza as curvas de titulação para determinar as constantes de estabilidade e/ou as constantes de protonação dos ligantes e dos complexos, bem como a correta concentração do ligante (peso molecular experimental) utilizado. A entrada de dados para o programa, consiste em fornecer, o número de milimoles de cada componente, as constantes de equilíbrio inicialmente estimadas de cada espécie que pode ser formada a partir dos componentes da solução, e o perfil de p[H] determinado experimentalmente *versus* a composição da solução (KOH adicionado). O programa emprega equações de balanço de massa para todas as espécies presentes a cada aumento de base adicionada e resolve a concentração de cada espécie presente. As espécies introduzidas são aquelas adquiridas a partir de conhecimentos de química, espécies observadas a partir de evidências espectrofotométricas e que podem ser justificadas com base em princípios estabelecidos na química de coordenação em solução. Convencionalmente, este programa emprega, como forma de expressar os resultados, constantes globais de protonação para ligantes, e constantes globais de formação, para complexos metálicos, designadas por  $\beta$ .

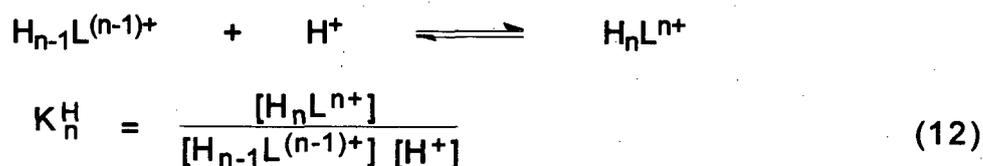
Nos cálculos deve-se sempre buscar a minimização do desvio padrão (ajuste  $\sigma$ ) do sistema, entre os valores experimentais de p[H] encontrados na titulação potenciométrica e os calculados. O desvio padrão dá coincidência entre os valores observados e calculados. O desvio padrão é calculado como um fator de peso de modo a aumentar a sensibilidade dos cálculos computacionais nas regiões de tamponamento do sistema e diminuir a importância das inflexões. Como resultado, obtém-se uma série de constantes globais, a partir de dados inicialmente fornecidos ao programa na forma de arquivo de entrada pela análise prévia da curva de titulação.

### 2.2.1.1 Uso das Constantes de Hidrólise

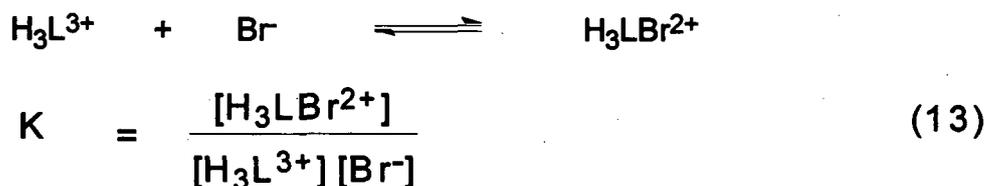
No arquivo de entrada para o cálculo das constantes de estabilidade dos sistemas em estudo, envolvendo o metal, necessita-se fornecer as constantes de hidrólise do metal em estudo. Foram utilizados valores calculados para as condições experimentais deste trabalho, conforme Baes e Mesmer.<sup>(55)</sup>

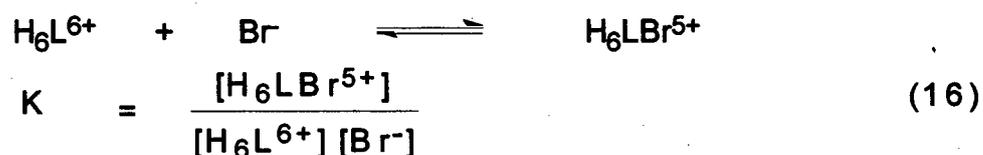
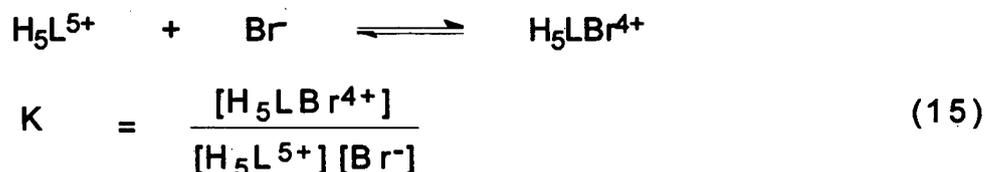
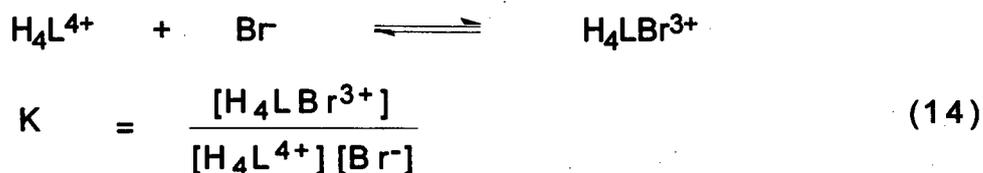
### 2.2.1.2 Cálculo das Constantes de Protonação do OBISDIEN e Constantes de Associação do Íon Brometo.

Os equilíbrios de protonação do OBISDIEN, L, são definidos pela Equação 12.



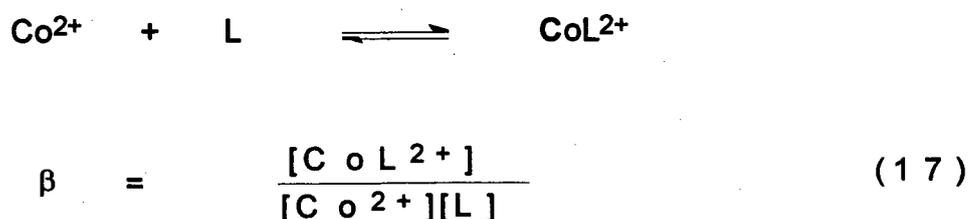
As espécies resultantes da interação do ligante macrocíclico com o íon brometo são definidas pelas Equações 13 a 16.





### 2.2.1.3 Cálculo das Constantes de Formação dos Complexos Mono- e Binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o Íon Brometo.

As constantes de formação para a espécie desprotonada e protonadas dos complexos 1:1 OBISDIEN-Co(II) são definidas pelas Equações 17 e 18, respectivamente, e a formação da espécie hidróxido é definida pela Equação 19.





$$K_n^{\text{H}} = \frac{[\text{CoH}_n\text{L}^{2+n}]}{[\text{CoH}_{n-1}\text{L}^{2+n-1}][\text{H}^+]} \quad (18)$$



$$K_1^{\text{OH}} = \frac{[\text{Co(OH)L}^+][\text{H}^+]}{[\text{CoL}^{2+}]} \quad (19)$$

A constante de formação do complexo binuclear Co(II)-OBISDIEN está definida na Equação 20.



$$\beta = \frac{[\text{Co}_2\text{L}^{4+}]}{[\text{Co}^{2+}]^2[\text{L}]} \quad (20)$$

As espécies binucleares resultantes da associação do íon brometo com o complexo Co(II)-OBISDIEN são definidas pelas Equações 21 a 23.



$$K = \frac{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{BrL}^{3+}]}{[\text{Co}_2\text{L}^{4+}][\text{H}_2\text{O}]^2[\text{Br}^-]} \quad (21)$$



$$K_1^{\text{OH}} = \frac{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{BrL}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{BrL}^{3+}]} \quad (22)$$



$$K_2^{\text{OH}} = \frac{[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BrL}^+][\text{H}^+]}{[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{BrL}^{2+}]} \quad (23)$$

#### 2.2.1.4 Equilíbrios de Formação dos Complexos Binucleares para os Sistemas Ternários.

Os equilíbrios de formação dos complexos, resultantes da interação do OBISDIEN com o íon cobalto (II) e os substratos em ausência de oxigênio, são definidos pelas Equações 24 - 26. L é o ligante macrocíclico OBISDIEN, X é o substrato (*orto*-diaminas aromáticas) e  $\text{Co}^{2+}$  é o íon hexaaquocobalto(II).  $\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}$  é o complexo binuclear,  $\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{X}^{3+}$  é o complexo binuclear monohidróxido e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}^{2+}$  é a espécie dihidróxida.



$$\beta = \frac{[\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}^{4+}]}{[\text{Co}^{2+}]^2[\text{L}][\text{H}_2\text{O}]^2[\text{X}]}$$

(24)



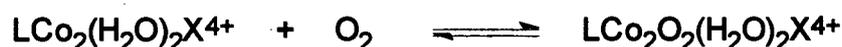
$$K_1^{\text{OH}} = \frac{[\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{X}^{3+}][\text{H}^+]}{[\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}^{4+}]} \quad (25)$$



$$K_2^{\text{OH}} = \frac{[\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{X}^{3+}]} \quad (26)$$

### 2.2.1.5 Equilíbrios de Formação dos Complexos de Oxigênio

A investigação sobre complexos do dioxigênio iniciou-se com os trabalhos de Nakon.<sup>(56,57)</sup> Nestes trabalhos, o autor torna aparente que a técnica potenciométrica desenvolvida no laboratório é um método muito acurado e eficaz para determinar a afinidade de complexos de cobalto(II) por poliaminas, amino ácidos, peptídios, etc. em solução aquosa. Os equilíbrios de formação dos complexos resultantes das interações do macrocíclico com o íon metálico Co(II) em solução em presença do substrato (*orto*-diamina aromática, X) e oxigênio, são definidos pelas Equações 27 e 28, onde  $\text{LCo}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}^{4+}$  e  $\text{LCo}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{X}^{2+}$  são os complexos do dioxigênio formados, sendo o último uma espécie dihidróxida.



$$K_{\text{O}_2} = \frac{[\text{LCo}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}^{4+}]}{[\text{LCo}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}^{4+}]\text{P}_{\text{O}_2}} \quad (27)$$



$$K'_{\text{O}_2} = \frac{[\text{LCo}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{X}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{LCo}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}^{4+}]} \quad (28)$$

### 2.2.2 SPE(53)

As curvas de distribuição das espécies, na faixa de pH entre 2 e 12, foram calculadas com a ajuda do programa SPE.<sup>(53)</sup> Assim todas as espécies detectadas são mostradas em gráficos do percentual de cada espécie *versus* pH. O programa SPEPLOT desenha as curvas calculadas, numa impressora "laser jet". Essas curvas de distribuição são importantes porque mostram em gráfico a distribuição das espécies presentes no equilíbrio para o sistema em estudo.

## 2.3 Reagentes

Para todas as soluções aquosas, utilizou-se água destilada (com permanganato de potássio,  $\text{KMnO}_4$ , para eliminar substâncias orgânicas) e fervida para eliminação do dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , dissolvido.

### 2.3.1 Eletrólito Suporte

Utilizou-se como eletrólito suporte em todos os experimentos deste trabalho, para manter a força iônica constante, o cloreto de potássio p.a. (Sigma), e para o cálculo da força iônica final, 0,100 M, utilizou-se a expressão  $\mu = 1 / 2 \cdot \sum m_i \cdot Z_i^2$  segundo Lewis e Randall,<sup>(58)</sup> onde  $m_i$  é a concentração molar dos vários íons na solução e  $Z_i$  são as respectivas cargas.

### 2.3.2 Solução Metálica

A solução metálica aquosa foi preparada a partir do sal cloreto de cobalto(II) hexahidratado, ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich), e padronizada por titulação

quantitativa com EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) (Sigma) 0.01 M, usando ácido 5,5'-nitriladibarbitúrico (murexida) como indicador <sup>(59)</sup>

### 2.3.3 Ligante Macrocíclico

O macrocíclico OBISDIEN . 6HBr, foi sintetizado no laboratório do prof. Arthur E. Martell.<sup>(60,61)</sup> O grau de pureza do ligante foi constatado por potenciometria, na determinação das constantes de protonação, e comparado com valores publicados na literatura.<sup>(62)</sup>

### 2.3.4 Substratos

Os substratos, *orto*-diaminas aromáticas, 1,2-diaminobenzeno . 2HCl, 4-cloro-1,2-diaminobenzeno e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno, foram compradas da Sigma, sendo as duas últimas purificadas por sublimação.<sup>(63)</sup> A 4-metil-1,2-diaminobenzeno e o 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno . 2HCl foram adquiridas da Aldrich e utilizadas sem prévia purificação.

### 2.3.5 Titulante

Utilizou-se, em todas as titulações potenciométricas, o hidróxido de potássio (KOH). As soluções de KOH 0,100M isentas de carbonatos foram preparadas a partir de ampolas, que foram diluídas e padronizadas titulando-se soluções de ftalato ácido de potássio p.a.(Sigma), seco previamente, por duas horas, a 110 °C, com indicador fenoiftaleína p.a. (MERCK) solução 1 % em etanol p.a. (Reagen).

## 2.4 Equipamentos

### 2.4.1 Titulação Potenciométrica

O sistema para execução das titulações potenciométricas consistiu de um banho termostatzado (Microquímica) que manteve a temperatura reacional constante a 25,0 °C. A célula de titulação utilizada foi de vidro, de parede dupla, com capacidade de 80 ml, sob agitação suave e constante. Para fornecer atmosfera inerte ao sistema, ao longo de todas as titulações, utilizou-se gás argônio adquirido da White Martins, grau comercial, previamente lavado no circuito por duas soluções em diferentes frascos lavadores: a) solução de pirogalol 5 % m/v em KOH 0,1 M, para eliminar O<sub>2</sub>; e b) solução de KOH 0,1 M para eliminar CO<sub>2</sub>, para só então entrar no sistema reacional. Os sistemas estudados sob condições aeróbicas foram mantidos por um fluxo de oxigênio (White Martins) grau de pureza comercial, previamente lavado no circuito por uma solução de KOH 0.1 M, para eliminar CO<sub>2</sub>.

Foram utilizados, para as medidas de pH, dois eletrodos, um de vidro e outro de referência de prata-cloreto de prata, Ag-AgCl, (Ingold), acoplados à um pH-metro de pesquisa, com precisão de três casas decimais, Micronal B 375, com a inclinação da curva de titulação previamente ajustada segundo a literatura.<sup>(53)</sup> Para a calibração diária do sistema, utilizou-se soluções aquosas diluídas de HCl, padronizadas com valores próximos a pH = 2, de força iônica 0,100 M.

As constantes de protonação dos substratos definidas pela Equação 29 foram determinadas e comparadas com a literatura.<sup>(64,65)</sup>



Os sistemas secundários contendo substrato e Co(II) foram estudados, utilizando-se aproximadamente 0,10 ou 0,15 mmol de *orto*-diamina aromática

(ligante) e 0,10 mmol de Co(II) nas proporções de 1 : 1 e 1,5 : 1 aproximadamente.

Para os sistemas ternários amostras contendo aproximadamente 0,10 mmol de OBISDIEN foram diluídas com 40 ml de água (destilada e fervida) numa célula fechada e termostaticada a 25,0 °C. A solução de OBISDIEN foi ajustada à força iônica 0.100 M com KCl e titulada com KOH 0,100 M padronizado e livre de CO<sub>2</sub>, até atingir p[H] aproximadamente 11; a solução foi então trazida a valor de p[H] próximo de 3, pela adição de HCl, e 0,20 mmol de Co(II) foi adicionado a solução. O sistema contendo OBISDIEN e Co(II) foi então titulada com solução de KOH 0,100 M até p[H] aproximadamente 8,5 quando houve formação de um precipitado, interrompendo a titulação, e novamente foi adicionado HCl para ajustar a solução para p[H] próximo de 3.

As concentrações das soluções ternárias foram  $1 \times 10^{-3}$  M para o ligante e substrato e  $2 \times 10^{-3}$  M para o íon metálico. A estequiometria para esses sistemas de OBISDIEN - Co(II) - substrato foi de 1 : 2 : 1. Os sistemas foram estudados sob condições anaeróbicas (fluxo de argônio) e aeróbicas (fluxo de oxigênio).

A formação de complexos de oxigênio é lenta. Consome um tempo de 3-4 horas, até atingir o equilíbrio. Os complexos de oxigênio formam-se a partir de  $p[H] = 5,5$ .<sup>(6)</sup> Neste ponto, para os experimentos ternários, em presença de oxigênio, a cada incremento de KOH, o p[H] foi determinado de 10 em 10 min, durante uma hora. A série de leituras de p[H], foram tratadas com um programa de computador para calcular a curva experimental extrapolada para 4 horas, como mostra a Figura 6. Este procedimento foi reproduzido para todos os sistemas estudados em presença de oxigênio. Para os complexos do dioxigênio, descritos neste trabalho, as cargas formais  $Co^{3+}-O^--O^--Co^{3+}$  foram empregadas, apesar de compreendermos que complexos de dioxigênio envolvem intermediários mais ou menos estáveis entre sistemas  $Co^{2+}$  dioxigênio e  $Co^{3+}$ -superóxido ou  $2Co^{3+}$ -peróxido.<sup>(35)</sup>

Os gráficos das curvas de titulação para os sistemas ternários exibem os valores de  $p[H]$  no eixo y e  $\frac{a}{b}$ , número de moles da base dividido pelo número de moles do ligante, no eixo x.

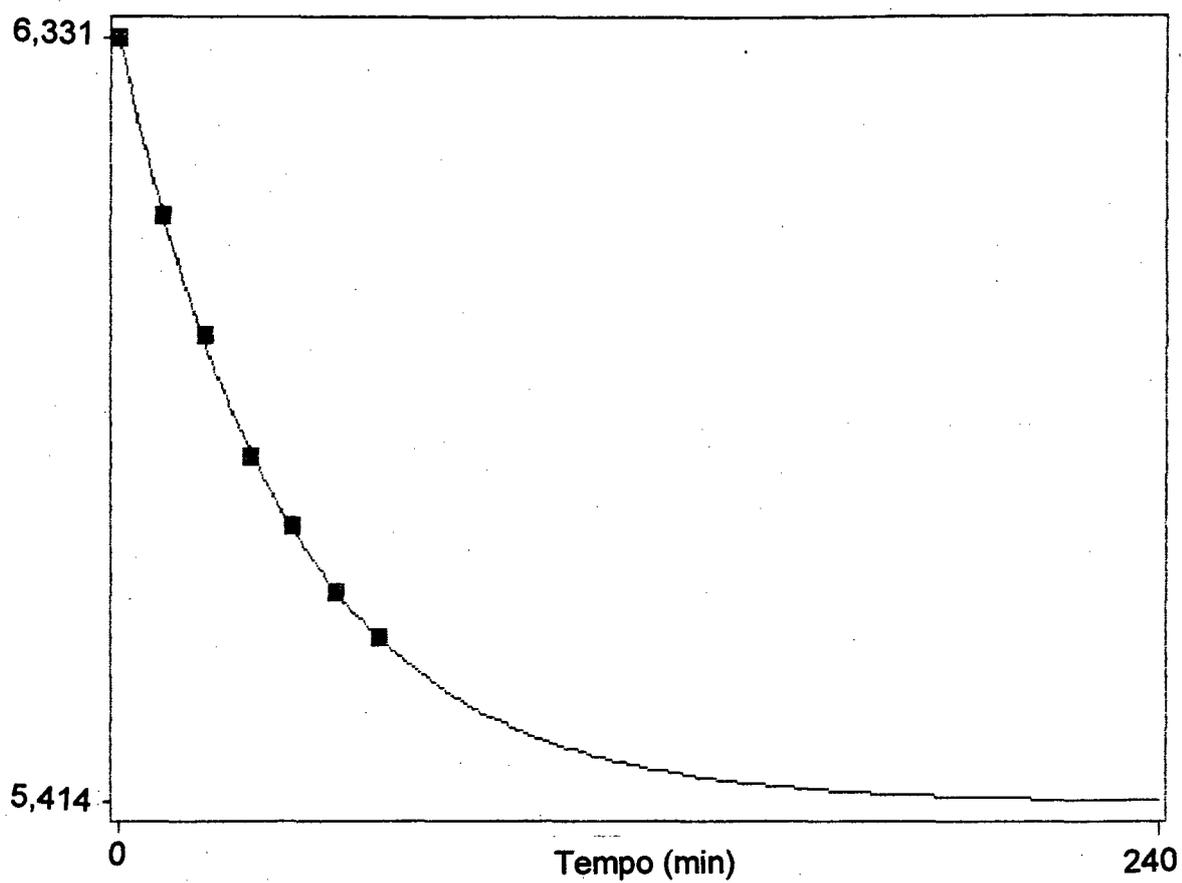


Figura 6 - Decaimento exponencial para uma solução contendo OBISDIEN, Co(II) e *orto*-diamina aromática, nas proporções estequiométricas de 1 : 2 : 1 respectivamente, em presença de oxigênio.

## 2.4.2 Espectrofotômetro Ultravioleta Visível

O instrumento utilizado para fazer as medidas de absorvância foi um espectrofotômetro Doide Array Spectrophotometer Hewlett Packard (HP), modelo 8452A, equipado com um compartimento para cubeta, termostaticado, para manter a temperatura constante. Amostras contendo 0,010 mmol de OBISDIEN, 0,0191 mmol de Co(II) e 0,010 mmol de substrato foram diluídas a 50 ml na célula de titulação descrita no item 2.4.1 p. 35, à temperatura constante, 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

Inicialmente foi deixado reagir OBISDIEN, Co(II) e oxigênio durante duas horas a  $p[H] = 7,50$  para formar o complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN. O substrato foi então adicionado e o  $p[H]$  foi ajustado para valores de  $p[H]$ , segundo diagrama de distribuição das espécies obtido em presença de oxigênio, onde cada espécie é máxima. Assim, foi possível obter o espectro UV-VIS de cada espécie. Os valores de  $p[H]$  das soluções experimentais foram ajustados por adição de pequenos incrementos de KOH 2 M ou HCl 1 M. Aliquotas de aproximadamente 3,5 ml desta solução foram transferidas para uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,000 cm, com uma cubeta de referência contendo solução de KCl 0,100 M.

## 2.4.3 Estudo Cinético

### 2.4.3.1 Método Espectrofotométrico

O método espectrofotométrico foi o método experimental utilizado para o estudo cinético da reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN em presença do substrato ponte.

Considerando que as soluções estudadas obedecem à lei de Beer-Lambert,<sup>(66)</sup> a absorvância de um reagente ou produto é proporcional a sua concentração. Portanto, selecionando uma região do espectro em que a

absorção corresponda a um só componente da mistura reacional, a reação pode ser acompanhada espectrofotometricamente medindo-se a absorbância a um determinado comprimento de onda em função do tempo.

Lei de Beer-Lambert

$$A = \log (I_0/I_t) = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot [B] \quad (30)$$

A = Absorbância

$I_0$  e  $I_t$  = intensidade de luz incidente e transmitida a um comprimento de onda  $\lambda$ .

$\varepsilon_{\lambda}$  = absorvidade molar a um comprimento de onda  $\lambda$

l = caminho ótico, em cm.

[B] = concentração molar da espécie B

É possível mostrar que a absorbância ótica pode ser usada diretamente para medir a constante de velocidade, sem se converter para concentrações. Considerando a reação:



omitindo os colchetes para denotar concentração, encontramos:

$$\text{ao tempo zero,} \quad A_0 = \varepsilon_B B_0 + \varepsilon_C C_0$$

$$\text{ao tempo t,} \quad A_t = \varepsilon_B B_t + \varepsilon_C C_t$$

$$\text{e no equilíbrio,} \quad A_e = \varepsilon_C C_e = \varepsilon_C (B_0 + C_0) = \varepsilon_C (B_t + C_t)$$

$$B_0 = \frac{(A_0 - A_e)}{\varepsilon_B - \varepsilon_C} \quad B_t = \frac{(A_t - A_e)}{\varepsilon_B - \varepsilon_C}$$

$$\ln \frac{B_0}{B_t} = \ln \frac{(A_0 - A_e)}{(A_t - A_e)} = kt \quad \text{ou} \quad (A_t - A_e) = (A_0 - A_e) e^{-kt} \quad (32)$$

$$\ln (A_t - A_e) = -kt + \ln (A_0 - A_e)$$

Usando logaritmos em base 10

$$\log(A_t - A_e) = \log(A_0 - A_e) - k t / 2,303$$

Um gráfico de  $\log(A_t - A_e)$  versus  $t$  é linear com coeficiente angular igual a  $-k/2,303$

Para sistemas onde as concentrações iniciais de reagentes ou leituras infinitas acuradas de uma propriedade física não são obtidas, faz-se uso do método de Guggenheim.<sup>(67)</sup> Este método é amplamente usado para reações com comportamento de primeira ordem. Medidas  $A_1, A_2, A_3, \dots$  de uma propriedade física (absorbância) são feitas a tempos  $t_1, t_2, t_3, \dots$ , e uma segunda série de medidas  $A'_1, A'_2, A'_3, \dots$  são feitas a tempos  $t_1 + \Delta, t_2 + \Delta, t_3 + \Delta$ , onde  $\Delta$  é um incremento constante. Para se obter dados acurados  $\Delta$  deverá ser no mínimo um ou preferivelmente dois ou três tempos de meia vida da reação.

subtraindo  $A_1$  e  $A'_1$  da Equação 32 obtemos:

$$(A_t - A_e) = (A_0 - A_e) e^{-kt}$$

$$(A_t - A_1) = (A_0 - A_e) e^{-kt} \quad (33)$$

$$(A_t - A'_1) = (A_0 - A_e) e^{-k(t_1 + \Delta)} \quad (34)$$

subtraindo a Equação 33 da 34 temos:

$$(A_1 - A'_1) = (A_0 - A_e) \cdot e^{-kt_1} \cdot (-e^{-k\Delta})$$

ou

$$\ln(A_1 - A'_1) = kt_1 + \ln[(A_0 - A_e) \cdot (1 - e^{-k\Delta})] = -kt_1 + \text{cte} \quad (35)$$

Usando logaritmo em base 10

$$\log(A_1 - A'_1) = -kt_1 / 2,303 + \text{cte}$$

Um gráfico de  $\log(A_1 - A'_1)$  versus  $t$  é linear com um coeficiente angular igual a  $-k/2,303$ .

Estudos de Martell e colaboradores<sup>(7,22,30)</sup> tem revelado que a reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDiEN, em presença de um substrato ponte coordenado, como oxalato ou fosfito, apresentam um comportamento cinético de primeira ordem.

Estudos prévios deste trabalho, também mostraram o mesmo comportamento cinético.

Considerando a Equação (31), p. 41

B = [Complexo]<sub>T</sub>, contribuição das três espécies, e C são os produtos da reação de degradação.

A equação diferencial de velocidade

$$-d[B]/dt = k[B]$$

$$-d[B]/[B] = kdt$$

após a integração fornece

$$\ln[B] = \ln[B_0] - kt$$

Os estudos de equilíbrio revelaram que com a variação do p[H] formam-se espécies diferentes no sistema reacional. Neste sistema três espécies foram detectadas. A espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, [LCo<sub>2</sub>XO<sub>2</sub>] a p[H] 6,60; a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -hidroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, [LCo<sub>2</sub>(OH)XO<sub>2</sub>] a p[H] 7,60 e a espécie dihidróxida [LCo<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>XO<sub>2</sub>] a p[H] 8,50.

Como num dado p[H] tem-se a contribuição das três espécies a equação de velocidade torna-se:

$$\frac{-d[\text{Complexo}]_T}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Complexo}]_T$$

onde

$$k_{\text{obs}}[\text{Complexo}]_T = k[\text{LCo}_2\text{XO}_2] + k'[\text{LCo}_2\text{OHXO}_2] + k''[\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2] \quad (36)$$

Foram calculadas três constantes de velocidade observadas, nas três faixas de p[H], no máximo de concentração de cada espécie. Assim tem-se um sistema de três equações e será resolvido pelo método de substituição.

### 2.4.3.2 Medidas Cinéticas

Todo o trabalho cinético foi executado com espectrofotômetro descrito no item 2.4.2, p. 39. Este aparelho está acoplado a um microcomputador HP Wectra 386/33N e uma impressora HP Deskjet 500 e contém um compartimento termostaticado para cubeta. A célula de reação semelhante a descrita no item 2.4.1, p. 36, termostaticada, e equipada com um eletrodo combinado (Corning), uma bureta Gilmont 2,000 ml de precisão, entrada e saída para oxigênio ou argônio, e com agitação suave através de uma pequena barra magnética. Esta célula constitui-se também de uma entrada e saída para a solução, através de uma bomba peristáltica que conduz a solução da reação à uma cubeta de quartzo de fluxo contínuo, com caminho ótico de 1,000 cm (Figura 7).

Amostras contendo 0,010 mmol de OBISDIEN, 0,0191 mmol de Co(II) e 0,010 mmol de substrato foram diluídas em 50 ml de água na célula. O valor de p[H] da solução experimental foi ajustado lentamente por adição de pequenos incrementos de KOH 2 M ou HCl 1 M. Inicialmente deixou-se reagir OBISDIEN, Co(II) e oxigênio durante duas horas a p[H] 7,5, neste valor de pH ocorre a formação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN<sup>(6)</sup> à temperatura constante de 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). Após esse período a temperatura foi elevada para 40, 50, 60, ou 70 °C, conforme requeria cada experimento. Aguardava-se até estabilizar a temperatura, e só então adicionava-se o substrato 1,2-diaminobenzeno. Ajustava-se o p[H] da solução, por pequenos incrementos de KOH 2 M. O oxigênio foi, então, substituído por argônio. A reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN foi acompanhada medindo-se a absorvância em função do tempo, num dado comprimento de onda. O comprimento de onda em que cada espécie apresenta absorvância máxima, depende do p[H] da solução. A reação estudada a p[H] 6,60 o  $\lambda$  máximo corresponde a 380 nm ; p[H] 7,60 o  $\lambda$  máximo equivale a 378 nm e a reação de degradação estudada a p[H] 8,50 o  $\lambda$  máximo é 362 nm.

### 2.4.3.2 Medidas Cinéticas

Todo o trabalho cinético foi executado com espectrofotômetro descrito no item 2.4.2, p. 39. Este aparelho está acoplado a um microcomputador HP Wectra 386/33N e uma impressora HP Deskjet 500 e contém um compartimento termostaticado para cubeta. A célula de reação semelhante a descrita no item 2.4.1, p. 36, termostaticada, e equipada com um eletrodo combinado (Corning), uma bureta Gilmont 2,000 ml de precisão, entrada e saída para oxigênio ou argônio, e com agitação suave através de uma pequena barra magnética. Esta célula constitui-se também de uma entrada e saída para a solução, através de uma bomba peristáltica que conduz a solução da reação à uma cubeta de quartzo de fluxo contínuo, com caminho ótico de 1,000 cm (Figura 7).

Amostras contendo 0,010 mmol de OBISDIEN, 0,0191 mmol de Co(II) e 0,010 mmol de substrato foram diluídas em 50 ml de água na célula. O valor de p[H] da solução experimental foi ajustado lentamente por adição de pequenos incrementos de KOH 2 M ou HCl 1 M. Inicialmente deixou-se reagir OBISDIEN, Co(II) e oxigênio durante duas horas a p[H] 7,5, neste valor de pH ocorre a formação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN<sup>(6)</sup> à temperatura constante de 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). Após esse período a temperatura foi elevada para 40, 50, 60, ou 70 °C, conforme requeria cada experimento. Aguardava-se até estabilizar a temperatura, e só então adicionava-se o substrato 1,2-diaminobenzeno. Ajustava-se o p[H] da solução, por pequenos incrementos de KOH 2 M. O oxigênio foi, então, substituído por argônio. A reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN foi acompanhada medindo-se a absorvância em função do tempo, num dado comprimento de onda. O comprimento de onda em que cada espécie apresenta absorvância máxima, depende do p[H] da solução. A reação estudada a p[H] 6,60 o  $\lambda$  máximo corresponde a 380 nm ; p[H] 7,60 o  $\lambda$  máximo equivale a 378 nm e a reação de degradação estudada a p[H] 8,50 o  $\lambda$  máximo é 362 nm.



## 2.5 Reação para Isolar o Produto de Oxidação do 1,2-Diaminobenzeno

Numa célula, semelhante à descrita no item 2.4.1 p. 36, foram dissolvidos 0.10 mmol de OBISDIEN e 0.20 mmol de Co(II) em 100 ml de H<sub>2</sub>O. O p[H] da solução foi ajustado lentamente, para evitar precipitação do metal, para 8,50 por adição de KOH 2 M, à temperatura constante de 25 °C, sob fluxo de oxigênio, durante duas horas, para formar o complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN. A temperatura foi elevada para 40 °C e 1,00 mmol de substrato, 1,2-diaminobenzeno, foi adicionado à reação, e o pH foi ajustado para 8,50 por adição de KOH 2 M. O fluxo de oxigênio foi mantido durante 24 horas, à temperatura de 40 °C, e a reação permaneceu por mais 24 horas. Observou-se a formação de um precipitado, após 48 horas a solução foi filtrada, o filtrado foi extraído com acetato de etila (Reagen) e cromatografado numa coluna com sílica gel 70-230 mesh 60 Å, para cromatografia em coluna (Aldrich), e essa coluna foi eluída com uma mistura de solvente clorofórmio-metanol (Reagen) na proporção de 19 : 1 respectivamente.

Na caracterização do produto isolado, foram utilizados um Espectrômetro de Massa SHIMADZU-CGMS-QP-2000-A e Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C Brucker AC 200F.

## CAPÍTULO 3 : Resultados e Discussão

### 3.1 Sistemas Secundários

As constantes de protonação das *orto*-diaminas aromáticas foram determinadas e comparadas com os valores da literatura na Tabela II.<sup>(64,65)</sup> Foram também determinadas as constantes de estabilidade das *orto*-diaminas aromáticas com o íon Co(II) (Tabela II).

Tabela II Constantes de protonação e formação de complexos de Co(II) com os substratos: 4-Cloro-1,2-diaminobenzeno (CIDB), 1,2-diaminobenzeno (DB), 4-metil-1,2-diaminobenzeno (MeDB), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (MeODB) e 4,5-dimetil-1,2-diamino-benzeno (DiMeDB) com o cobalto (II), à 25 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl), medidas sob atmosfera de argônio.

SUBSTRATOS	Log K		
	$\frac{[HDA]}{[DA].[H]}$		$\frac{[Co(II)DA]}{[Co(II)].[DA]}$
CIDB	4,07	(3,94)	9,90
DB	4,65	(4,63)	11,24
MeDB	4,88	(4,79)	13,28
MeODB	5,06	(5,10)	12,24
DiMeDB	5,11	-----	14,38

Os números entre parênteses são os valores das constantes de protonação relatados na literatura<sup>(64,65)</sup>, nas mesmas condições, temperatura e força iônica constantes.

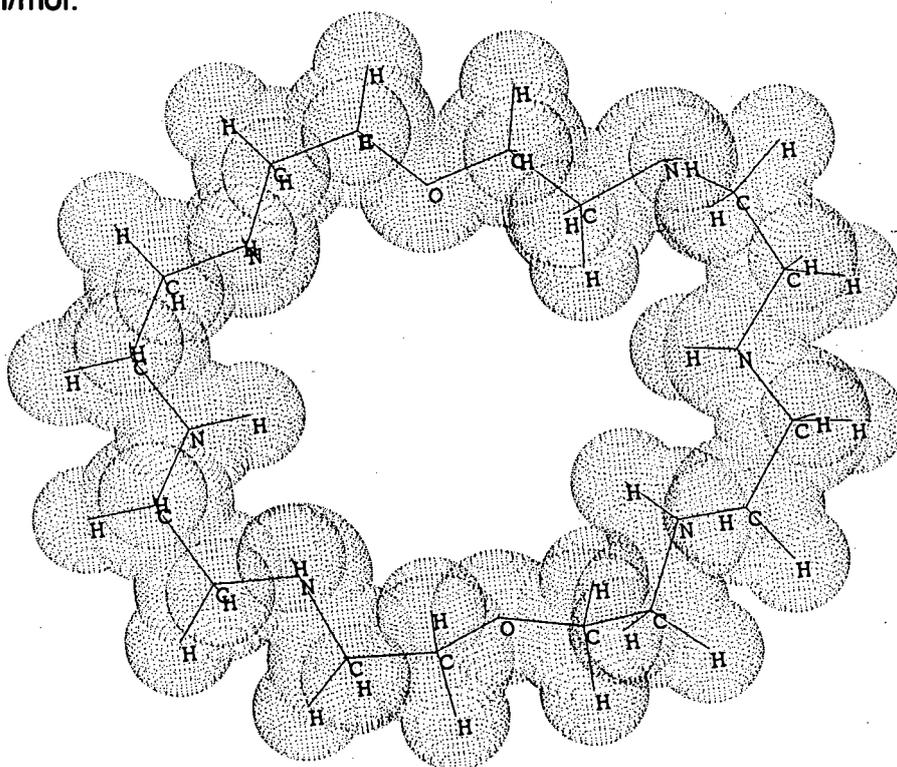
DB = *orto*-diaminas aromáticas.

Estes dados foram utilizados na determinação das constantes de estabilidade dos sistemas ternários OBISDIEN-Co(II)-orto-diamina aromática

### 3.2 Estrutura Proposta para o OBISDIEN.

Através de cálculos realizados, usando modelagem molecular<sup>(68)</sup> (MMX-Nemesis Oxford), chegou-se á uma possível estrutura molecular para o OBISDIEN completamente desprotonado, 10. A molécula apresenta uma cavidade com distâncias de 7,9 Å entre os átomos de oxigênio opostos na estrutura (eixo y) e de 7,5 Å entre os átomos de nitrogênio opostos (eixo x), o que indica que os íons brometo (raio iônico 1,96 Å) e Co(II) (raio iônico 0,72 Å) poderão facilmente se organizar dentro da cavidade.

A minimização de energia foi feita usando rotinas de cálculos matriciais até conseguir um gradiente de energia 0,001. Foram feitas várias minimizações até obter um valor final coerente. Redesenhando a molécula várias vezes de forma diferente, a estrutura mais estável apresentou uma energia mínima de 19,80 Kcal/mol.

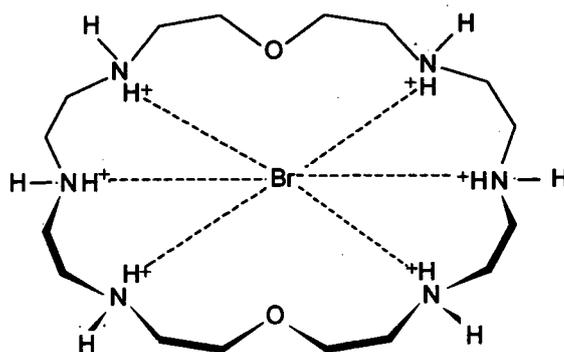


10 Estrutura proposta para OBISDIEN

### 3.2.1 Espécies Formadas no Sistema OBISDIEN.6HBr e OBISDIEN-Br-Co(II)

As curvas potenciométricas de equilíbrio, para os dois sistemas estão ilustradas nas Figuras 8 a 11. A primeira curva mostrada na Figura 8, revela que o OBISDIEN hexaprotonado torna-se dissociado em duas regiões tamponadas, uma próxima a  $p[H]$  3,5 e outra no intervalo de  $p[H]$  entre 7,5 à 10. A inflexão da curva no intervalo de  $p[H]$  4,5-7,0 indica que não ocorre a desprotonação nesta faixa de  $p[H]$  e que dois moles de base por mol de ligante foram consumidos, indicando que dois prótons foram neutralizados a valores de  $p[H]$  menores que 4,5. Os outros quatro prótons do macrocíclico são neutralizados a valores de  $p[H]$  acima de 7,0. As seis reações de desprotonação ocorrem na região de  $p[H]$  3 a 10, disponível para cálculos das constantes de protonação, a partir dos dados potenciométricos.<sup>(6,7)</sup> As constantes de protonação foram definidas pela Equação 12, p. 29 e estão relacionadas, na Tabela III.

As constantes de associação do íon brometo com as formas tri-, tetra-, penta- e hexaprotonada do OBISDIEN<sup>(62)</sup> foram definidas pelas Equações 13-16, p. 29 e 30 e estão relacionadas na Tabela III. Em 11 é sugerida a estrutura para a espécie do OBISDIEN hexaprotonado associado ao íon brometo ( $H_6LBr$ ). Nessa estrutura o íon brometo localiza-se na cavidade do macrocíclico OBISDIEN hexaprotonado, associado aos nitrogênios positivos por ligações de hidrogênio e por atrações eletrostáticas. Estas observações estão em concordância com a natureza das ligações sugeridas para outros ânions com formas protonadas de macrocíclicos e macrobíclicos.<sup>(7,10,21)</sup>



11  $H_6LBr$

**TABELA III** Log das constantes de protonação do OBISDIEN.6HBr em solução aquosa e constantes de associação do íon brometo com as formas tri-, tetra-, penta- e hexaprotonadas do macrocíclico à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

Quociente de Equilíbrio	log K		
	OBISDIEN	OBISDIEN <sup>a</sup>	OBISDIEN <sup>b</sup>
[HL]/[L][H]	9,63	9,65	9,62
[H <sub>2</sub> L]/[HL][H]	8,98	8,92	8,87
[H <sub>3</sub> L]/[H <sub>2</sub> L][H]	8,20	8,30	8,28
[H <sub>4</sub> L]/[H <sub>3</sub> L][H]	7,68	7,64	7,62
[H <sub>5</sub> L]/[H <sub>4</sub> L][H]	3,80	3,81	3,79
[H <sub>6</sub> L]/[H <sub>5</sub> L][H]	3,29	3,26	3,31
[H <sub>3</sub> LBr]/[H <sub>3</sub> L][Br]	1,40		
[H <sub>4</sub> LBr]/[H <sub>4</sub> L][Br]	1,67		
[H <sub>5</sub> LBr]/[H <sub>5</sub> L][Br]	1,80		
[H <sub>6</sub> LBr]/[H <sub>6</sub> L][Br]	1,97		

<sup>a</sup> Referência 6 e <sup>b</sup> Referência 7

O desvio padrão médio para o sistema estudado é  $\sigma\text{-fit} = 0.0028$ ,  $\sigma\text{-fit}$  é o desvio padrão computado a partir dos valores de p[H] calculados relativos àqueles observados experimentalmente. <sup>(53)</sup>

L é a forma de representar o ligante completamente desprotonado OBISDIEN e Br é o íon brometo.

As constantes de protonação e associação do OBISDIEN com o íon brometo foram consideradas nos sistemas ternários.

A segunda curva de titulação potenciométrica é referente ao OBISDIEN em presença do Co(II) (Figura 8), e encontra-se distintamente abaixo da curva do OBISDIEN isolado. Contudo, elas são coincidentes até a inflexão à  $a = 2$ . Este resultado indica que somente quando  $a > 2$  o íon cobalto(II) complexa com o ligante. A curva finaliza próximo a  $p[H] = 8,5$  porque a partir desse  $p[H]$  forma-se um precipitado de  $Co(OH)_2$ , tornando impossível a continuação do experimento. As constantes de equilíbrio calculadas a partir dos dados potenciométricos para formação dos complexos Co(II)-OBISDIEN mono e binuclear foram definidas pelas Equações 17-20, p. 30-31, e estão representadas na Tabela IV. As espécies binucleares resultantes da associação do íon brometo com o complexo Co(II)-OBISDIEN binuclear foram determinadas neste sistema,<sup>(62)</sup> e definidas pelas Equações 21-23, p. 31-32, e estão relacionadas na Tabela IV.

Todas as constantes de protonação e formação dos complexos mono e binuclear de Co(II)-OBISDIEN e as espécies binucleares resultantes da associação do íon brometo ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN foram consideradas nos sistemas ternários.

**Tabela IV** Log das constantes de estabilidade dos complexos mononuclear e binuclear de Co(II)-OBISDIEN.6HBr e as constantes de associação do íon brometo com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN, em solução aquosa à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

Quociente de Equilíbrio	Log K	
	Co(II)-OBISDIEN	Co(II)-OBISDIEN <sup>a</sup>
$[\text{CoL}]/[\text{Co}][\text{L}]$	9,74	9,73
$[\text{Co}_2\text{L}]/[\text{Co}][\text{CoL}]$	2,67	2,70
$[\text{Co HL}]/[\text{CoL}][\text{H}]$	7,57	7,58
$[\text{CoH}_2\text{L}]/[\text{CoHL}][\text{H}]$	6,02	5,97
$[\text{Co(OH)L}][\text{H}]/[\text{CoL}]$	-11,78	-11,80
$[\text{Co}_2\text{BrL}]/[\text{Co}_2\text{L}][\text{Br}]$	2,46	----
$[\text{Co}_2(\text{OH})\text{BrL}][\text{H}]/[\text{Co}_2\text{BrL}]$	-7,59	----
$[\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{BrL}][\text{H}]/[\text{Co}_2(\text{OH})\text{BrL}]$	-9,31	----

<sup>a</sup> Referência 6

A média do desvio padrão para todos os sistemas estudados é  $\sigma\text{-fit} = 0.0054$ ,  $\sigma\text{-fit}$  é o desvio padrão computado a partir dos valores de  $p[\text{H}]$  calculados relativos àqueles observados experimentalmente <sup>(53)</sup>

### 3.3 Sistemas Ternários, *orto*-Diaminas Aromáticas - Co(II) - OBISDIEN

As curvas potenciométricas de equilíbrio, para os sistemas ternários, estão ilustradas nas Figuras 8 a 11. Cada curva representa um experimento. A forma da curva dá uma informação qualitativa da estequiometria da solução, fornecendo sugestões para possíveis espécies presentes.

A terceira curva da Figura 8 mostra o perfil de  $p[H]$  onde o substrato está ausente, mas o oxigênio está presente. Nestas condições produz-se uma região tamponada que vai até próximo de  $a = 7$ , seguida por uma inflexão, isto sugere que duas desprotonações adicionais ocorrem nesta região da curva. A partir deste resultado, são sugeridas duas formas hidrolisadas para o complexo marrom de oxigênio.<sup>(6)</sup>

Na quarta curva, com legenda CIDB, o substrato 4-cloro-1,2-diaminobenzeno está presente. Em ausência de oxigênio, observamos uma inflexão  $a \cong 4$ , indicando que quatro moles de base por mol de ligante e substrato (dois prótons relativos ao ligante e dois prótons relativos ao substrato) foram consumidos. Ou seja, quatro prótons foram neutralizados a valores de  $p[H]$  abaixo de 6,2. Na região desta curva que se estende até  $a = 9$ , ocorre a neutralização dos prótons do OBISDIEN (seis), dois do substrato e provavelmente a desprotonação de uma molécula de solvente (água) que se encontra coordenada aos centros de cobalto(II).

As curvas de titulação potenciométrica referentes aos sistemas ternários dos substratos 1,2-diaminobenzeno (Figura 9), 4-metil-1,2-diaminobenzeno (Figura 10), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (Figura 11) e 4,5-dimetil-1,2-diaminobezeno (Figura 12) com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em ausência de oxigênio, apresentam comportamento semelhante a do sistema ternário contendo o substrato 4-cloro-1,2-diaminobenzeno (Figura 8).

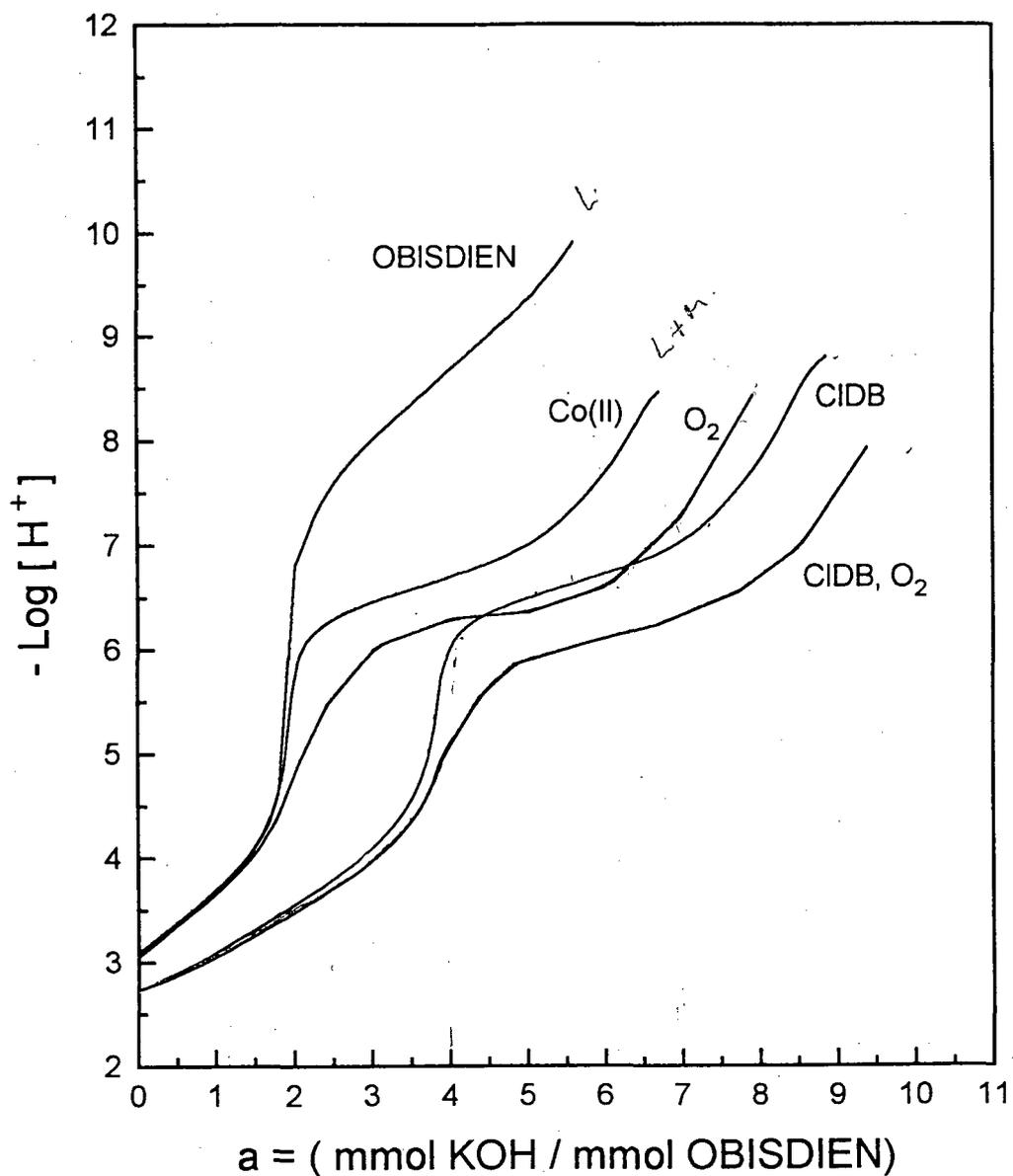


Figura 8 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4-cloro-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

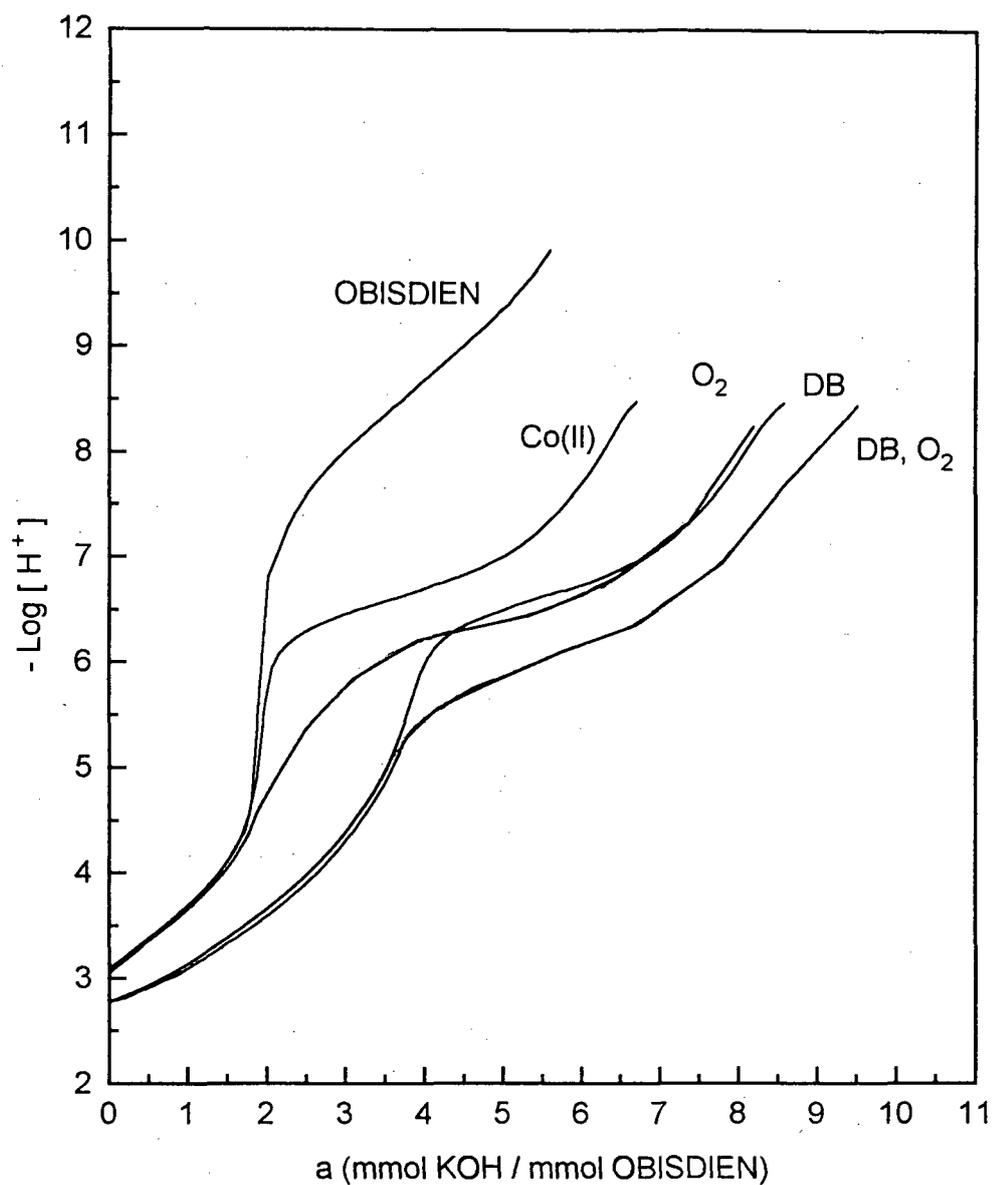


Figura 9 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

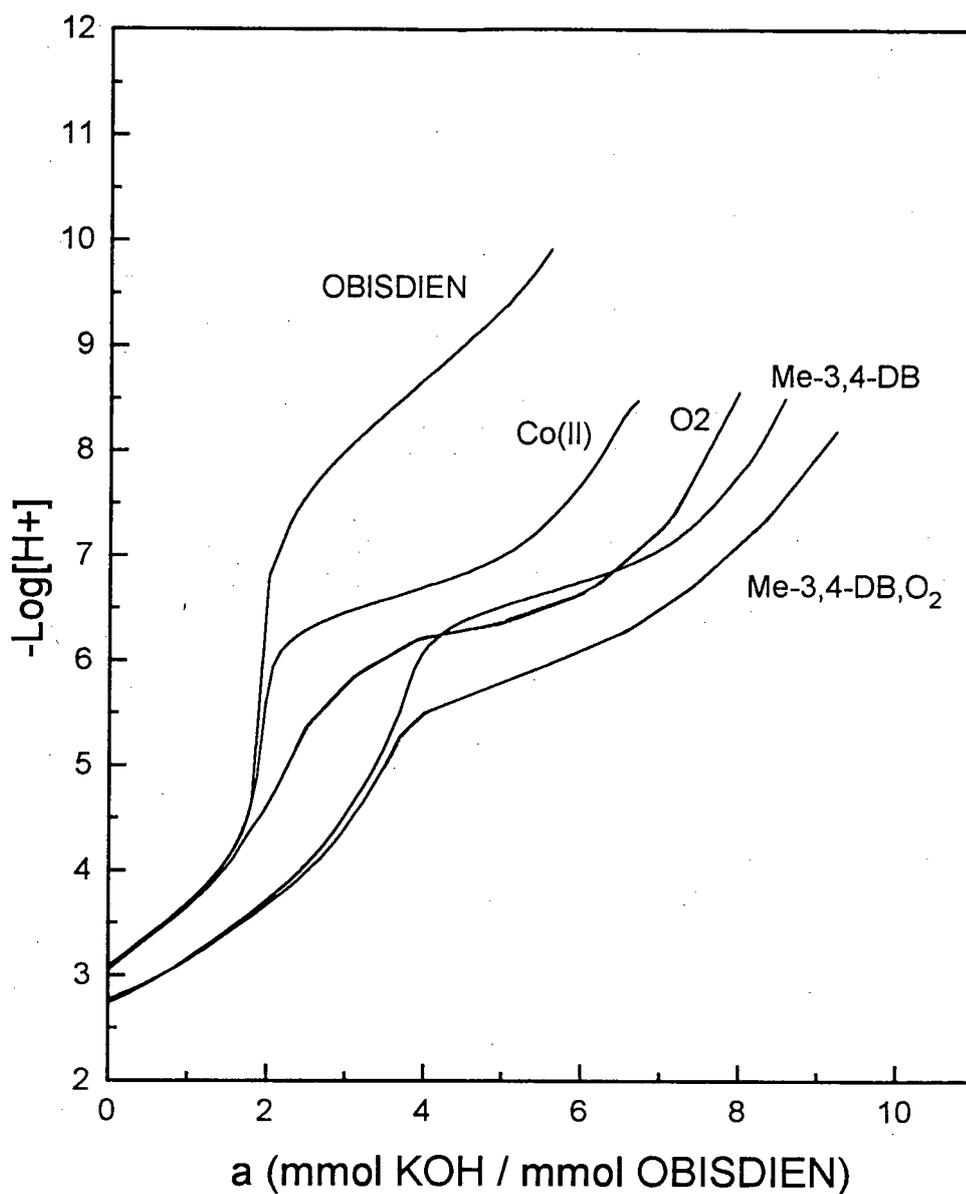


Figura 10 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4-metil-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).

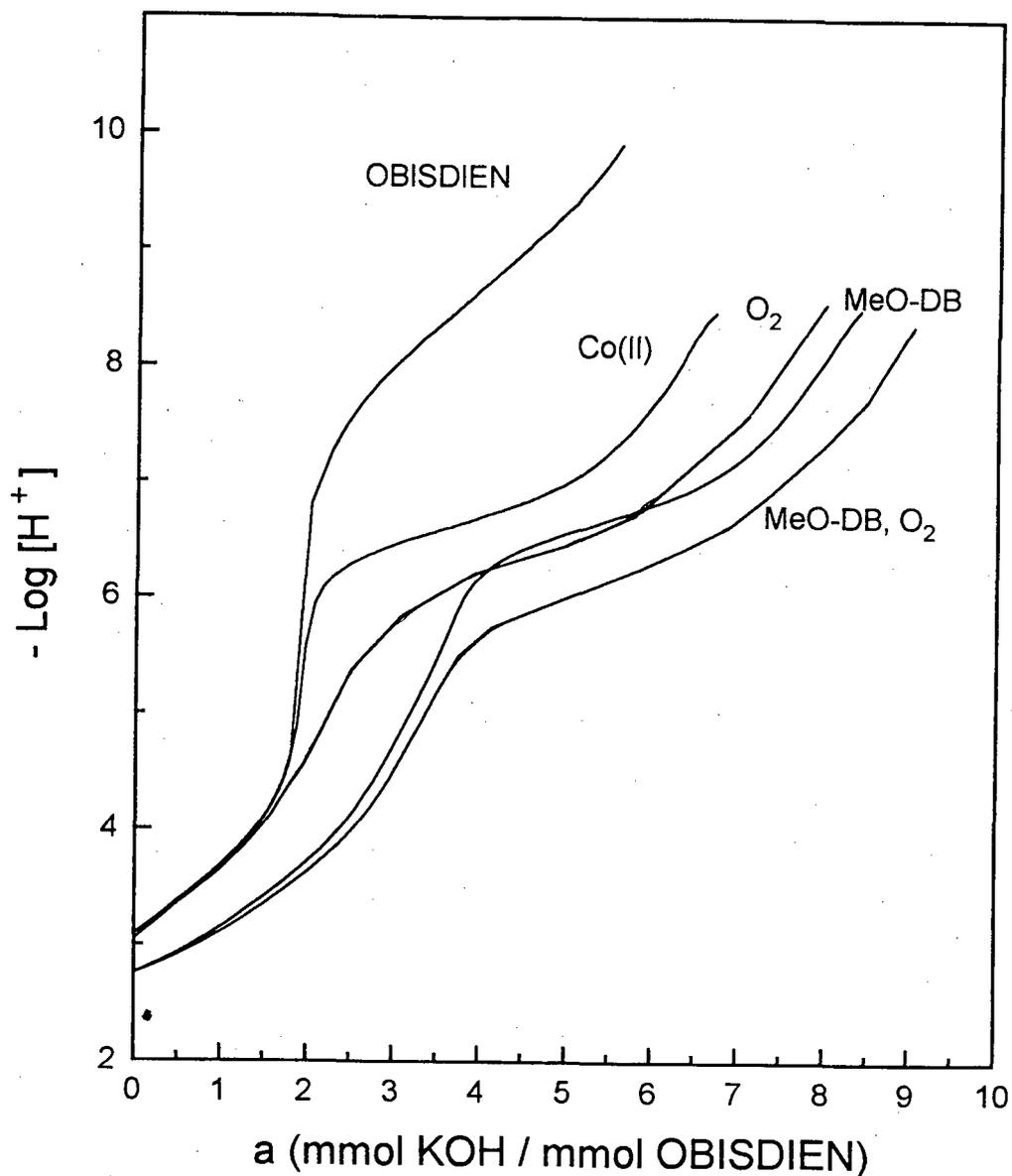


Figura 11 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

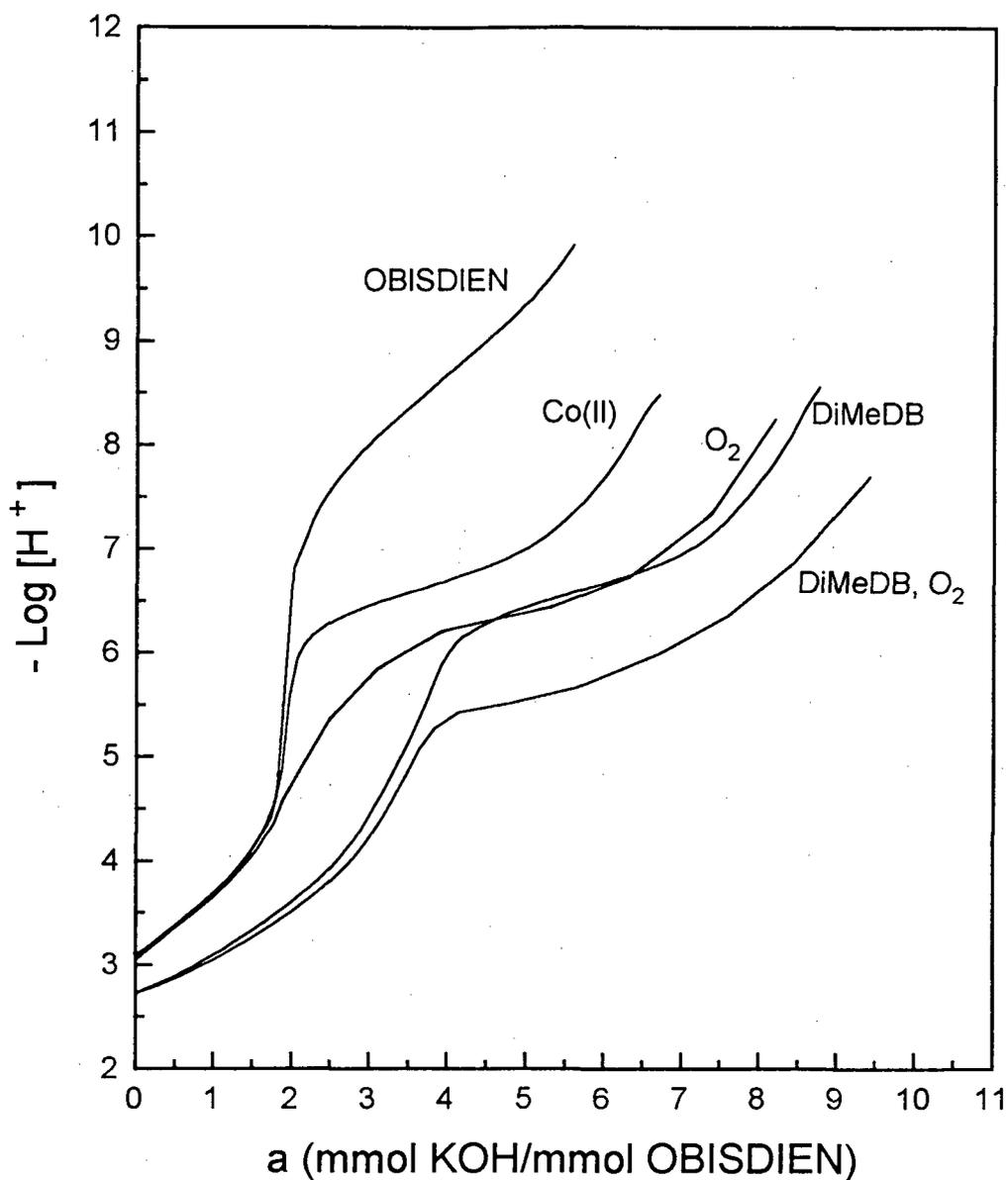


Figura 12 - Curvas de titulação potenciométrica de uma solução contendo 0,10 mmol de OBISDIEN; 0,10 mmol de OBISDIEN e 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  na proporção de 1 : 2, em ausência e em presença de oxigênio; 0,10 mmol de OBISDIEN, 0,20 mmol de  $\text{Co}^{2+}$  e 0,10 mmol de 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno na proporção de 1 : 2 : 1 em ausência e em presença de oxigênio; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).

As constantes de associação das *orto*-diaminas aromáticas com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN são apresentadas na Tabela V. Elas são definidas pelas Equações 24-26 p. 32-33. Nos cálculos dessas constantes de formação, foram considerados todos os outros equilíbrios de protonação e coordenação de todas as espécies presentes, e também as espécies hidrolisadas do cobalto.

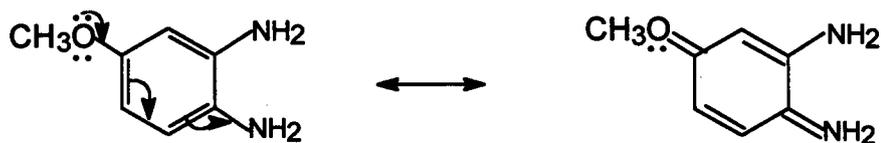
**Tabela V** - Logaritmos das constantes de estabilidade do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN com os substratos pontes, 4-Cloro-1,2-diaminobenzeno (CIDB), 1,2-diaminobenzeno (DB), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (MeODB), 4-metil-1,2-diaminobenzeno (MeDB), e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno (DiMeDB), à 25.0 °C e  $\mu = 0.100$  M (KCl), medidas sob atmosfera de argônio.

X Substratos Pontes	log K		
	$\frac{[LCo_2X^{4+}]}{[LCo_2][X]}$	$\frac{[LCo_2(OH)X^{3+}][H^+]}{[LCo_2X^{4+}]}$	$\frac{[LCo_2(OH)_2X^{2+}][H^+]}{[LCo_2(OH)X^{3+}]}$
CIDB	11,72	-7,45	-9,00
DB	12,88	-8,23	-8,89
MeODB	13,72	-7,66	-8,88
MeDB	14,80	-7,23	-8,58
DiMeDB	16,39	-7,36	-8,66

A média do desvio padrão para todos os sistemas estudados é  $\sigma\text{-fit} = 0.0088$ .  $\sigma\text{-fit}$  é o desvio padrão computado a partir dos valores de p[H] calculados relativos àqueles observados experimentalmente. <sup>(53)</sup>

L é a forma de representar o ligante completamente desprotonado de OBISDIEN,  $Co^{2+}$  é o íon hexaáquo-Co(II) livre e X é a *orto*-diamina aromática.

Segundo os resultados (Tabela V), observa-se uma variação na constante de associação do substrato com o complexo receptor binuclear de Co(II)-OBISDIEN com a mudança dos grupos substituintes no anel aromático da diamina. A constante de associação da 4-metil-1,2-diaminobenzeno ao complexo binuclear é duas unidades logarítmicas superior comparada com a do 1,2-diaminobenzeno. Esse aumento na constante de associação é atribuído ao efeito indutivo  $+I$  exercido pelo grupo metil no anel aromático, e, conseqüentemente, na força da ligação  $\sigma$  entre os nitrogênios amino no anel aromático e o metal. A introdução de grupos substituintes na posição 4 em *orto*-diaminas aromáticas conduz a mudanças notáveis no valor da constante de associação ao complexo binuclear, Co(II)-OBISDIEN, mudanças que revelam dois efeitos (indutivo e mesomérico).<sup>(65)</sup> O substrato 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno apresenta dois grupos metilas. Neste caso, o efeito indutivo é mais pronunciado, fortalecendo a ligação através do orbital  $\sigma$  que é formado por elétrons do substrato. Enquanto que a constante de associação do substrato 4-cloro-1,2-diaminobenzeno ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN é uma unidade logarítmica inferior comparada á do substrato 1,2-diaminobenzeno. A presença do cloro na *orto*-diamina aromática exerce um efeito retirador de elétrons, efeito indutivo  $-I$ , refletindo na diminuição da constante de associação desse substrato com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN. A constante de associação do substrato 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno com o complexo binuclear é uma unidade logarítmica superior, comparada á do 1,2-diaminobenzeno. Esse aumento é atribuído ao efeito ressonante  $+M$  do grupo metóxi ligado ao anel aromático, como em 12.



12 Estruturas ressonantes mostrando a deslocalização de elétrons.

O diagrama de distribuição das espécies do sistema 4-cloro-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN (Figura 13) mostra que o complexo binuclear  $\mu$ -4-cloro-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN, 13, (Esquema V), atinge um máximo de formação de 46,9 % a p[H] 7,1. Esta concentração decresce a valores de p[H] mais elevados, enquanto a proporção da espécie  $\mu$ -hidróxido, 14, (Esquema V) aumenta até atingir um máximo de formação de 70,4 % a p[H] 8,3. A espécie dihidróxido, 15, (Esquema V) está 99,8 % formada a p[H] 11,9.

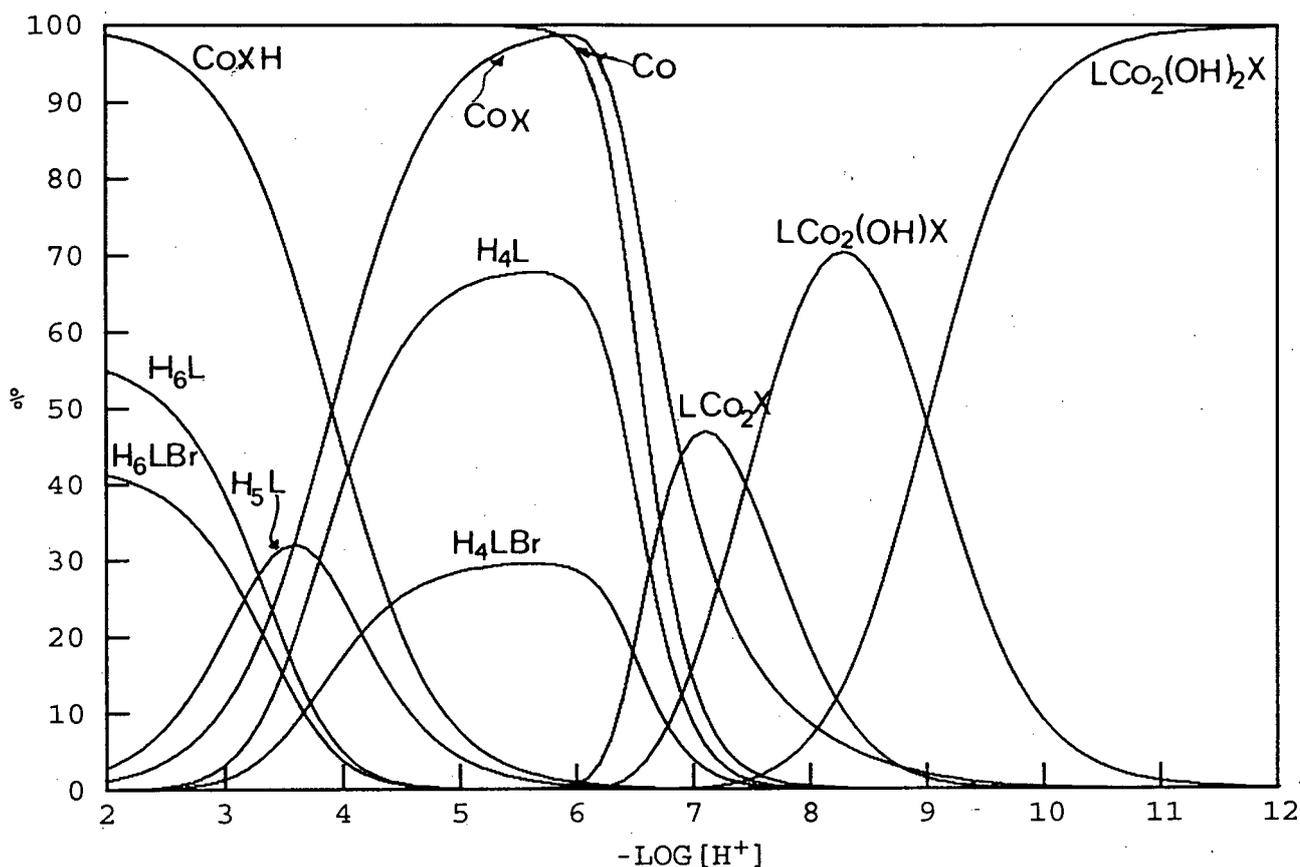
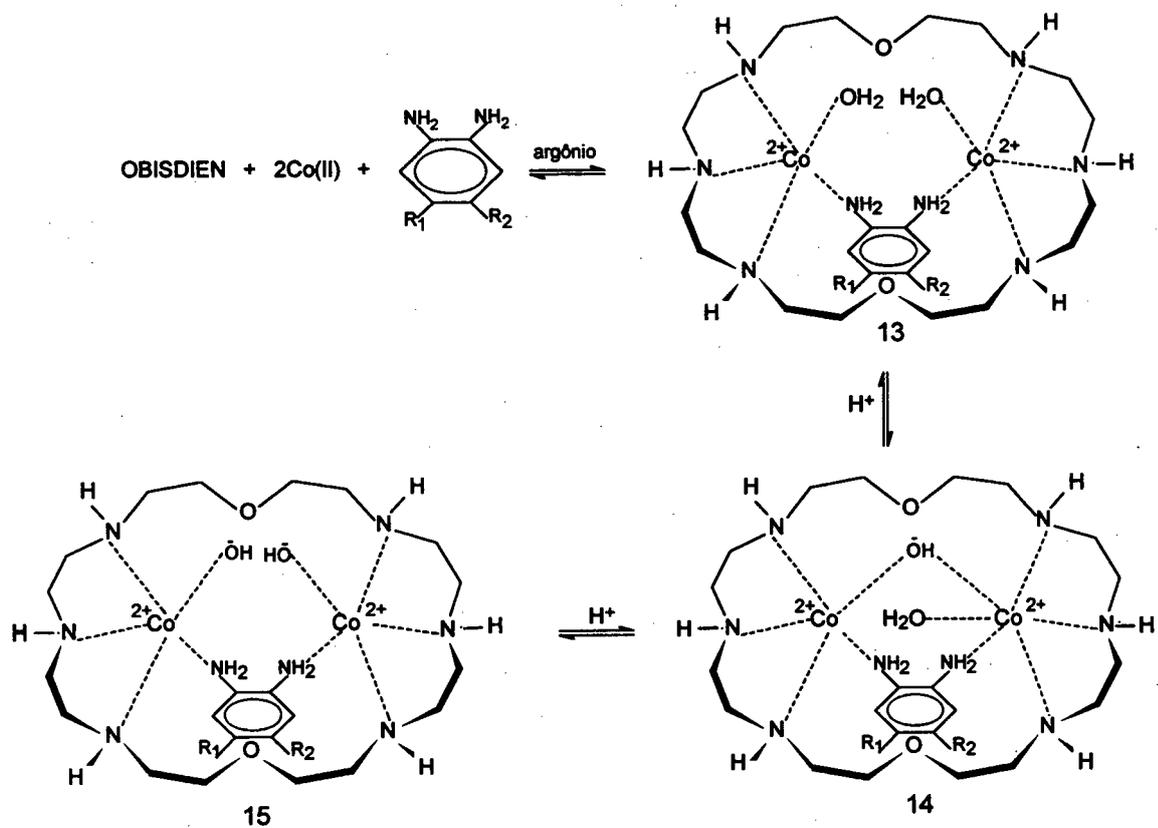


Figura 13 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-Cl-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4-Cl-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II),  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado,  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ .

## Esquema V



$R_1 = -\text{Cl}, -\text{H}, -\text{CH}_3, -\text{OCH}_3 \text{ e } -\text{CH}_3$

$R_2 = -\text{H}, -\text{H}, -\text{H}, -\text{H}, \text{ e } -\text{CH}_3$

As curvas de distribuição das espécies (Figura 14) para o sistema 1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN mostram a formação de três espécies. O complexo binuclear  $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN, **13**, (Esquema V, p. 61), atinge um máximo de formação de 63,1 % a p[H] 7,4. Esta concentração decresce a valores de p[H] mais elevados, enquanto a proporção da espécie  $\mu$ -hidróxido, **14**, (Esquema V, p. 61) aumenta até atingir um máximo de formação de 46,9 % a p[H] 8,6. A espécie dihidróxido, **15**, (Esquema V, p 61) está 99,8 % formada a p[H] 11,9.

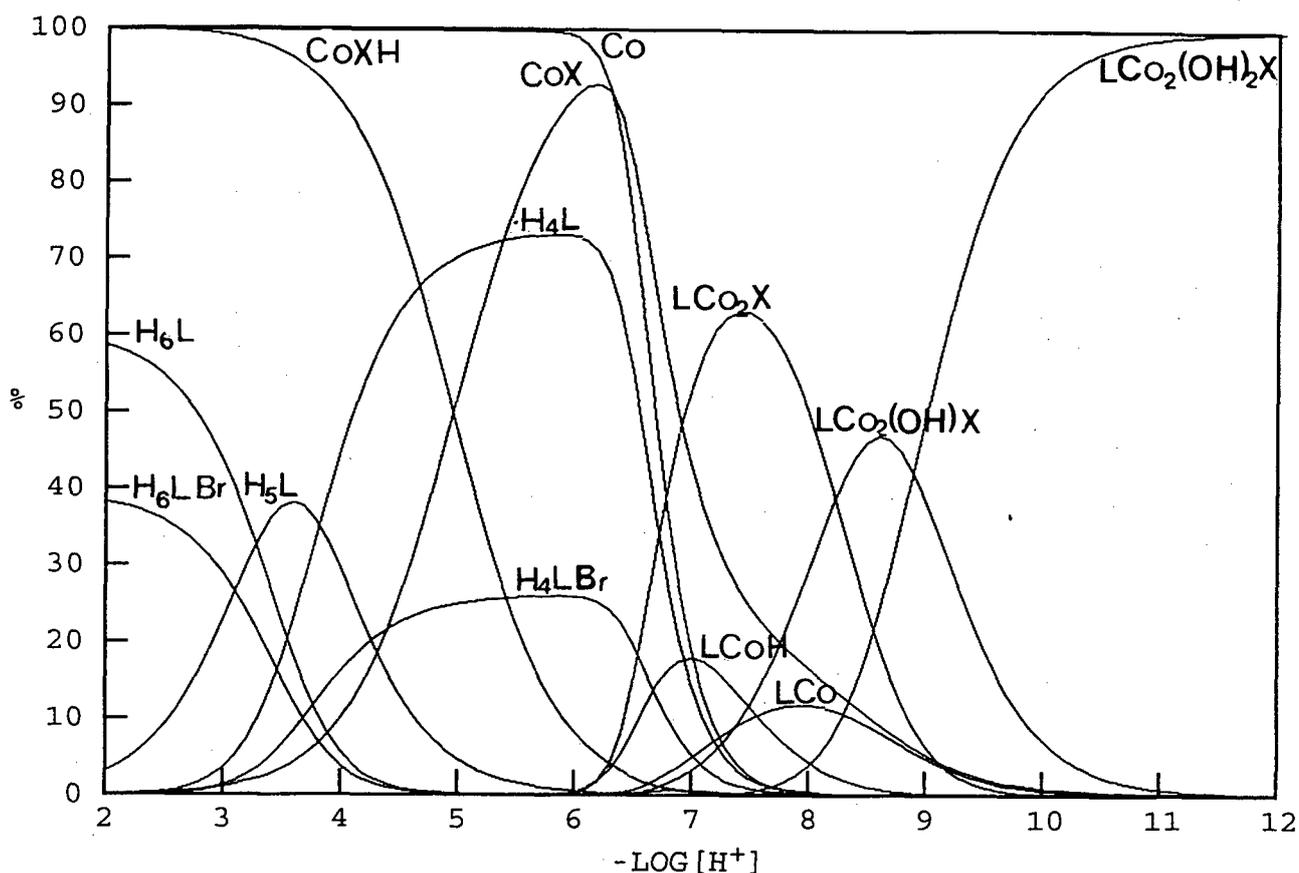


Figura 14 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$ , é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado,  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ .

A Figura 15 mostra o diagrama de distribuição das espécies do sistema 4-metil-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN. O complexo binuclear  $\mu$ -4-metil-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN, 13, (Esquema V, p. 61), atinge um máximo de formação de 40,2 % a p[H] 7,0. Esta concentração decresce a valores de p[H] mais elevados, enquanto a proporção da espécie  $\mu$ -hidróxido, 14, (Esquema V, p. 61) aumenta até atingir um máximo de formação de 66,7 % a p[H] 8,0. A espécie dihidróxido, 15, (Esquema V, p. 61) está 99,8 % formada a p[H] 11,8.

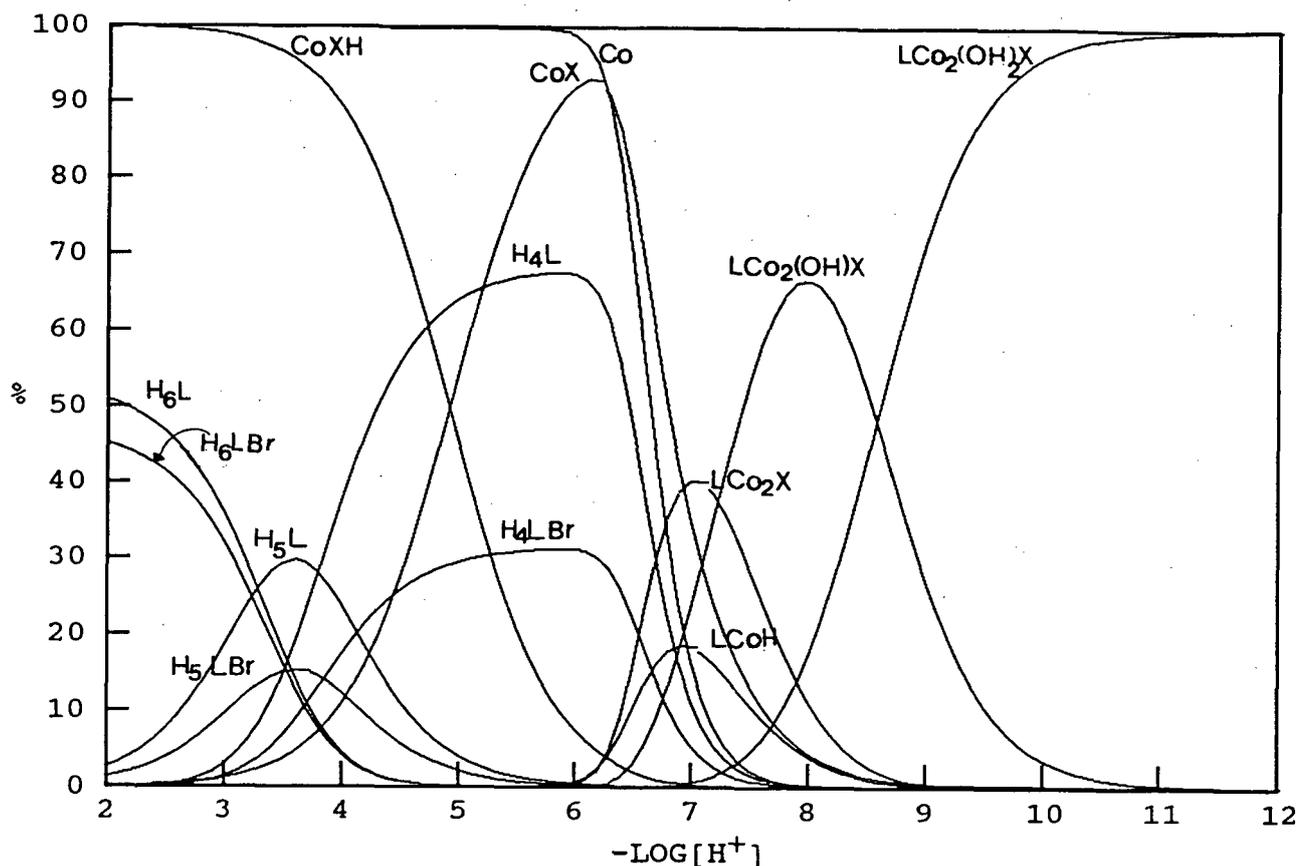


Figura 15 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato metil-3,4-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com o substrato coordenado,  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ .

O diagrama de distribuição das espécies do sistema 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN (Figura 16) mostra que o complexo binuclear  $\mu$ -4-metóxi-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN, 13, (Esquema V, p. 61), atinge um máximo de formação de 45,6 % a p[H] 7,3. Esta concentração decresce a valores de p[H] mais elevados, enquanto a proporção da espécie  $\mu$ -hidróxido, 14, (Esquema V, p. 61) aumenta até atingir um máximo de formação de 61,0 % a p[H] 8,3. A espécie dihidróxido, 15, (Esquema V, p. 61) está 99,8 % formada a p[H] 11,7.

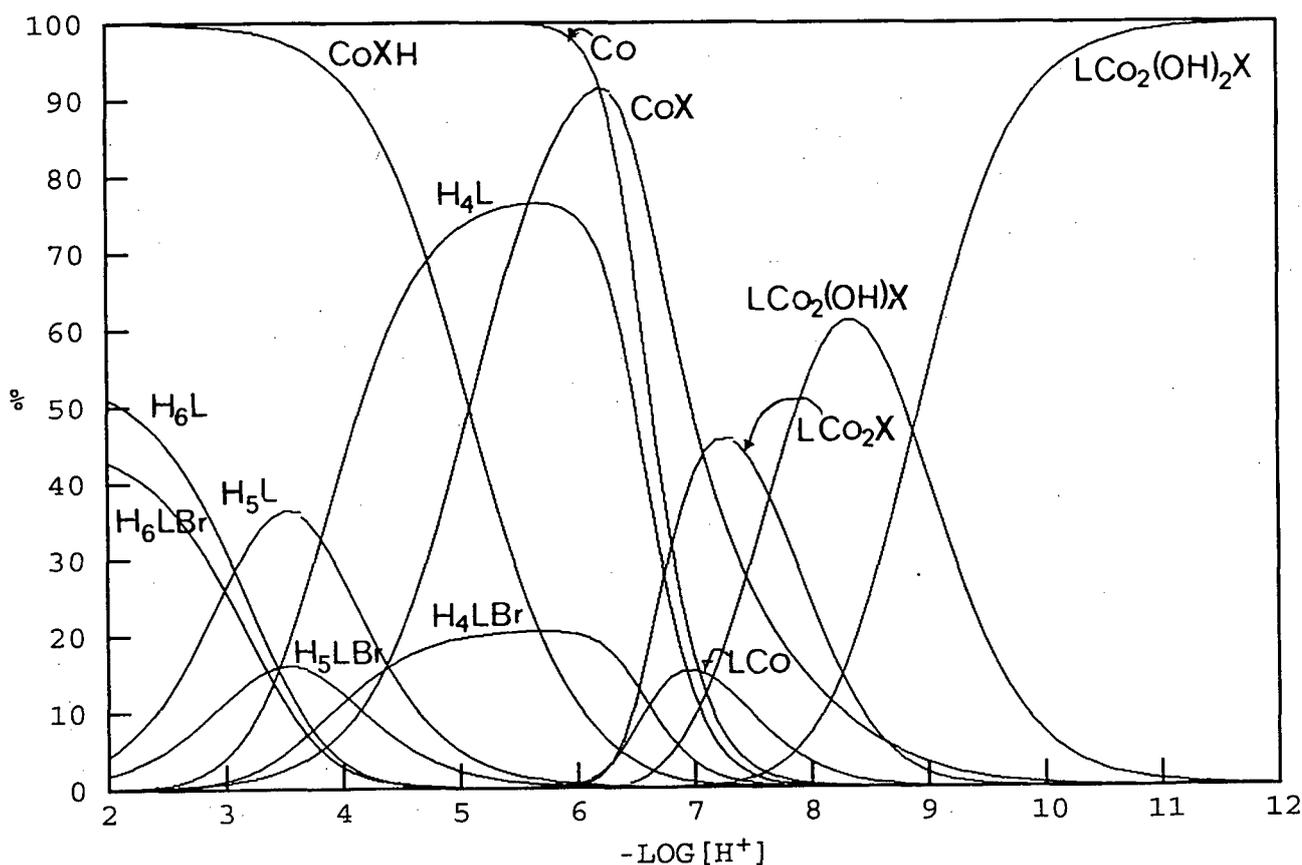


Figura 16 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o ligante OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com substrato coordenado,  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ .

As espécies presentes no sistema 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN aparecem na Figura 17. O complexo binuclear  $\mu$ -4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN, 13, (Esquema V, p. 61), atinge um máximo de formação de 54,9 % a p[H] 7,0. A concentração desta espécie decresce a valores de p[H] mais elevados, enquanto a proporção da espécie  $\mu$ -hidróxido, 14, (Esquema V, p. 61) aumenta até atingir um máximo de formação de 72,4 % a p[H] 8,1. A espécie dihidróxido, 15, (Esquema V, p. 61) está 99,7 % formada a p[H] 11,7.

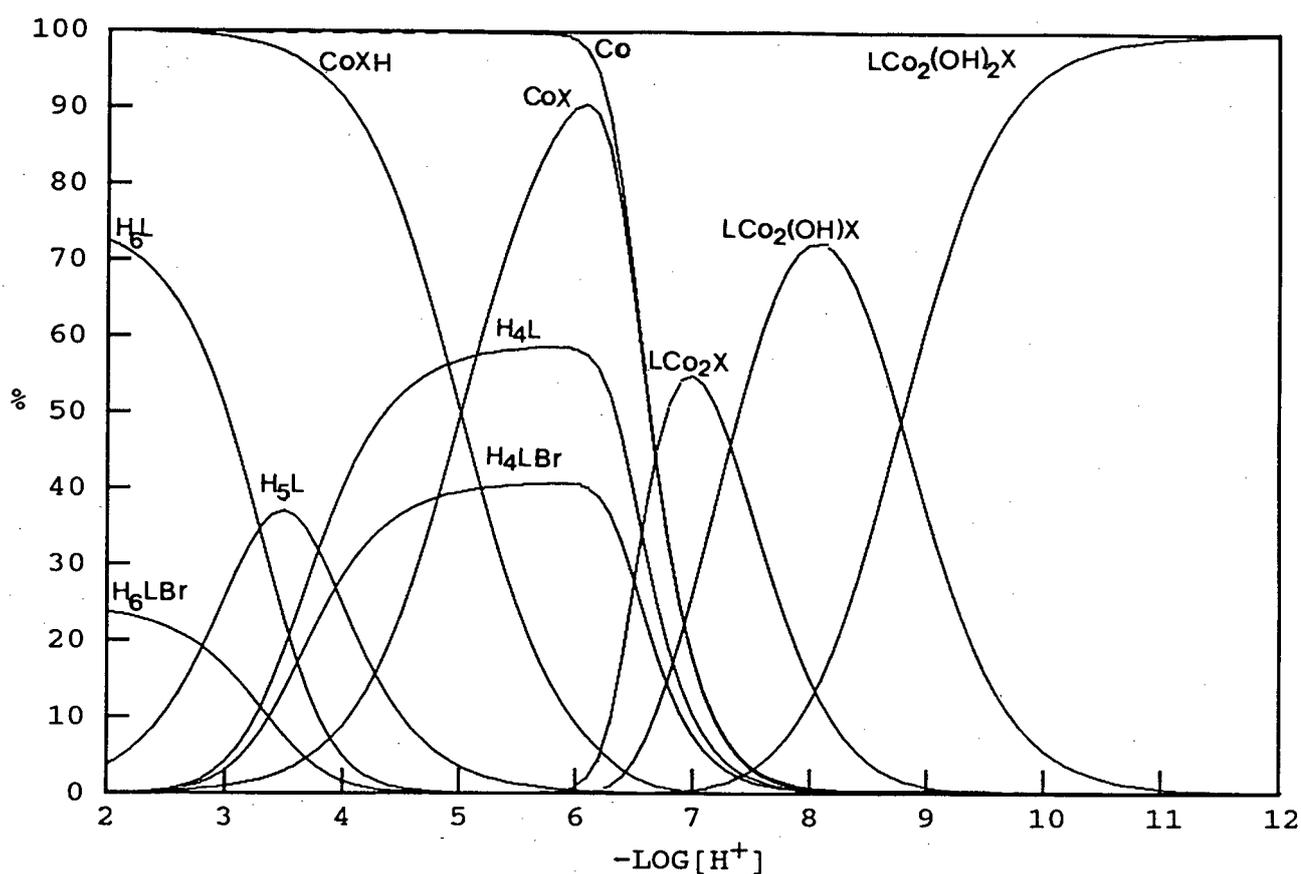


Figura 17 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M sob atmosfera de argônio. L é o OBISDIEN; Br é o íon brometo; X é o substrato 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno; Co é o íon aquoso cobalto(II);  $\text{LCo}_2\text{X}$  é a espécie binuclear de Co(II)-OBISDIEN com substrato coordenado,  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{X}$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{X}$  são as formas hidróxidas do complexo  $\text{LCo}_2\text{X}$ .

### 3.4 Complexos de Oxigênio

As curvas de equilíbrio potenciométrico para os sistemas ternários, em presença de oxigênio, estão representadas nas Figuras 8-12 p. 53-57. A quinta curva é referente ao sistema contendo o substrato 4-cloro-1,2-diaminobenzeno com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN, em presença de oxigênio, com legenda, CIDB, O<sub>2</sub>. Esta curva encontra-se inferior a curva indicada com legenda CIDB, em  $a \cong 4,0$ , e  $p[H] = 5,5$ . Este abaixamento da curva deve-se à formação de complexos de oxigênio. Esta curva se estende até  $a = 9$ , indicando que nove prótons foram neutralizados a valores de  $p[H]$  abaixo de 8,0. Seis prótons referentes ao macrocíclico, dois relativos ao substrato e, um próton relativo a desprotonação de uma molécula de água coordenada ao centro de cobalto. Como as constantes de equilíbrio para formação dos complexos de oxigênio Co-OBISDIEN são conhecidas,<sup>(6)</sup> as constantes de equilíbrio total  $\beta$  podem ser calculadas envolvendo a combinação das *orto*-diamina aromáticas ao complexo binuclear de oxigênio.

As curvas de titulação potenciométrica dos sistemas ternários em presença dos substratos: 1,2-diaminobenzeno (Figura 9, p 54), metil-1,2-diaminobenzeno (Figura 10, p. 55), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (Figura 11, p. 56) e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno (Figura 12, p. 57) com o complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em presença de oxigênio, apresentam características semelhantes à descrita para o 4-cloro-1,2-diaminobenzeno.

As constantes de estabilidade para as espécies detectadas nesses sistemas foram determinadas a partir dos dados potenciométricos (Figuras 8-12, p. 53-57) e, definidas pelas Equações 27 e 28, p. 33, e são relacionadas na Tabela VI.

**Tabela VI.** Logaritmos das constantes de equilíbrio para formação dos complexos de OBISDIEN-Co(II)-dioxigênio e os substratos, ligantes pontes, 4-Cloro-1,2-diamino-benzeno (CIDB), 1,2-diaminobenzeno (DB), 4-metil-1,2-diaminobenzeno (MeDB), 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno (MeODB), e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno (DiMeDB) à 25.0 °C e  $\mu = 0.100$  M (KCl).

X Substratos Pontes	log K		
	$\frac{[LCo_2O_2X^{4+}]}{[LCo_2X^{4+}]PO_2}$	$\frac{[LCo_2O_2(OH)_2X^{2+}][H^+]^2}{[LCo_2O_2X^{4+}]}$	$\frac{[HX]}{[X][H^+]}$
CIDB	2,42	-12,95	4,07
DB	2,88	-7,73	4,65
MeDB	3,49	-14,12	4,88
MeODB	3,51	-15,55	5,06
DiMeDB	3,71	-13,85	5,11

O diagrama de distribuição das espécies para o sistema contendo o substrato 4-cloro-1,2-diaminobenzeno em presença de oxigênio está representado na Figura 18. Somente duas espécies com o oxigênio coordenado foram detectadas, a espécie dihidróxido que predomina acima de  $p[H]$  7,5 e a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-cloro-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, 9 (p. 23), atinge um máximo de formação de 47,4 % a  $p[H]$  6,3.

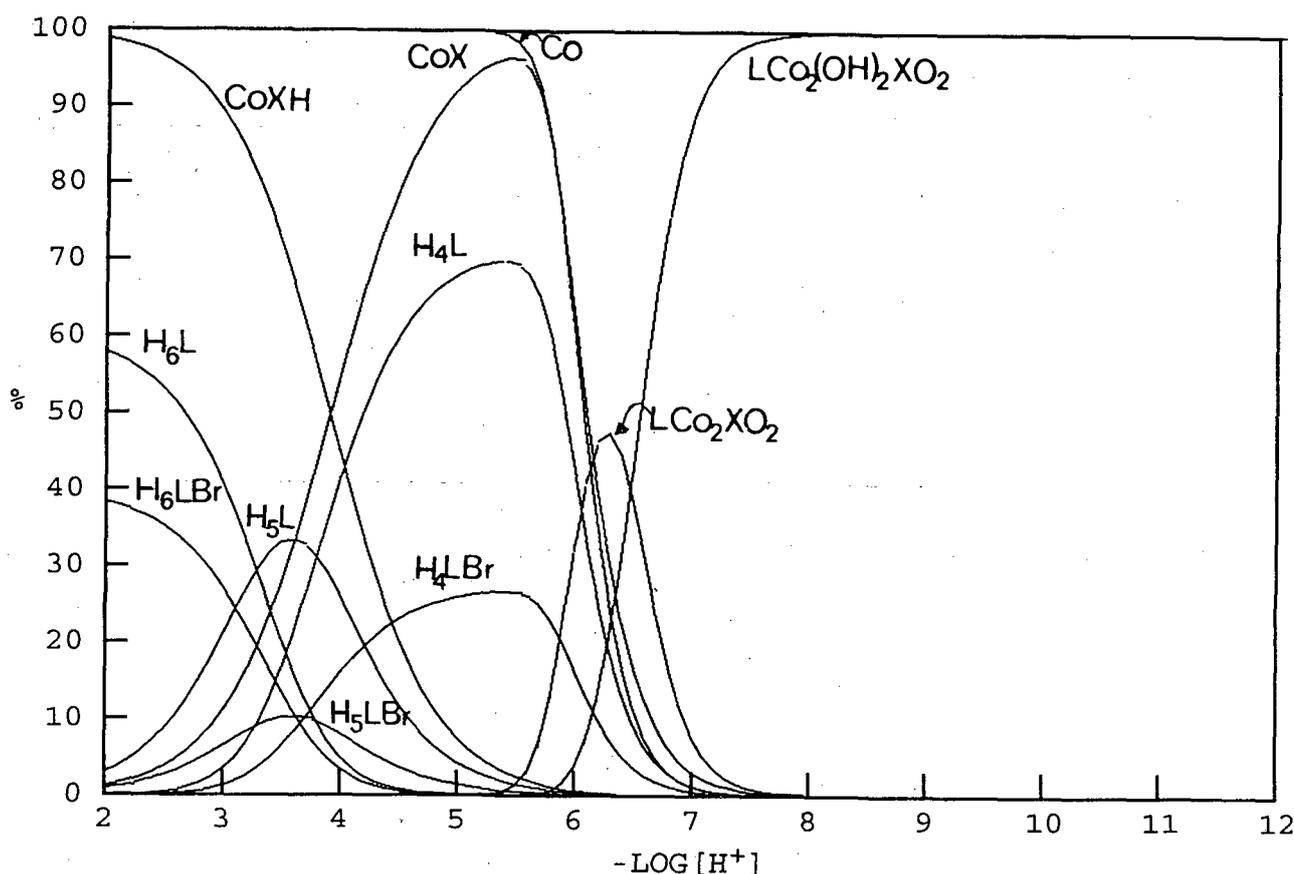
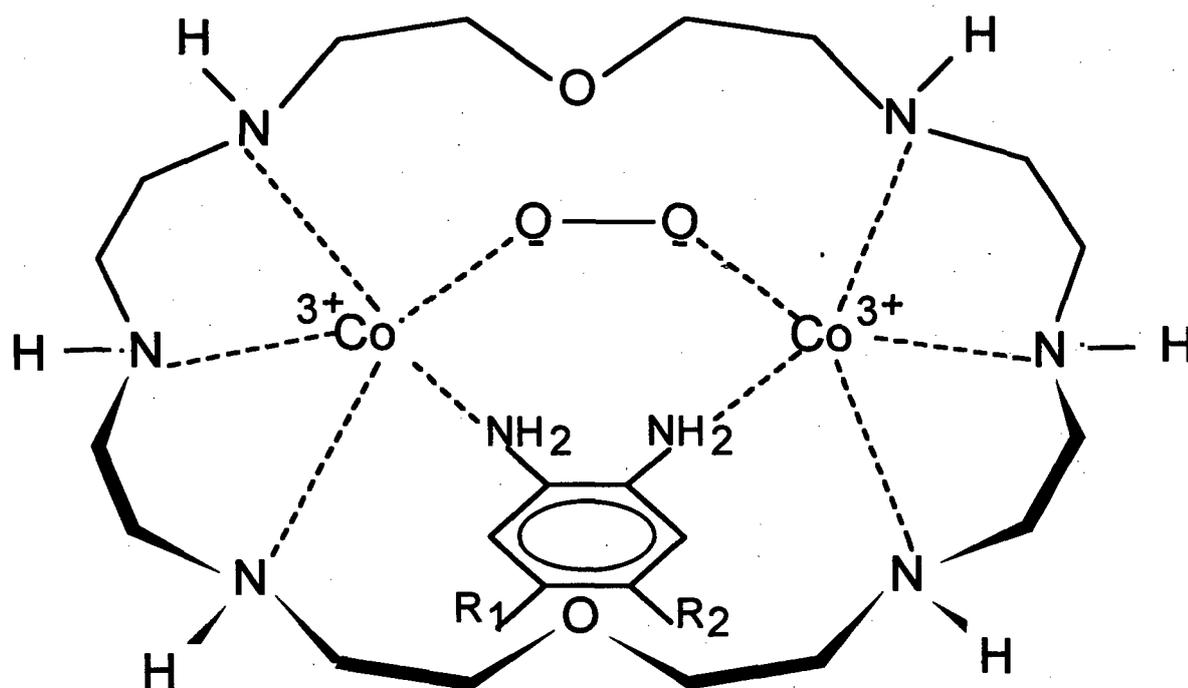


Figura 18 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $p[H]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $Co^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-cloro-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $LCo_2XO_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-cloro-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $LCo_2(OH)_2XO_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $LCo_2XO_2$ .



R1 = -Cl, -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub> e -CH<sub>3</sub>

R2 = -H, -H, -H, -H e -CH<sub>3</sub>

9  $\mu$ -*orto*-diamina aromática- $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN

A distribuição das espécies para o sistema contendo o substrato 1,2-diaminobenzeno em presença de oxigênio está representada na Figura 19. Neste sistema três espécies foram detectadas: a espécie dihidróxido que predomina acima de  $p[H]$  8,5, a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, 9, p. 23, atinge um máximo de formação de 76,7 % a  $p[H]$  6,6 e a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -hidróxido- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN que atinge um máximo de formação de 40,9 % a  $p[H]$  7,6.

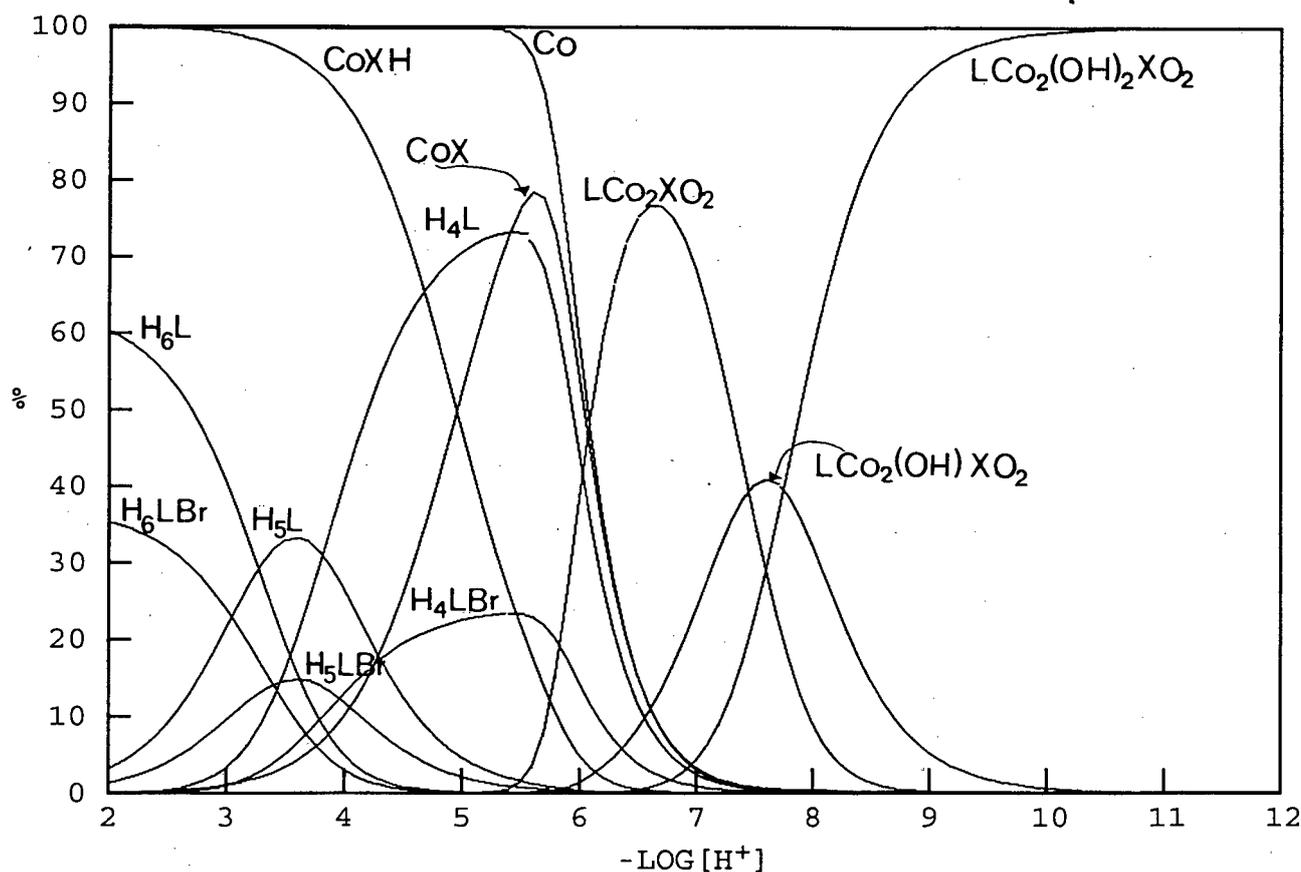


Figura 19 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $p[H]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $Co^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $LCo_2XO_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $LCo_2(OH)XO_2$  e  $LCo_2(OH)_2XO_2$  são as formas hidróxidas da espécie  $LCo_2XO_2$ .

A distribuição das espécies presentes no sistema contendo o substrato 4-metil-1,2-diaminobenzeno, em presença de oxigênio está representada na Figura 20. As duas espécies detectadas são: dihidróxido que predomina acima de  $p[H]$  8,00 e a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-metil-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, 9, p. 23, que atinge um máximo de formação de 82,3 % a  $p[H]$  6,5.

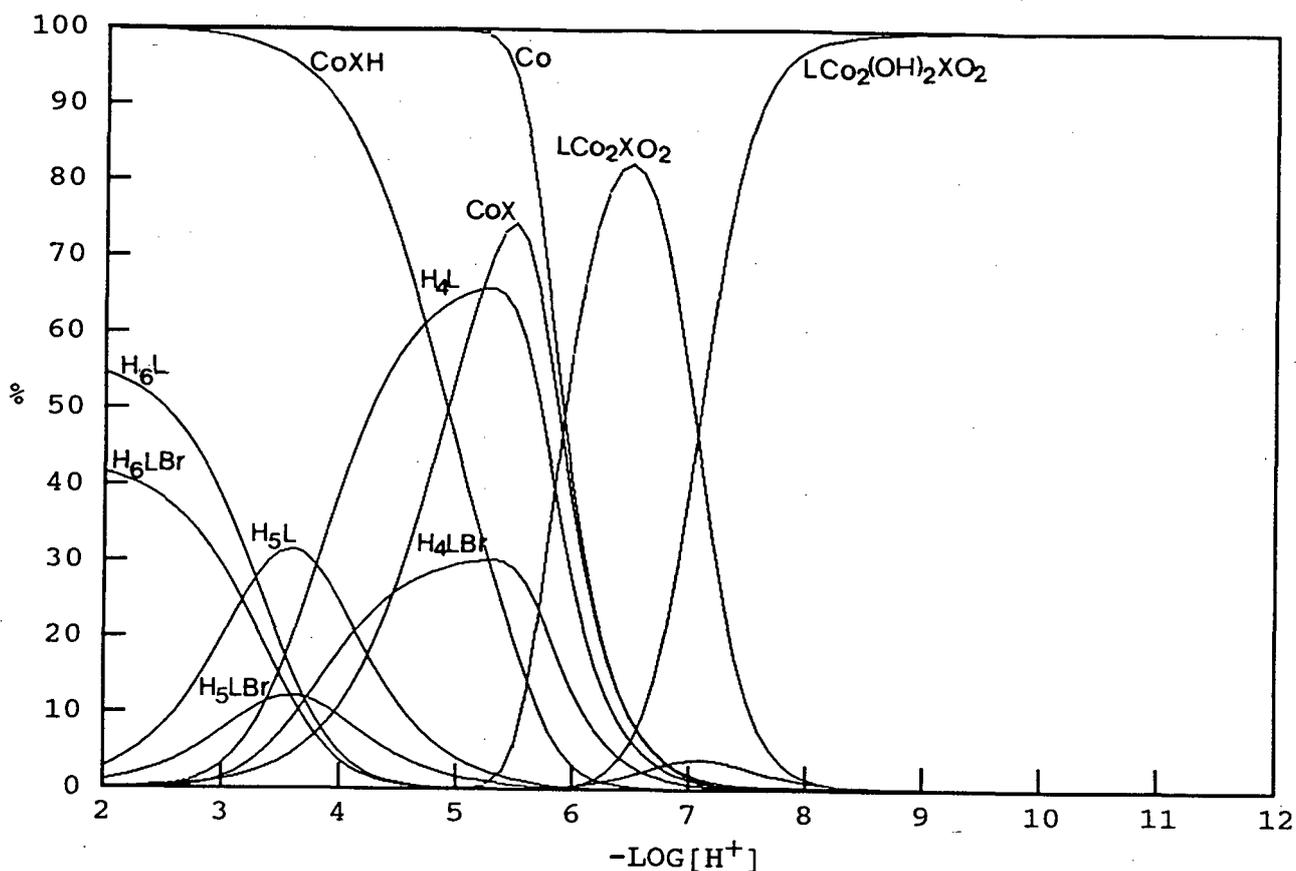


Figura 20 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $p[H]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $Co^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $LCo_2XO_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-metil-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $LCo_2(OH)_2XO_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $LCo_2XO_2$ .

O diagrama de distribuição das espécies para o sistema contendo o substrato 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno, em presença de oxigênio, está representada na Figura 21. Neste sistema, duas espécies também foram detectadas: a espécie dihidróxido que predomina acima de p[H] 8,5 e a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-metóxi-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, 9, p. 23, que atinge um máximo de formação de 93,1 % a p[H] 6,9.

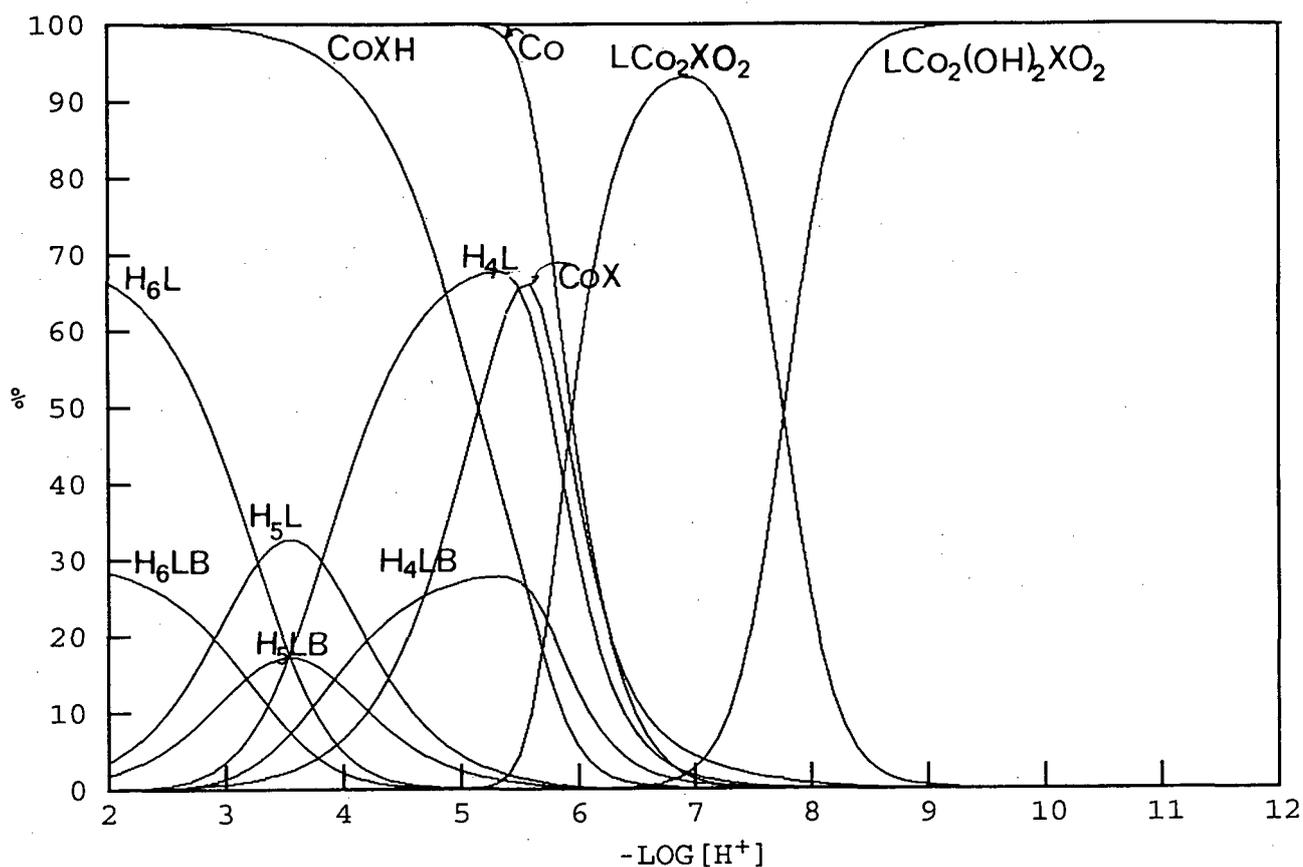


Figura 21 - Diagrama de distribuição das espécies em função do p[H], para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $Co^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $LCo_2XO_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4-metóxi-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $LCo_2(OH)_2XO_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $LCo_2XO_2$ .

No sistema contendo o substrato 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno, em presença de oxigênio (Figura 22) a espécie dihidróxida predomina acima de  $p[H]$  8,0 e a espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, **9**, p. 23, atinge um máximo de formação de 83,8 % a  $p[H]$  6,4.

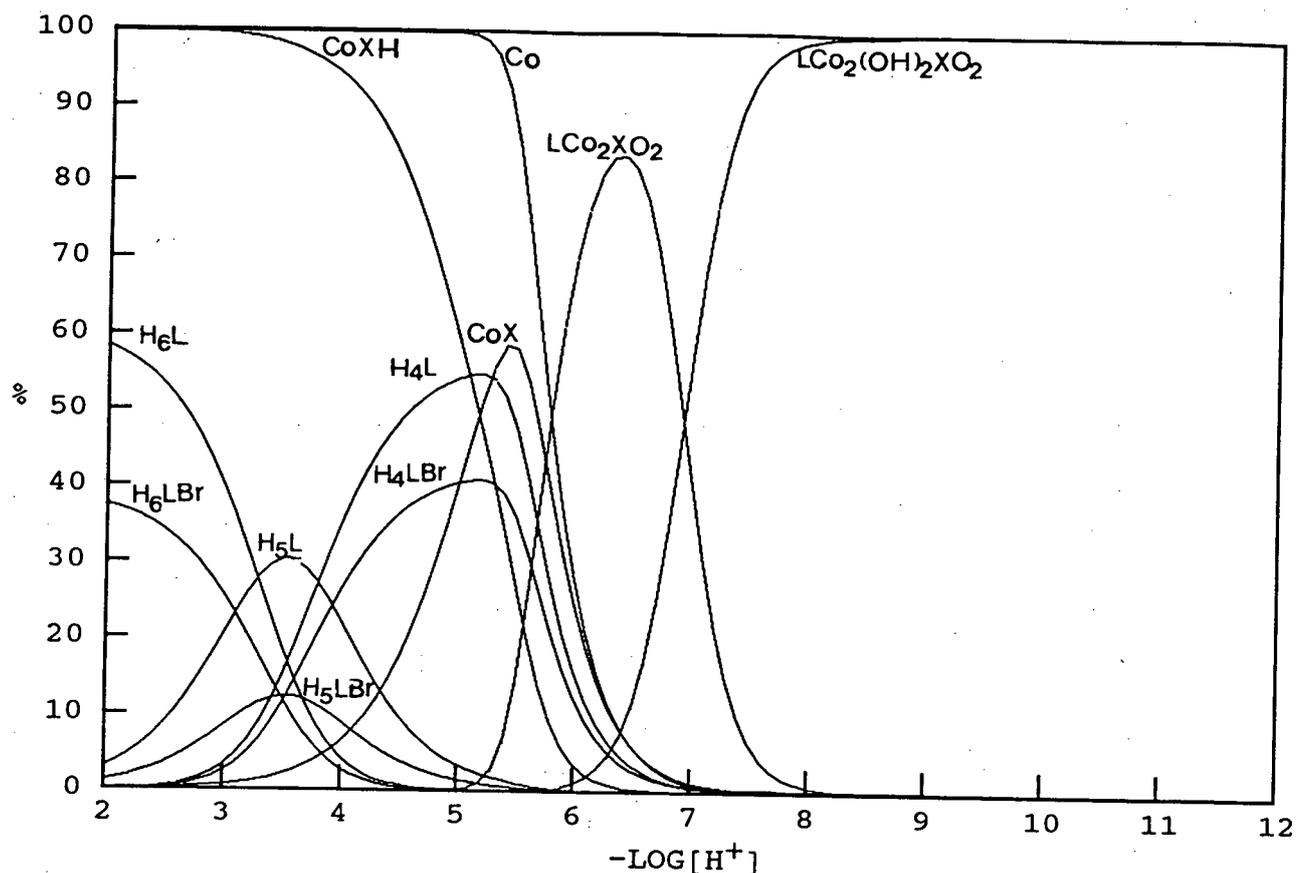


Figura 22 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $p[H]$ , para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-3}$  M,  $Co^{2+}$   $2,00 \times 10^{-3}$  M e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-3}$  M em presença de oxigênio.  $LCo_2XO_2$  é a espécie binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN e  $LCo_2(OH)_2XO_2$  é a forma dihidróxida da espécie  $LCo_2XO_2$ .

Analisando-se os logaritmos das constantes de estabilidade, para oxigenação do complexo binuclear de Co-OBISDIEN com os substratos pontes (Tabela VI, p. 67), constatou-se que estão linearmente correlacionados com o  $pK_a$  dos substratos coordenados ao íon metálico, cobalto, no complexo binuclear, Figura 23. O gráfico apresenta o logaritmo das constantes de oxigenação do complexo binuclear com o substrato ponte coordenado *versus* o  $pK_a$  dos substrato, o coeficiente de correlação é 0,9698. A correlação mostra que, quanto maior o valor do  $pK_a$  do substrato, maior será a constante de oxigenação do complexo binuclear com o substrato ponte coordenado. O oxigênio coordenado deve aceitar a densidade eletrônica a partir dos centros metálicos, transformando-se numa espécie peróxida. O complexo binuclear de Co(II) oxigênio pode ser considerado formalmente como Co(III) coordenado a ponte peróxida. Um importante conceito baseado sob esta formulação é que fatores que tendem a aumentar a força da ligação metal ligante podem estabilizar Co(III) relativo a cobalto(II) e assim aumentam a estabilidade do complexo de dioxigênio.<sup>(69,70)</sup> A presença de um substrato biquelante coordenado aos dois centros de cobalto no complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN, pode sofrer uma reação redox se o substrato for um redutor.<sup>(7,22,26)</sup>

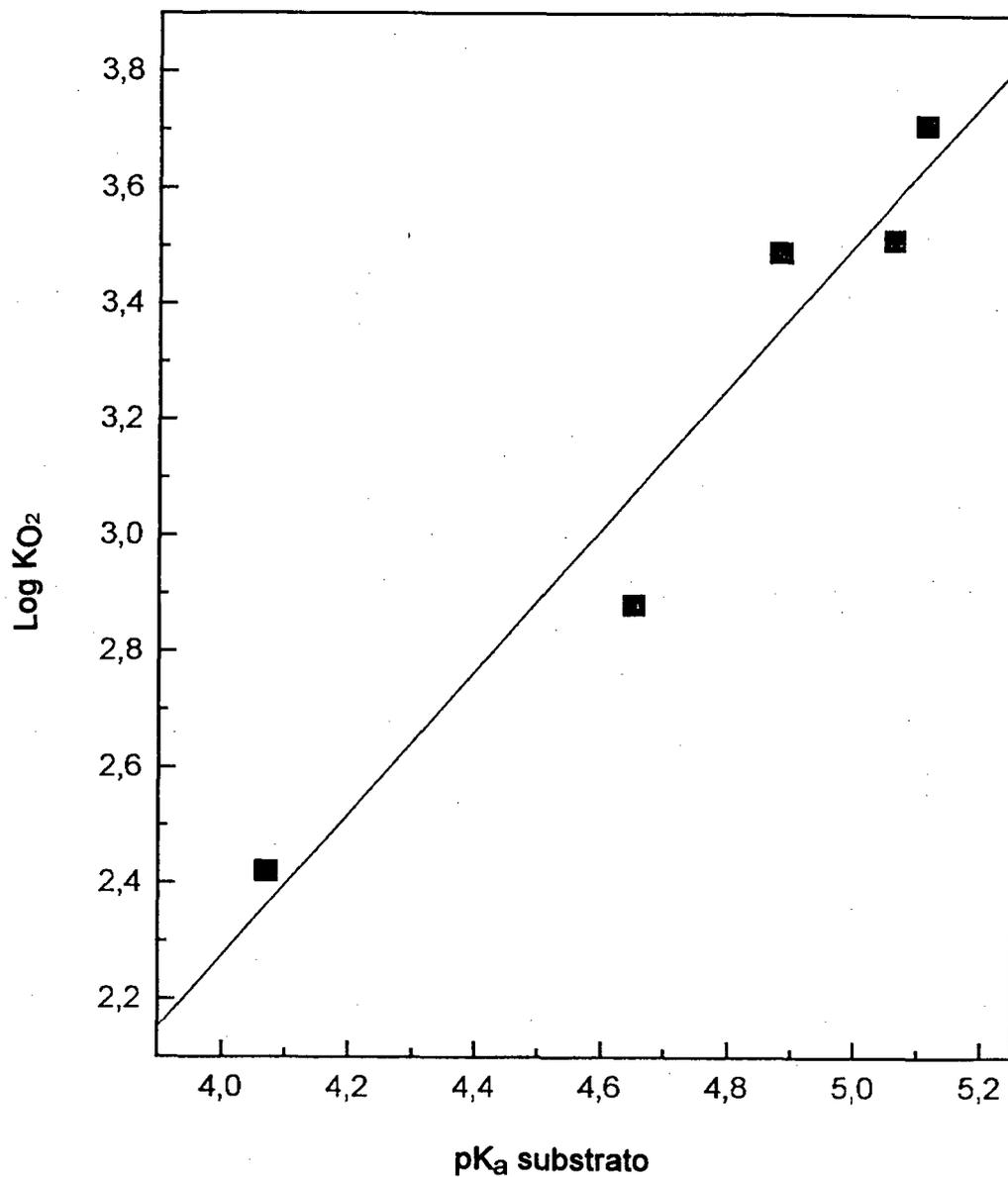


Figura 23 - Correlação do  $\log K_{O_2}$  com os logaritmos das constantes de protonação dos substratos.  $K_{O_2}$  é a constante de associação do oxigênio ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em presença do substrato. Coeficiente de correlação 0,9698.

Os espectros de UV-VIS para os sistemas ternários, em presença de oxigênio estão representados nas Figuras 24 a 28. Em todos os espectros a curva A, com um máximo de absorção próximo a 296 nm refere-se ao substrato não coordenado ao complexo binuclear. A curva B mostra uma intensa banda de transferência de carga com um máximo de absorção a 380 nm relativa ao complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN. As curvas C e D, também mostram uma intensa banda de transferência de carga próximo a 380 nm e um ombro próximo a 290 nm, estas bandas são relativas a presença do substrato coordenado ao complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN.

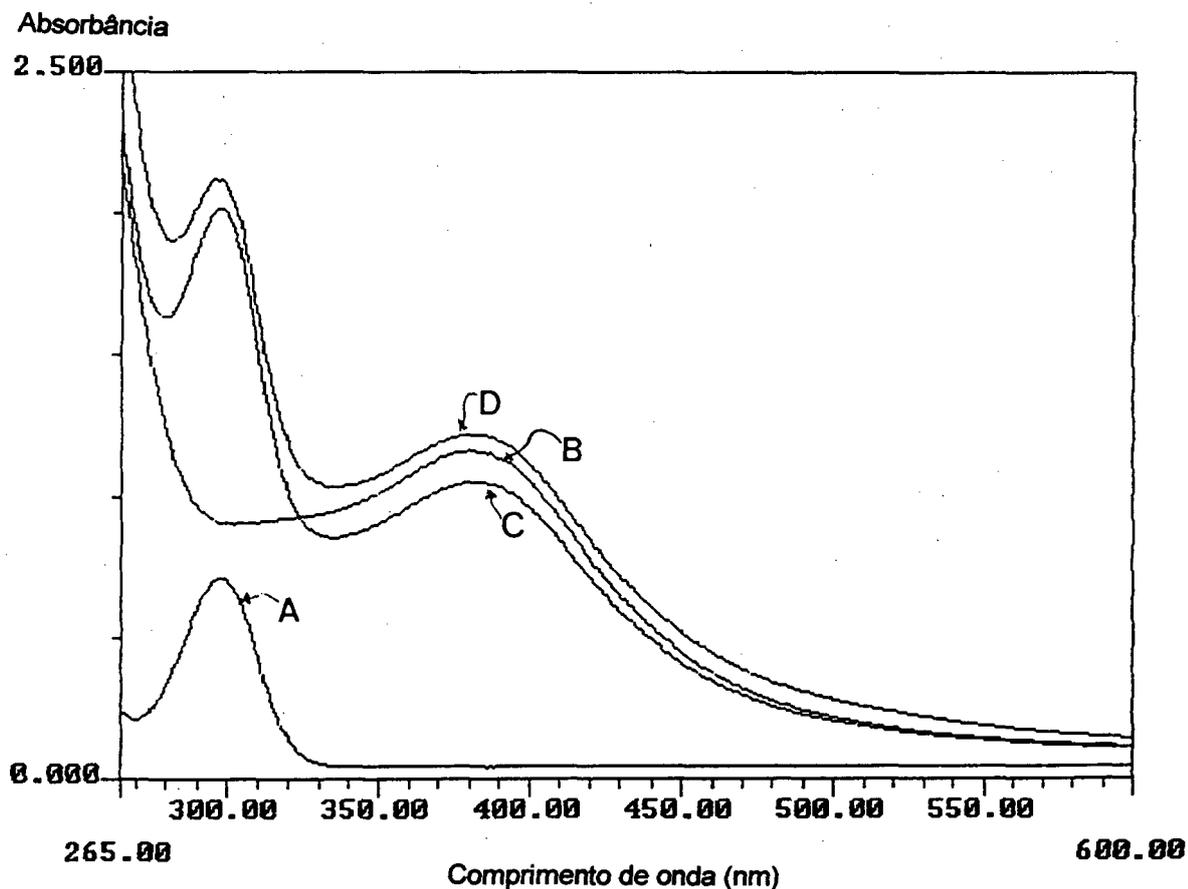


Figura 24 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $2,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $4,00 \times 10^{-4}$  M e 4-cloro-1,2-diaminobenzeno  $2,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 6,15; B = 7,10; C = 6,60; D = 7,48; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

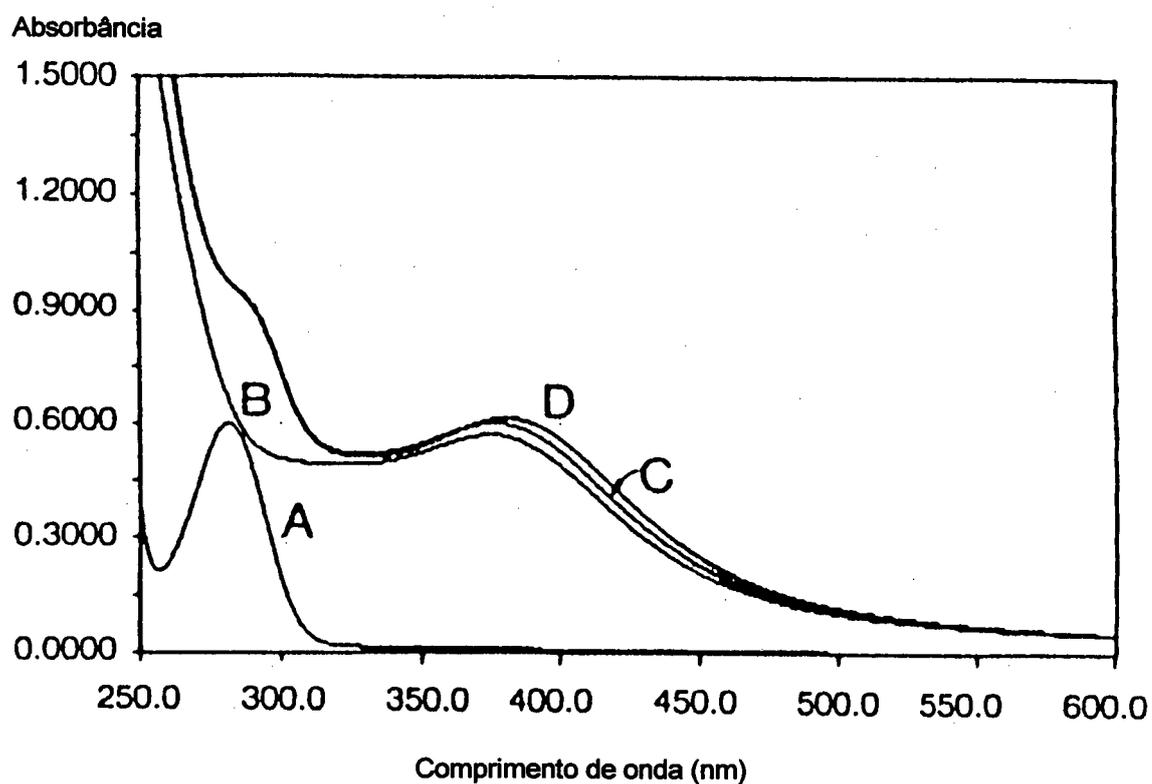


Figura 25 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-4}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 3,34; B = 7,52; C = 6,68; D = 7,53; à  $25,0^\circ\text{C}$  e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

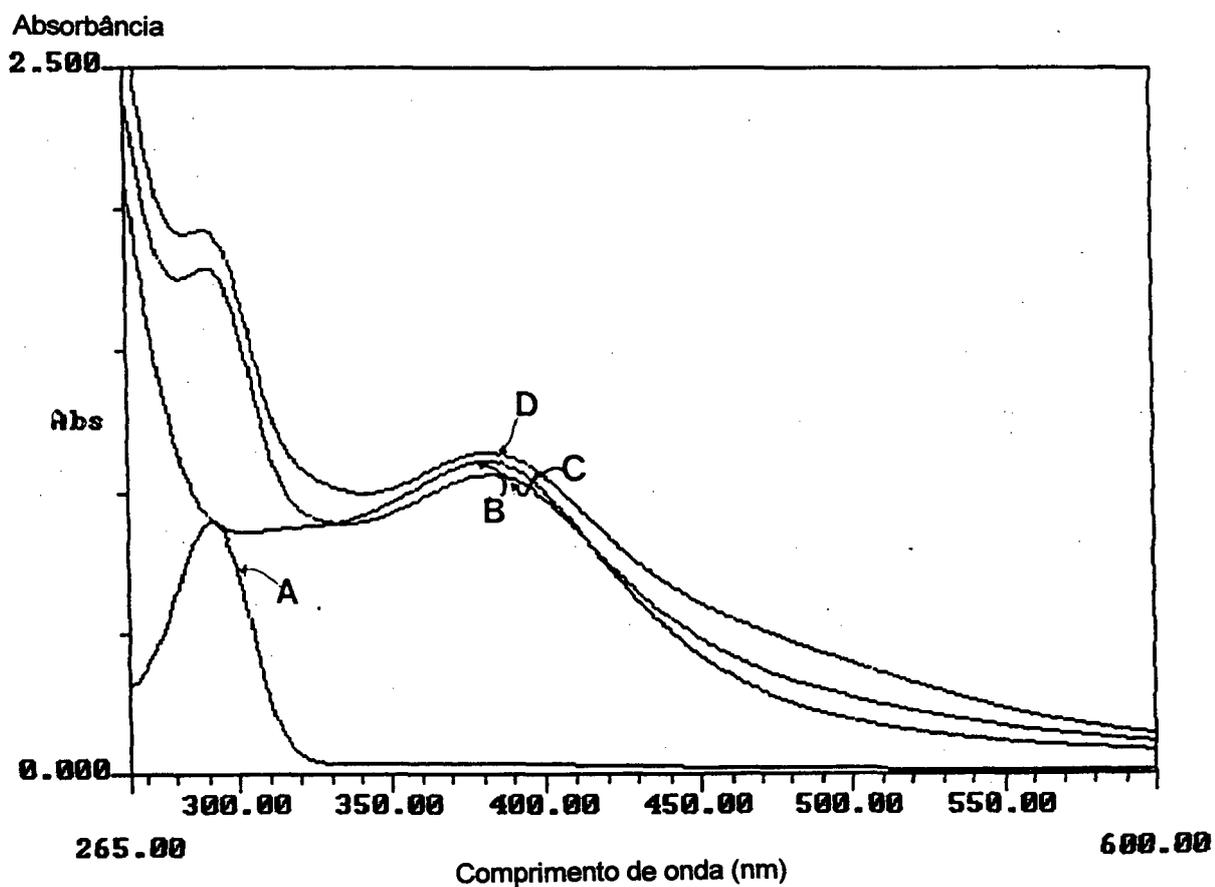


Figura 26 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $2,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $4,00 \times 10^{-4}$  M e 4-metil-1,2-diaminobenzeno  $2,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 5,26; B = 7,00; C = 6,50; D = 7,46; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

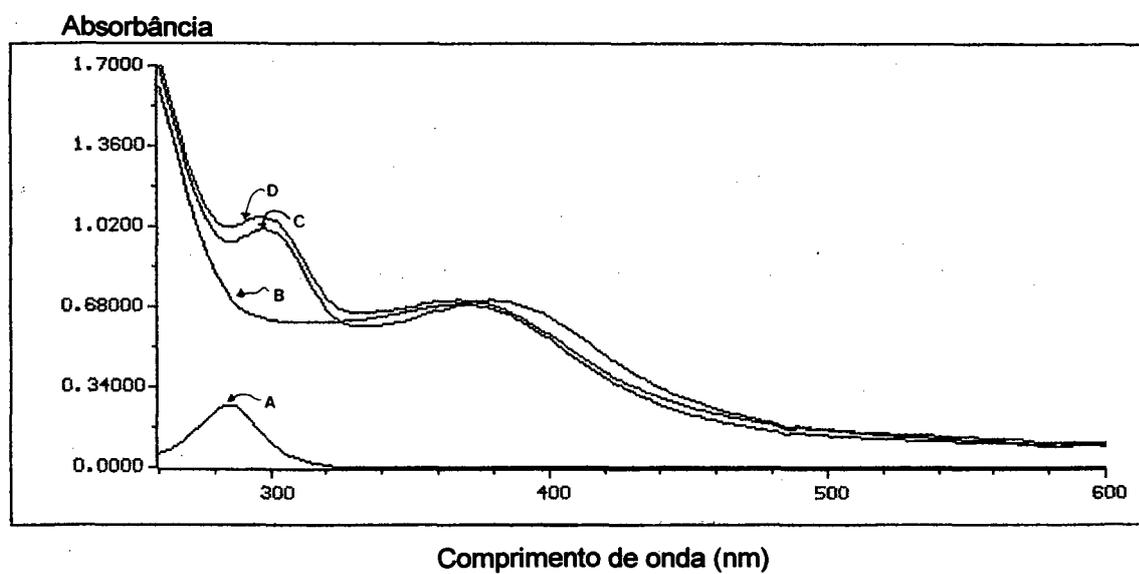


Figura 27 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-4}$  M e 4-metóxi-1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 3,88; B = 7,50; C = 7,00; D = 8,80; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

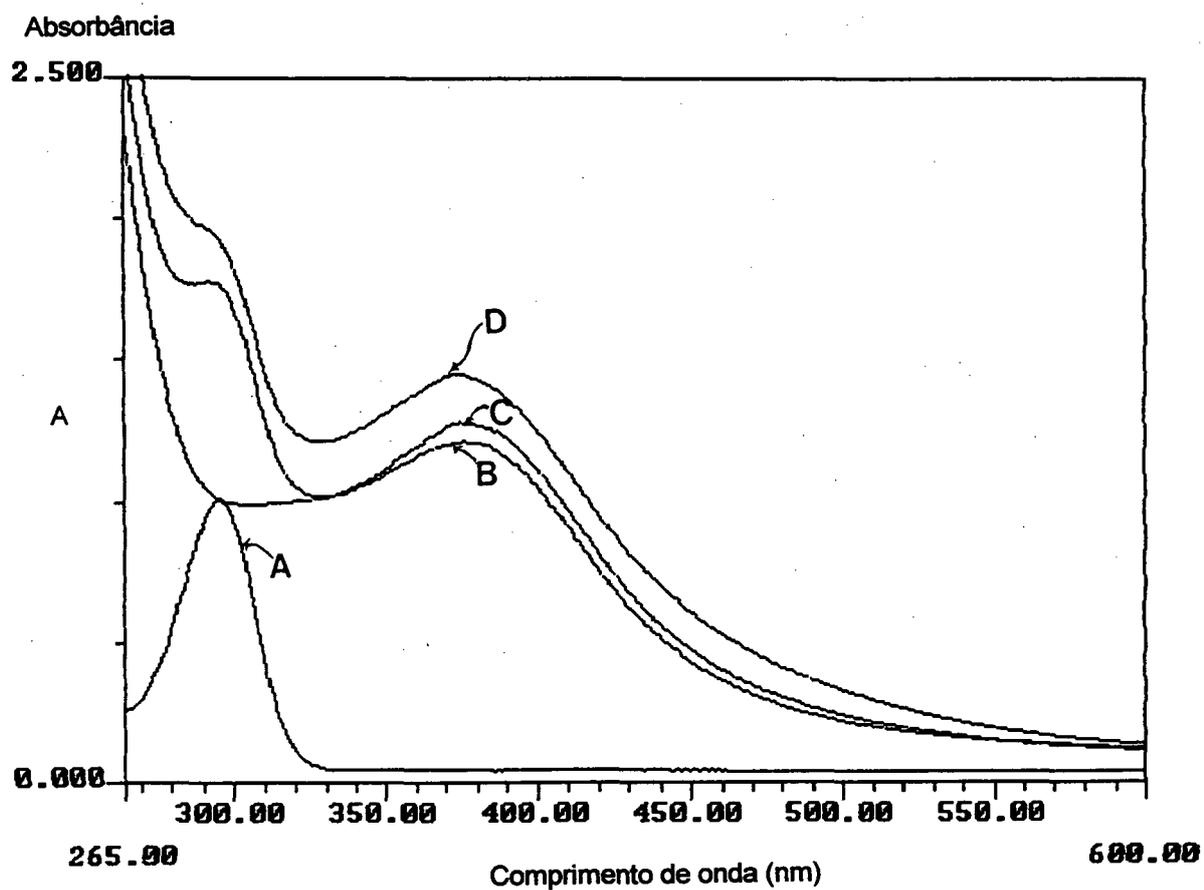


Figura 28 - Espectro de UV-VIS de uma solução contendo OBISDIEN  $2,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $4,00 \times 10^{-4}$  M e 4,5-dimetil-1,2-diaminobenzeno  $2,00 \times 10^{-4}$  M em presença de oxigênio nos seguintes valores de p[H] : A = 6,41; B = 7,5; C = 6,31; D = 7,50; à 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

Após análise dos estudos de equilíbrio foi constatado que, para o sistema ternário, contendo OBISDIEN, Co(II) e 1,2-diaminobenzeno em presença de oxigênio, a temperatura de 25,0 °C e  $\mu = 1,00$  M, formam-se três espécies em faixas de p[H] distintos. Assim os dados de equilíbrio serviram de base para os estudos cinéticos.

As cinéticas de degradação de cada espécie foi executada próximo a faixa de p[H] que esta espécie atinge o seu máximo de formação, Figura 19, a temperatura constante, conforme descrito na parte experimental, item 2.4.3.2, p. 43.

### **3.5 Cinéticas de Degradação do Complexo $\mu$ -Peroxocobalto-OBISDIEN com o Substrato 1,2-Diaminobenzeno**

As cinéticas de degradação do complexo  $\mu$ -peroxocobalto-OBISDIEN com o substrato ponte coordenado foram acompanhadas medindo-se a absorvância da intensa banda de transferência de carga próxima a 380 nm em função do tempo. O desaparecimento da banda característica da ponte  $\mu$ -peróxida, foi acompanhada à temperaturas no intervalo de 40-70 °C. A velocidade de degradação do complexo  $\mu$ -peroxocobalto-OBISDIEN, com o substrato ponte coordenado, 1,2-diaminobenzeno pode ser observada nas curvas espectrais ilustradas na Figura 29, cada curva foi medida a intervalos de 10 minutos. Essas curvas foram obtidas a partir de uma solução preparada conforme descrito na parte experimental item 2.4.3.2, p. 43.

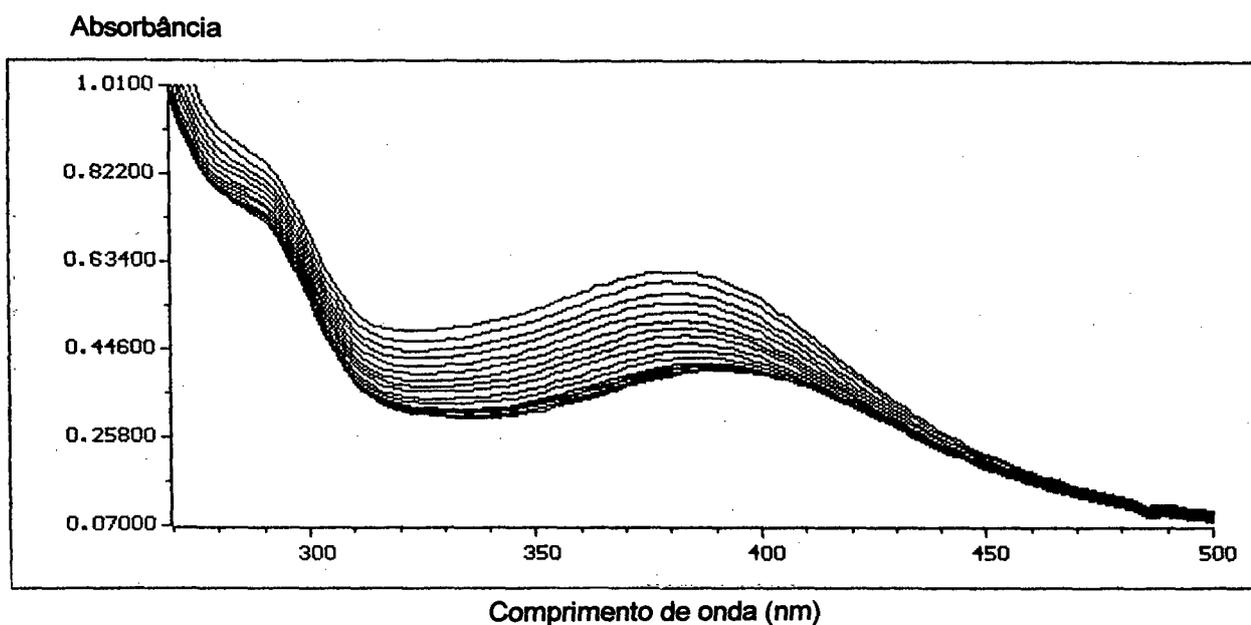


Figura 29 - Espectro da cinética de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, à 40 °C e p[H] 6,60. As concentrações iniciais são:  $1,0 \times 10^{-4}$  M para OBISDIEN e 1,2-diaminobenzeno e  $2,0 \times 10^{-4}$  M para  $\text{Co}^{2+}$ . A solução foi preparada e ajustada para p[H] 6,60 e  $\mu = 0,100$  M, sob atmosfera de oxigênio. Cinéticas de degradação foram executadas sob atmosfera de argônio.

Os dados cinéticos obtidos para cada experimento foram tratados com a Equação 35, (p. 41), e o gráfico de  $\log (A'_1 - A_1)$  versus  $t$  é linear com um coeficiente angular de  $-k/2,303$ . As Figuras 30 a 35 mostram o tratamento matemático dos dados obtidos nos experimentos cinéticos conforme descrito na parte experimental (p. 43). Os gráficos mostram um comportamento cinético de primeira ordem com um coeficiente de correlação igual ou superior a 0,996. As constantes de velocidade observadas ( $k_{obs}$ ) foram calculadas e, estão sumarizadas na Tabela VII.

**Tabela VII** Constantes de velocidade observadas para as reações de primeira ordem para degradação dos complexos formados pelo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN e o substrato 1,2-diaminobenzeno.

Temperatura °C	pico (nm)	p[H]	$k_{obs}, s^{-1}$
50	362	8,50	$1,15 \times 10^{-4}$
50	378	7,60	$1,38 \times 10^{-4}$
50	380	6,60	$1,38 \times 10^{-4}$
40	380	6,60	$4,61 \times 10^{-5}$
60	380	6,60	$2,53 \times 10^{-4}$
70	380	6,60	$7,14 \times 10^{-4}$

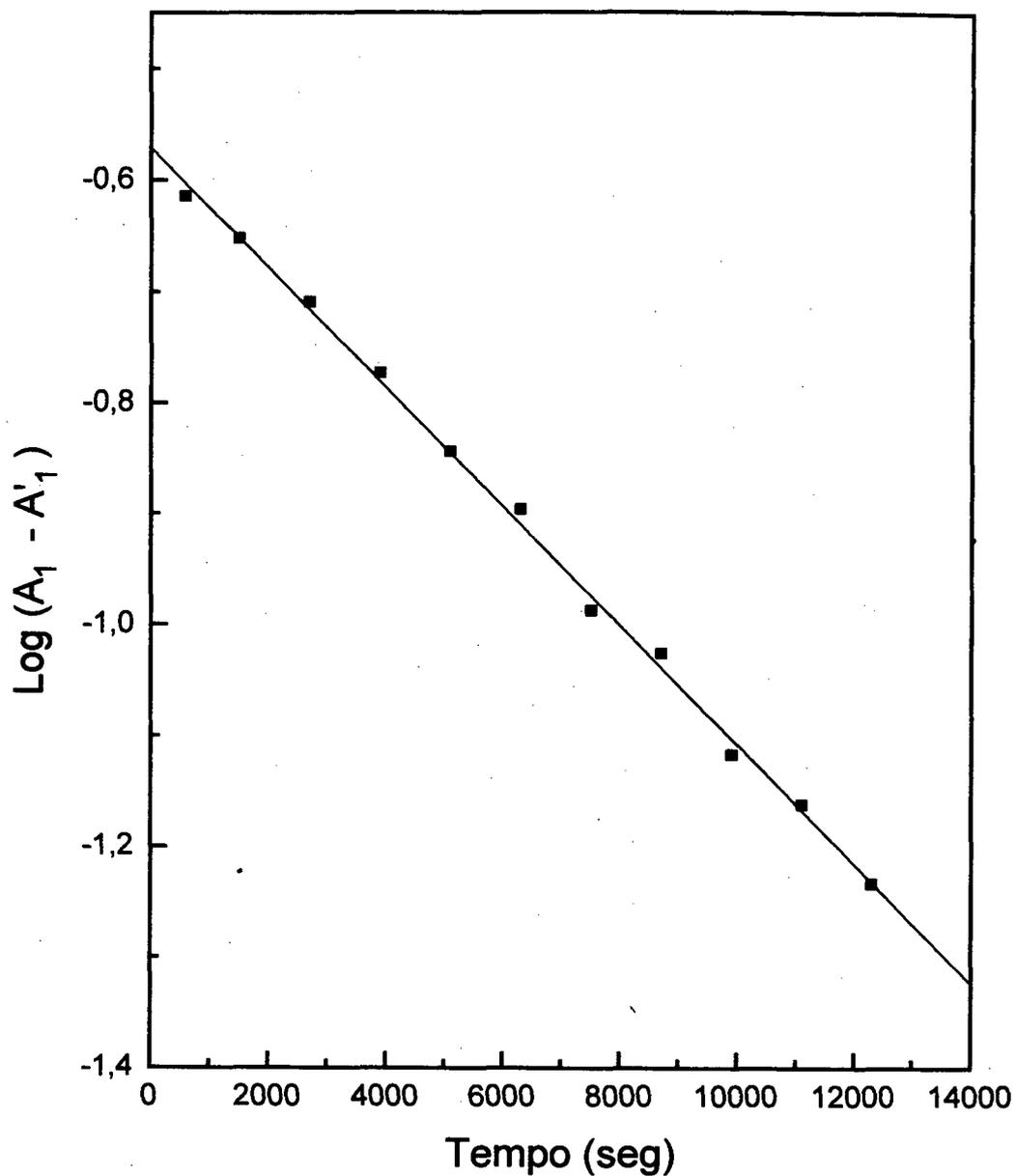


Figura 30 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$  e  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ , à 50 °C,  $\text{p}[\text{H}]$  8,50 e  $\mu = 0,100$  M (KCl).

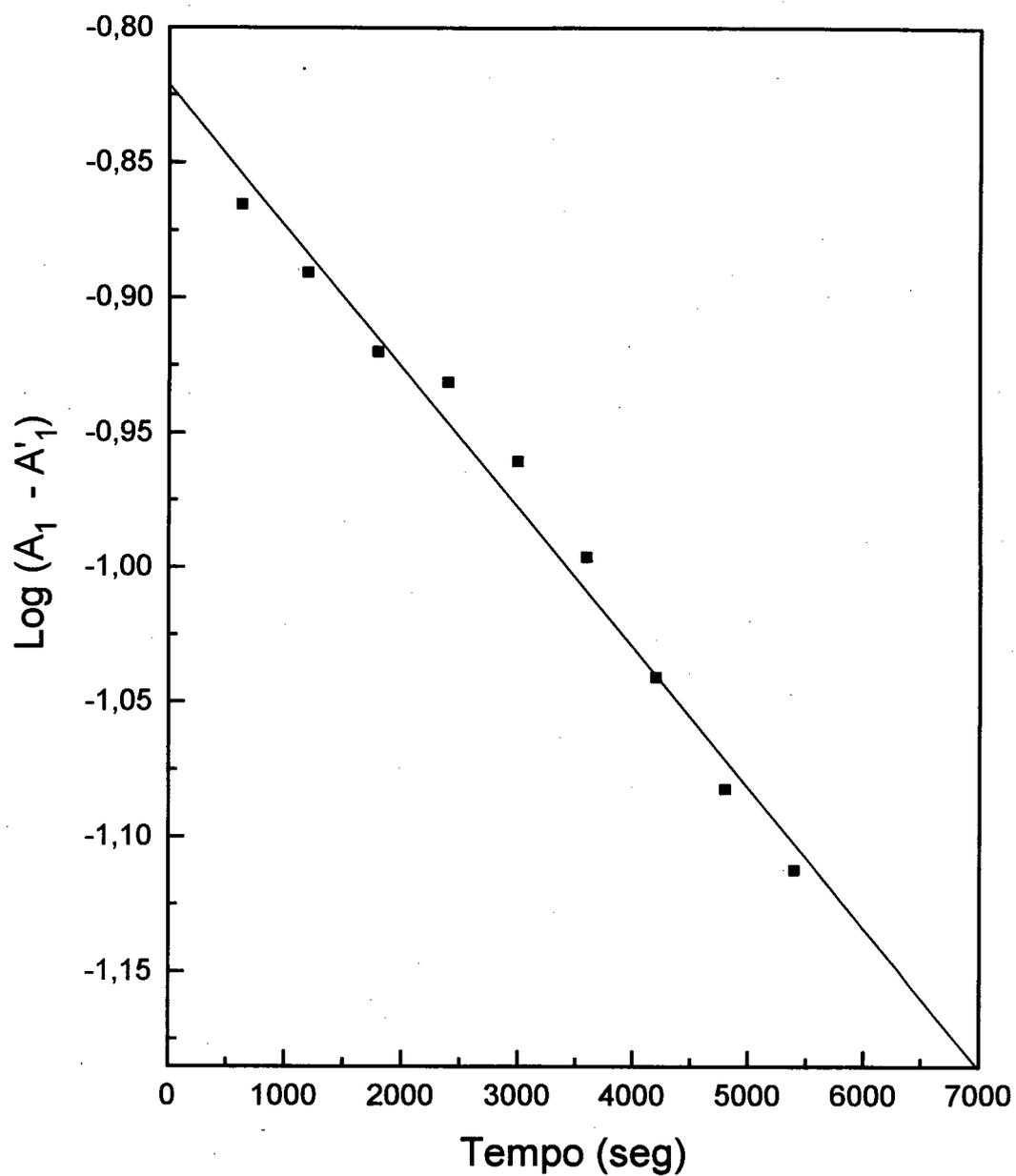


Figura 31 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$  a baixas concentrações de  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$ , à  $50^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}[\text{H}] = 7,60$  e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).

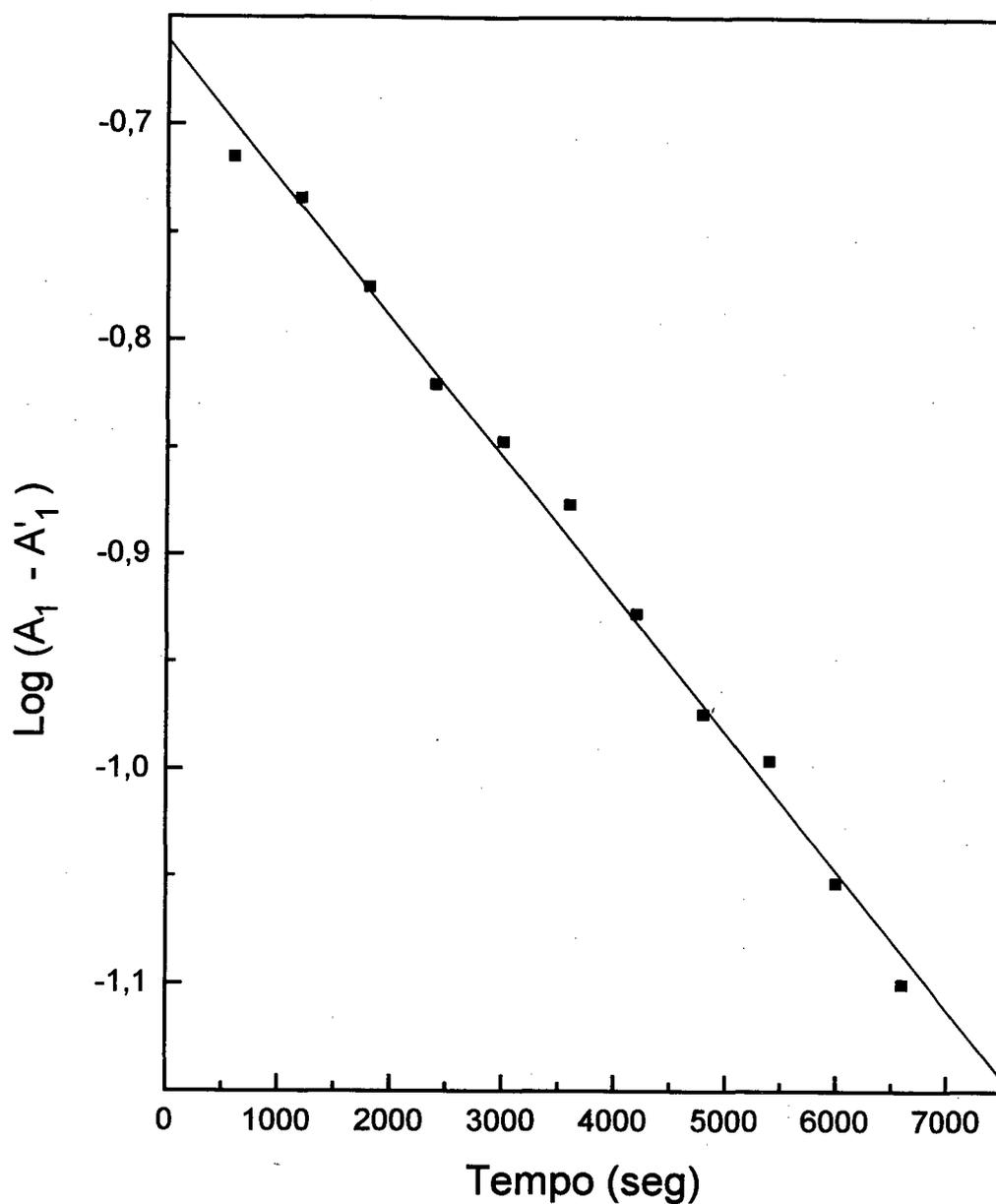


Figura 32 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}[\text{H}] = 6,60$  e  $\mu = 0,100\text{ M}$  (KCl).

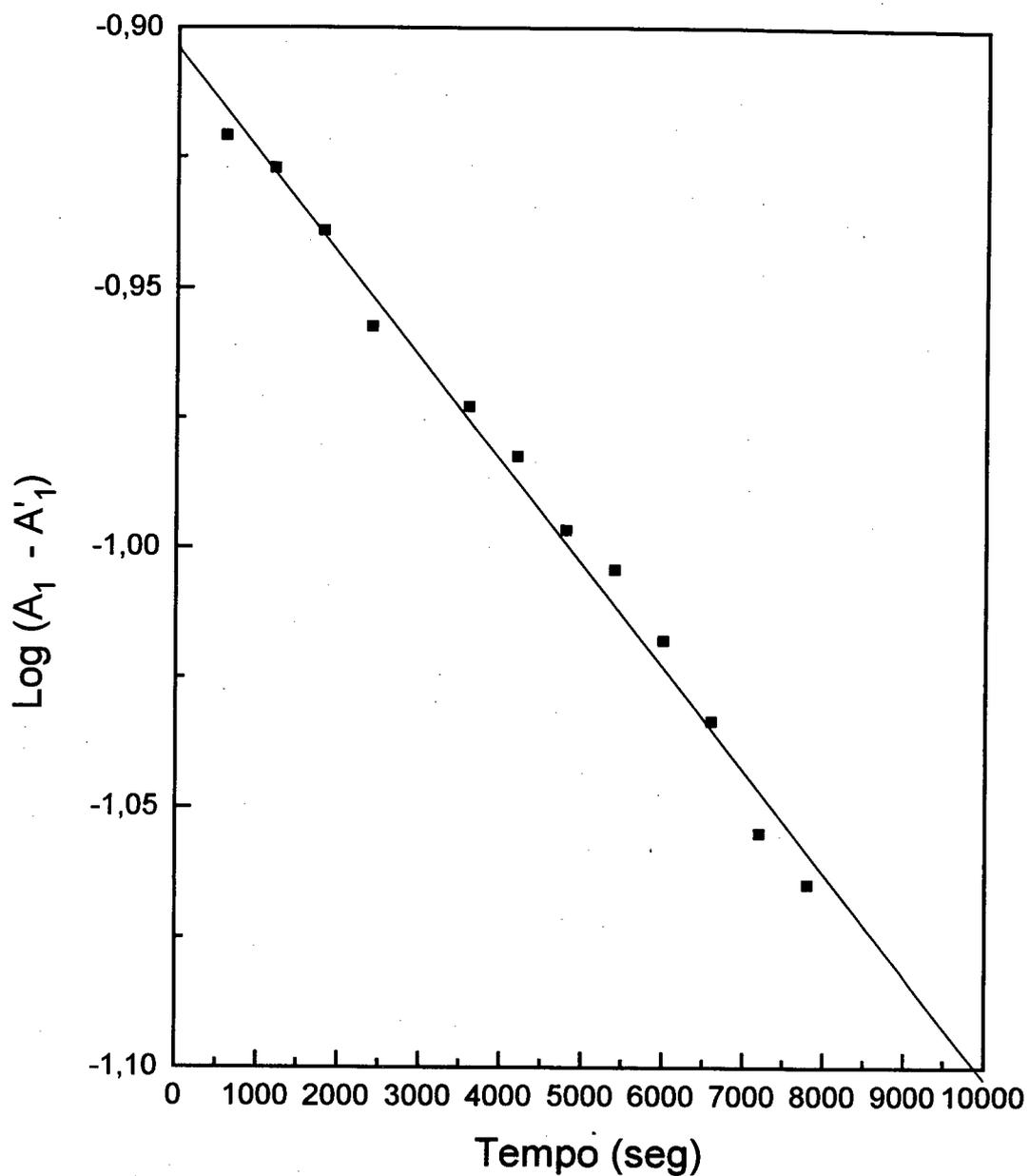


Figura 33 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à 40 °C,  $\text{p}[\text{H}]$  6,60 e  $\mu = 0,100 \text{ M}$  (KCl).

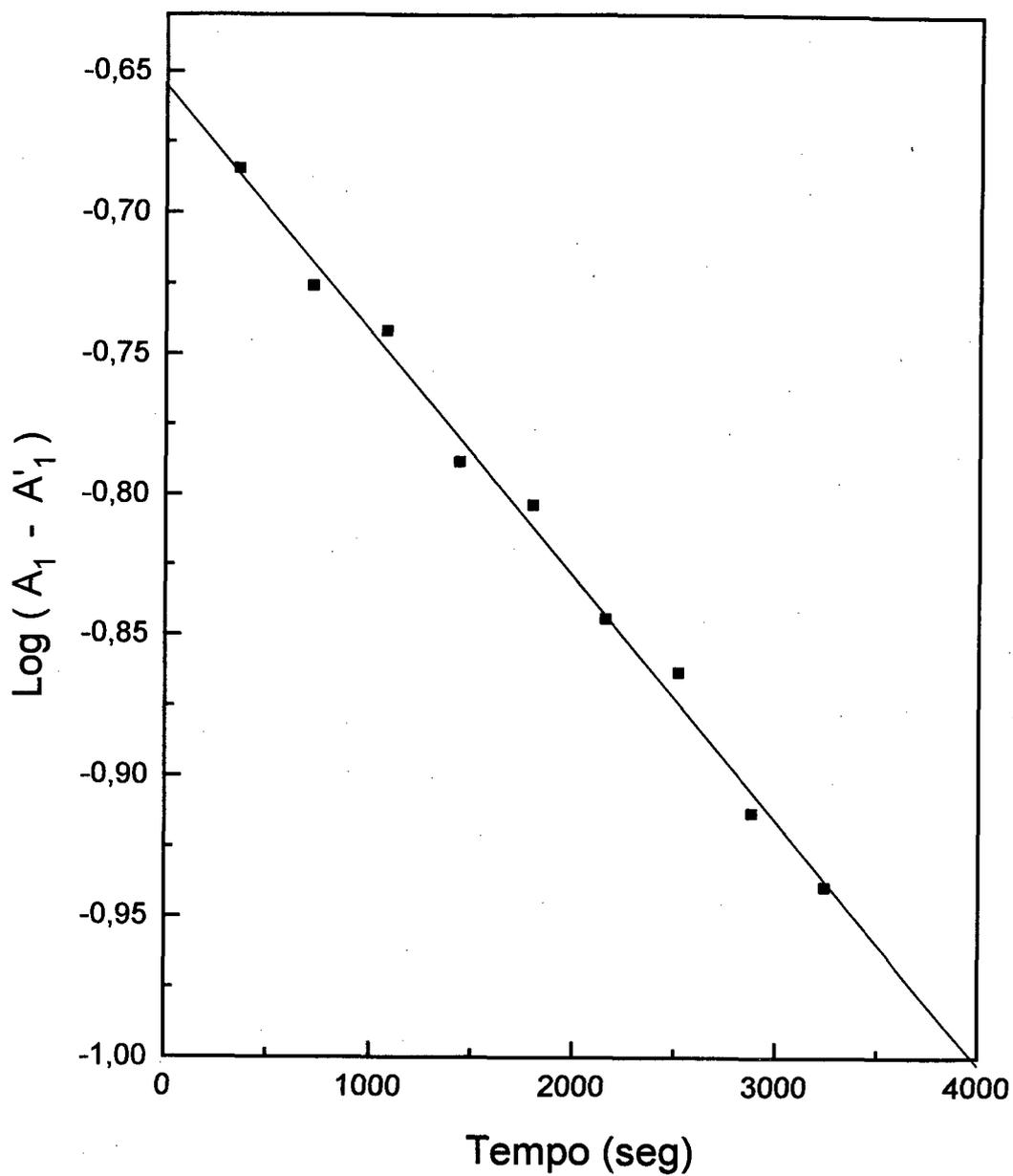


Figura 34 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à  $60^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}[\text{H}]$  6,60 e  $\mu = 0,100\text{ M}$  (KCl).

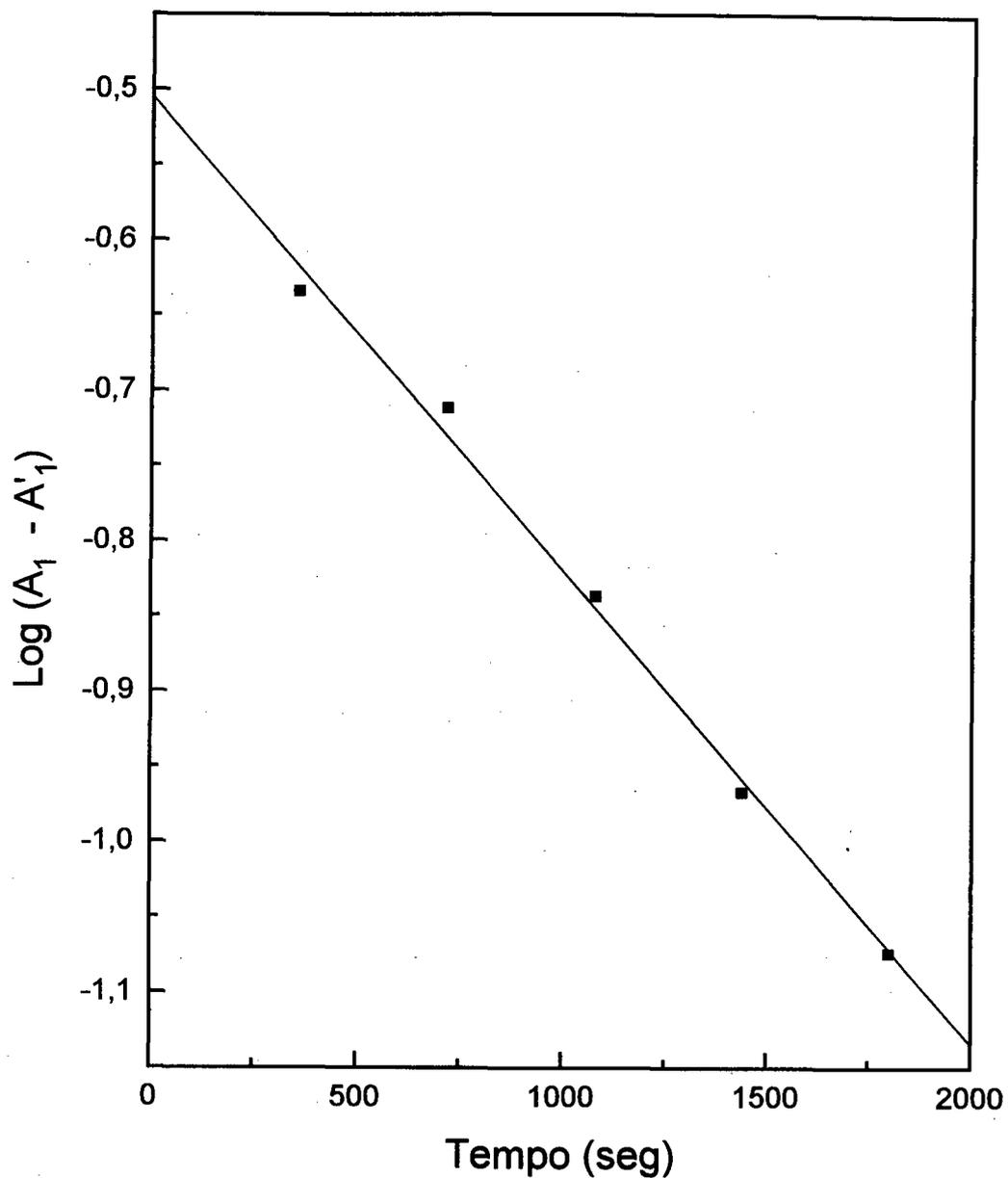


Figura 35 - Gráfico da reação de primeira ordem para a degradação do complexo binuclear  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  a baixa concentração de  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$ , à  $70^\circ\text{C}$ ,  $\text{p}[\text{H}]$  6,60 e  $\mu = 0,100\text{ M}$  (KCl).

Os estudos de equilíbrio revelam que com a variação do p[H] formam-se espécies diferentes no sistema reacional. No sistema ternário, contendo o complexo binuclear Co(II)-OBISDIEN em presença do substrato 1,2-diaminobenzeno, sob atmosfera de oxigênio, três espécies foram detectadas. A espécie  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -hidroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, e as duas formas hidróxidas. A curva de distribuição das espécies, Figura 36, fornece a concentração máxima de cada espécie, no valor de p[H] específico. Assim, para determinar as constantes de velocidade específicas, para cada espécie, foram utilizadas as constantes de velocidade observadas, (Tabela VII). A concentração de cada espécie, foi considerada a partir do diagrama de distribuição das espécies (Figura 36). Estes dados foram tratados com a equação 36, p. 42, substituindo-se a constante de velocidade observada,  $K_{obs}$ , e a concentração de cada espécie no valor de p[H] estudado. Dessa maneira tem-se um sistema de três equações, o qual foi resolvido pelo método de substituição.

**Tabela VIII** - Constantes de velocidade específicas para as reações de degradação do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN em presença do substrato 1,2-diaminobenzeno à 50 °C.

Espécie	pH	k, s <sup>-1</sup>
LCo <sub>2</sub> XO <sub>2</sub>	6,60	k = 2,32 x 10 <sup>-4</sup>
LCo <sub>2</sub> (OH)XO <sub>2</sub>	7,60	k' = 1,20 x 10 <sup>-4</sup>
LCo(OH) <sub>2</sub> XO <sub>2</sub>	8,50	k'' = 1,10 x 10 <sup>-4</sup>

LCo<sub>2</sub>XO<sub>2</sub> é o complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co(II)-OBISDIEN, LCo<sub>2</sub>(OH)XO<sub>2</sub> e LCo<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>XO<sub>2</sub> são as formas hidróxidas da espécie LCo<sub>2</sub>XO<sub>2</sub>.

A Figura 36 mostra o diagrama de distribuição das espécies para uma solução de OBISDIEN e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M e Co(II)  $2,00 \times 10^{-4}$  M à  $25^\circ\text{C}$  e  $\mu = 0,100$  M (KCl) em presença de oxigênio

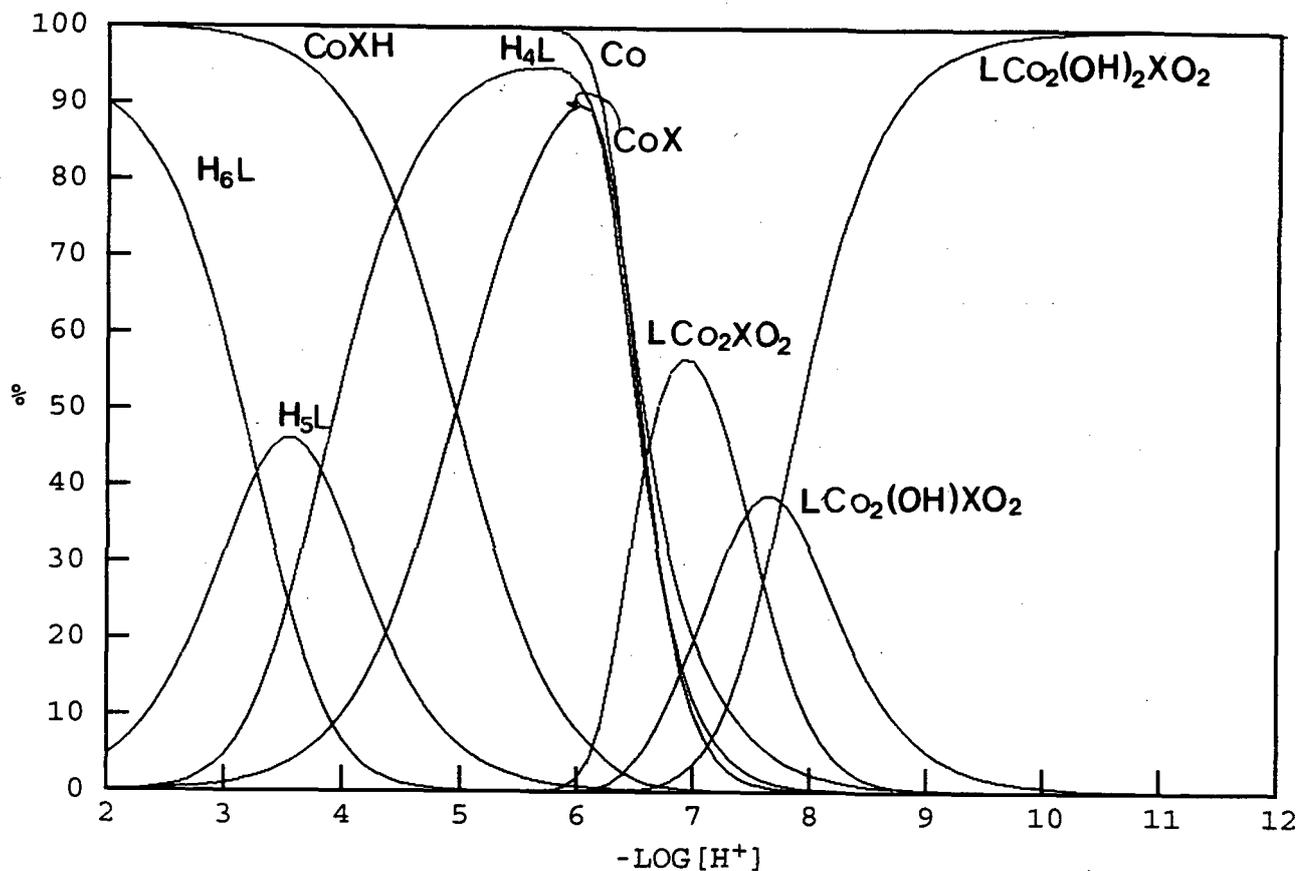


Figura 36 - Diagrama de distribuição das espécies em função do  $\text{p}[\text{H}]$  para o sistema contendo OBISDIEN  $1,00 \times 10^{-4}$  M,  $\text{Co}^{2+}$   $2,00 \times 10^{-4}$  M e 1,2-diaminobenzeno  $1,00 \times 10^{-4}$  M sob atmosfera de oxigênio.  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$  é o complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-dia-minobenzeno-Co(II)-OBISDIEN;  $\text{LCo}_2(\text{OH})\text{XO}_2$  e  $\text{LCo}_2(\text{OH})_2\text{XO}_2$  são as formas hidróxidas da espécie  $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ .

### 3.6 Efeito da Temperatura na Velocidade da Reação

Os dados obtidos (Tabela VII, p. 83) mostram que a constante de velocidade observadas da reação de degradação do complexo  $\mu$ -peroxo-cobalto-OBISDIEN com o substrato ponte coordenado, aumenta por um fator de aproximadamente duas vezes a cada aumento de 10 °C na temperatura. Os parâmetros termodinâmicos para a reação foram tratados com a equação de Arrhenius, Equação 37.<sup>(67)</sup>

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (37)$$

Se a energia de ativação,  $E_a$ , de Arrhenius é constante com a temperatura, o resultado da integração é expresso pela Equação 38.

$$\ln k = - \frac{E_a}{RT} + \text{cte}$$

ou  $k = A e^{-E_a/RT}$  (38)

Um gráfico dos dados da Tabela VII,  $\ln k$  versus  $1/T$ , é praticamente linear com um coeficiente angular (B) igual a  $-E_a/R$  (Figura 37), o valor obtido para B é  $-9470,15 \text{ K}^{-1}$

A energia de ativação,  $E_a = 78,74 \text{ KJ/mol}$ , foi calculada a partir das constantes de velocidade observadas para a reação de degradação do complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN em presença do substrato 1,2-diaminobenzeno a  $p[H] 6,60$ .

A magnitude da entalpia de ativação,  $\Delta H^*$ , reflete na estrutura do estado de transição. As posições atômicas no estado de transição não correspondem as suas posições de equilíbrio no estado fundamental, o resultado é uma alta energia interna do complexo ativado em relação aos reagentes, sua alta energia é refletida na entalpia de ativação Equação 39.

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (39)$$

A entalpia de ativação, 76,14 KJ/mol, foi calculada para reação de degradação a partir da energia de ativação.

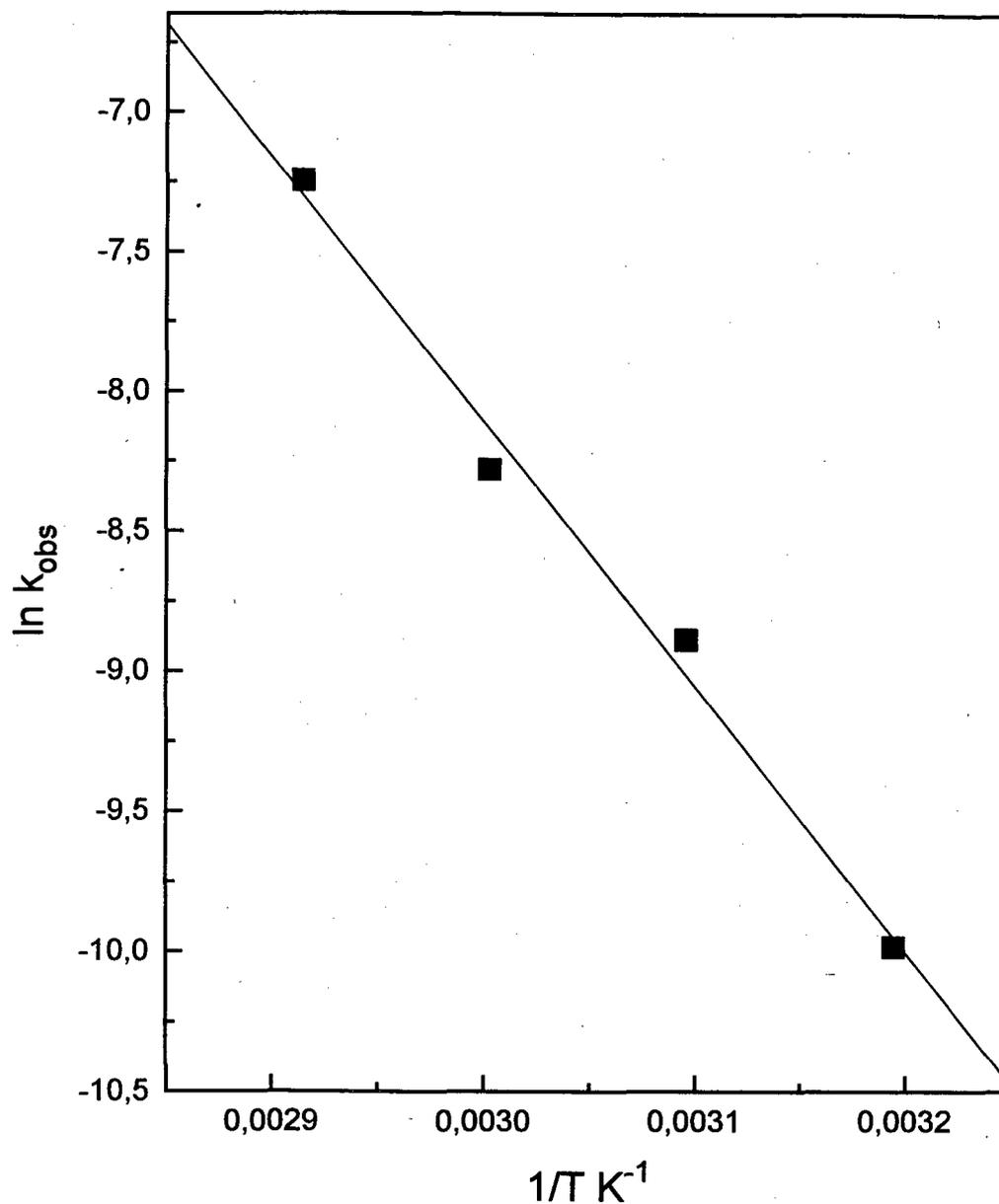


Figura 37 - Gráfico de Arrhenius, do logaritmo natural das constantes de velocidade observadas de primeira ordem,  $\ln k_{obs}$ , versus  $1/T$ , para reação de degradação dos complexos binucleares  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN.

### 3.7 Caracterização do Produto de Oxidação do 1,2-Diaminobenzeno

O produto de oxidação, isolado a partir da reação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN em presença de 1,2-diaminobenzeno é um sólido castanho. A caracterização deste composto foi através das técnicas de : Espectrometria de Massa, Ressonância magnética Nuclear de Próton, RMN<sup>1</sup>H, e Carbono Treze, RMN<sup>13</sup>C.

#### 3.7.1 Espectro de Massa

A análise do espectro de massa do produto da reação de oxidação do 1,2-diaminobenzeno Figura 38 mostra um pico intenso do íon molecular de  $m/e$  210 e um segundo pico  $m/e$  183, que corresponde à perda de uma molécula neutra HCN.<sup>(71)</sup>

#### 3.7.2 Espectro de RMN<sup>1</sup>H

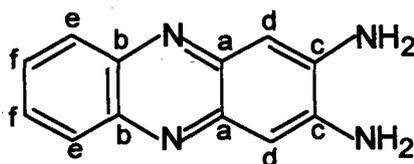
O espectro de RMN<sup>1</sup>H Figura 39, foi realizado em dimetilsulfóxido deuterado ( $d_6$ -DMSO). Ele mostra quatro picos com os seguintes deslocamentos químicos:  $\delta = 7,91$  (7,90), (corresponde a 2H aromáticos, a),  $\delta = 7,57$  (7,55) (equivale a 2H aromáticos, b),  $\delta = 6,91$  (6,91) (singlete, s, 2H aromáticos, c) e  $\delta = 6,25$  (6,25) (singlete, 4H, 2 x -NH<sub>2</sub>, d). Os deslocamentos químicos são expressos em ppm e os números entre parênteses são os valores relatados na literatura.<sup>(46)</sup> Segundo watanabe os picos a e b deveriam ser ambos, dublete de dublete, dd, porém no nosso espectro não podemos concluir o mesmo. Considerando que o produto foi isolado da reação de Co (II) com o OBISDIEN em

presença do 1,2-diaminobenzeno sob atmosfera de oxigênio, as características destes dois picos indicam a presença de espécies paramagnéticas.

### 3.7.3 Espectro de RMN<sup>13</sup>C

O espectro de RMN<sup>13</sup>C Figura 40 apresenta seis picos distintos, sendo que três destes sinais são menores e estão situados em campo mais baixo que os outros três sinais de maior intensidade. Usualmente é possível, por uma inspeção de um espectro de RMN<sup>13</sup>C, reconhecer o núcleo de carbono que não comporta prótons por sua baixa intensidade.<sup>(71,72)</sup> A presença de átomos de carbono equivalentes (ou coincidência de deslocamento químico) numa molécula resulta numa discrepância entre o aparente número de picos e o real número de átomos de carbono na molécula. O espectro de RMN<sup>13</sup>C da pirazina mostra um único pico e de baixa intensidade a 145,6 ppm comparável com os dois picos dos carbonos a e b do produto de oxidação de 1,2-diaminobenzeno, 144,31 e 142,15 ppm respectivamente, o deslocamento químico para os demais carbonos: c = 140,32; d = 127,92; e = 126,79 e f = 102,24 ppm.

A análise dos espectros de massa, RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C revelam que o produto da oxidação do 1,2-diaminobenzeno com o complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN é a 2,3-diaminofenazina, 16.



16 2,3-diaminofenazina

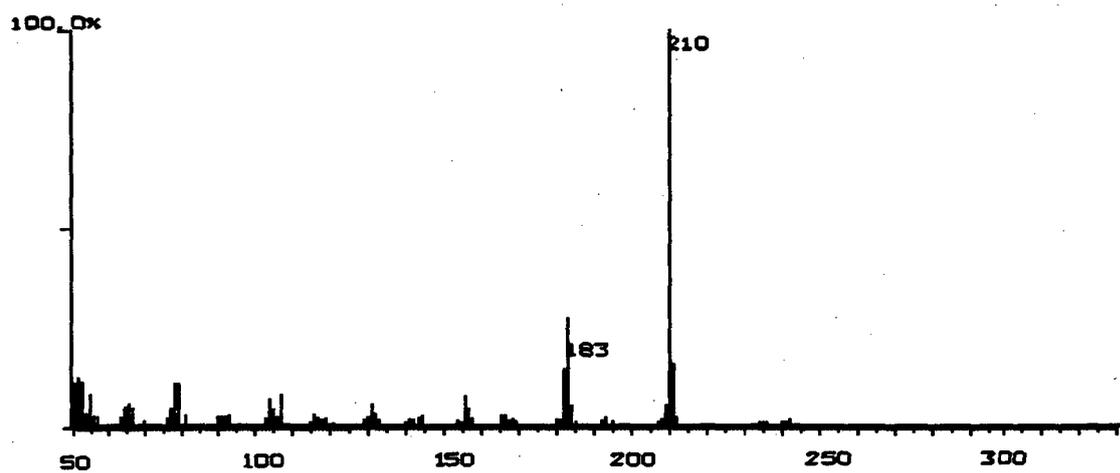
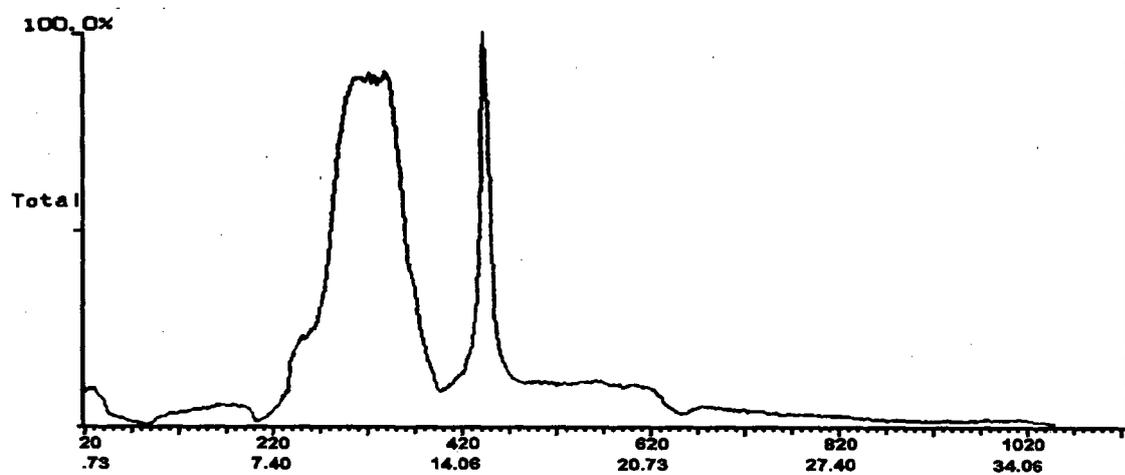


Figura 38 - Espectro de massa e cromatograma de íons totais do produto, isolado da reação de oxidação do 1,2-diaminobenzeno pelo complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN, intensidade x  $m/z$ .

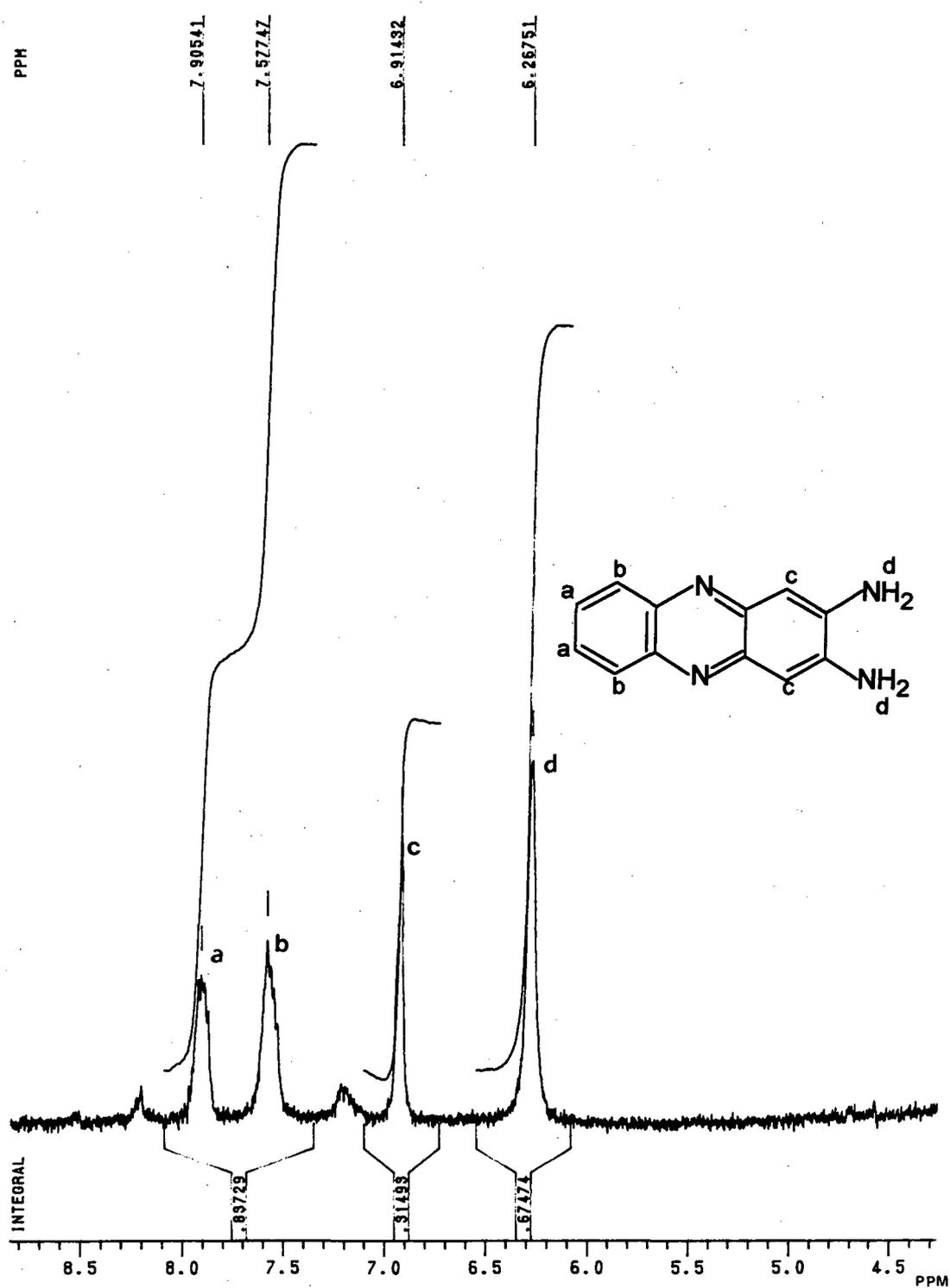


Figura 39 - Espectro de RMN de próton do produto isolado da reação de oxidação do 1,2 diaminobenzeno pelo complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN.

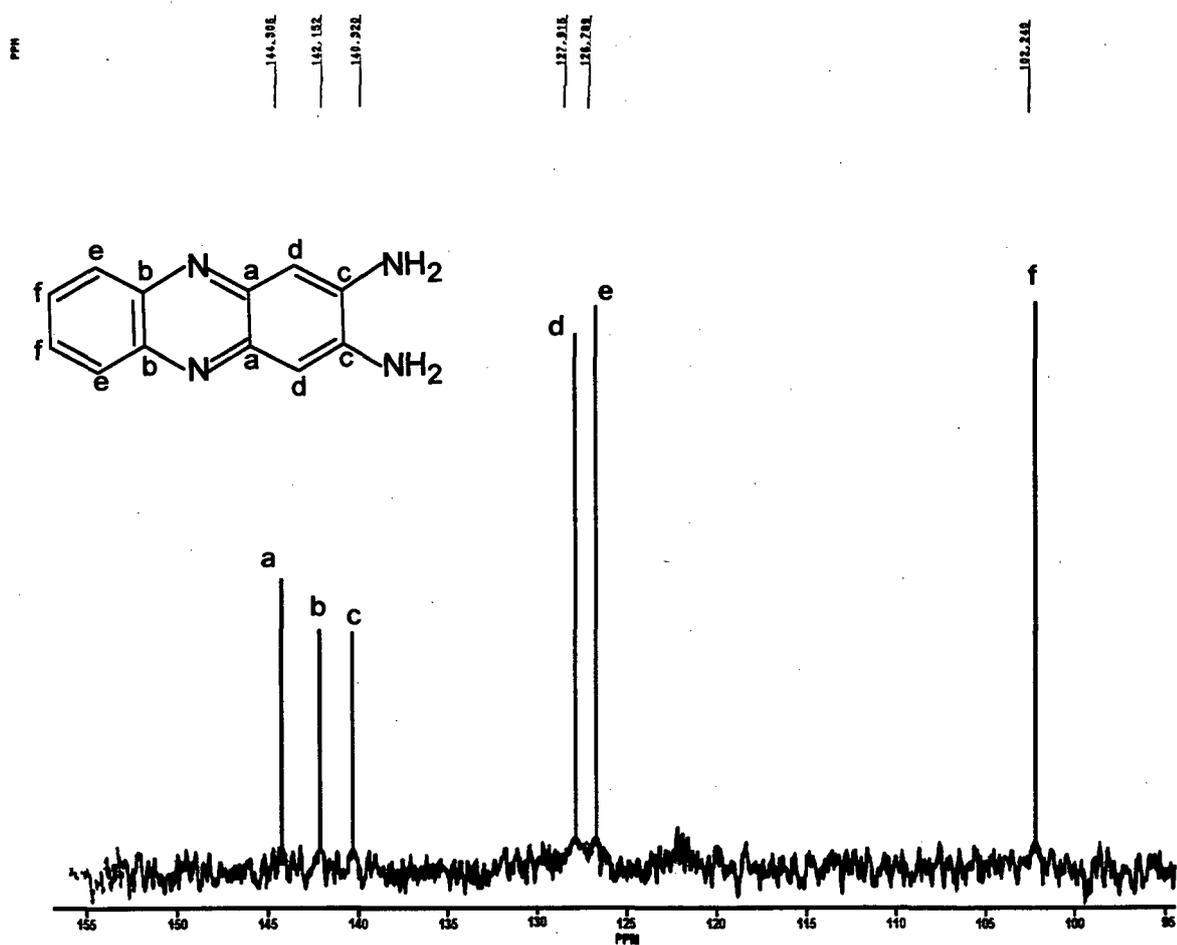
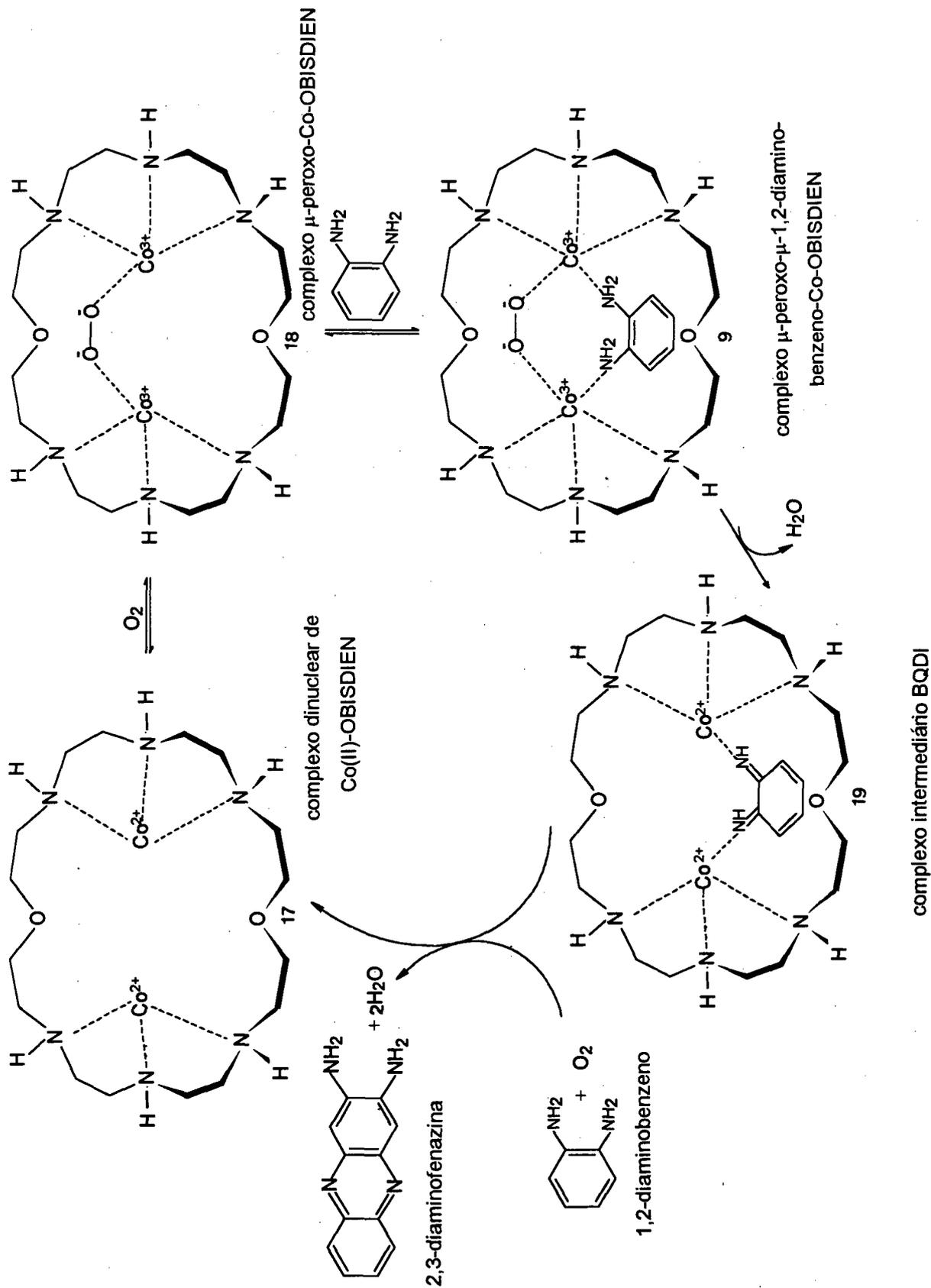


Figura 40 - Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto, isolado da reação de oxidação do 1,2 diaminobenzeno pelo complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN.

### 3.8 Mecanismo da Reação de Oxidação do Substrato 1,2-Diaminobenzeno

Com base nas propriedades físico-químicas obtidas e na literatura,<sup>(41-52)</sup> sugeriu-se um mecanismo para reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, ( $\text{LCo}_2\text{XO}_2$ ), Esquema VI. O mecanismo de reação sugerido tem como base sistemas com metais de transição, como o Co(II), em presença de oxigênio, processos de catálise homogênea, que envolvem mecanismo molecular, que, sob condições brandas, pode assegurar alta seletividade.<sup>(35,36,48,49)</sup> O complexo binuclear Co(II)-OBISDIEN, **17**, é seguido da formação do complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN, **18**, em presença de oxigênio. Este complexo, é o complexo receptor binuclear do substrato 1,2-diaminobenzeno. A coordenação do substrato produz um intermediário importante neste processo de oxidação,  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN, **9**. Neste complexo, o oxidante, o grupo peroxo, e o redutor, o 1,2-diaminobenzeno, encontram-se coordenados ao centro metálico na cavidade do macrocíclico OBISDIEN. A reação ocorre através da transferência de elétrons a partir do substrato para o dióxigênio, através dos centros metálicos, favorecendo a oxidação do substrato e a redução do dióxigênio a água.<sup>(10)</sup> Assim a transferência de elétrons, a partir do substrato, é facilitada pelo centro metálico que forma um elo entre o oxidante e o redutor, produzindo **19**. O intermediário BQDI foi detectado e isolado em processos de oxidação de *orto*-diaminas aromáticas.<sup>(50-52)</sup> Neste processo a BQDI reage com uma molécula adicional de 1,2-diaminobenzeno no centro metálico dicobalto(II) para formar o produto 2,3-diaminofenazina. A oxidação do 1,2-diaminobenzeno é essencialmente uma série de passos de desidrogenação e ciclização.

Esquema VI



## CAPÍTULO 4: CONCLUSÕES

1. Cálculos usando modelagem molecular (MMX-Nemesis Oxford) mostram que o macrocíclico OBISDIEN completamente desprotonado, **10**, apresenta uma cavidade com distâncias 7,9 Å entre os átomos de oxigênio opostos na estrutura (eixo y) e 7,5 Å entre os átomos de nitrogênio opostos (eixo x). Estes dados indicam que o íon brometo (raio iônico 1,96 Å) e Co(II) (raio iônico 0,72 Å) podem facilmente se organizar na cavidade do macrocíclico.
2. As constantes de estabilidade revelam que o íon brometo associa-se à cavidade das espécies tri-, tetra-, penta- e hexaprotonada do OBISDIEN e ao complexo receptor binuclear de Co(II)-OBISDIEN.
3. A análise dos dados de equilíbrio para os sistemas ternários, sob atmosfera de argônio, revelam a formação de um complexo cascata.<sup>(4)</sup> Nesse complexo as *orto*-diaminas aromáticas coordenam-se aos centros metálicos do complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN. Acima de p[H] 6.00, foram encontradas três espécies do substrato coordenado ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN.
4. As constantes de associação das *orto*-diaminas aromáticas ao complexo binuclear de Co(II)-OBISDIEN revelam uma dependência com a natureza do substrato. A presença de grupos doadores, ligados ao anel da *orto*-diamina aromática favorece a um aumento na constante de estabilidade quando comparada com a constante de estabilidade do substrato não substituído, 1,2-diaminobenzeno. Este efeito é oposto quando grupos retiradores de elétrons estão presentes no anel aromático do substrato (Tabela V), p. 58.
5. As constantes de estabilidade obtidas para os sistemas ternários OBISDIEN-Co(II)-*orto*-diamina aromática, em presença de oxigênio correlacionam linearmente com o pK<sub>a</sub> do substrato coordenado centro metálico na cavidade do complexo binuclear.<sup>(68,69)</sup> A correlação apresentada na Figura 23 p. 75, mostra que quanto maior o valor de

- $pK_a$  do substrato maior a constante de oxigenação do complexo binuclear de oxigênio  $\mu$ -peroxo Co-OBISDIEN com o substrato.
6. A análise dos espectros UV-VIS para os sistemas Co-OBISDIEN em presença de oxigênio revelam uma banda de transferência de carga com um máximo de absorção a próximo a 370 nm<sup>(39,39)</sup> relativa ao complexo  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN. A presença do substrato coordenado ao complexo binuclear  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN mostra, também, a existência de uma banda intensa de transferência de carga com um máximo de absorção a 370 nm e um ombro próximo a 290 nm.
  7. As cinéticas da degradação do complexo binuclear de oxigênio  $\mu$ -peroxo-Co-OBISDIEN em presença do 1,2-diamino-benzeno nas três faixas de p[H] 6,6; 7,6 e 8,5 a temperatura constante de 50 °C mostram que a espécie  $LCO_2XO_2$  apresenta uma constante de velocidade mais elevada que as espécies hidróxidas do complexo cascata.
  8. A velocidade de degradação do complexo revela uma dependência com a temperatura, um aumento de 10 °C, a velocidade da reação aumenta por um fator de aproximadamente duas vezes. Assim, a energia de ativação calculada para a reação é 78,15 KJ/mol.
  9. A análise dos espectros de Massa, RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C do produto isolado da reação de degradação do complexo binuclear  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN revelam a formação da 2,3-diaminofenazina. O que vem a confirmar a constatação de Németh e colaboradores,<sup>(48,49)</sup> que, também, isolaram e caracterizaram a 2,3-diaminofenazina. Segundo Watanabe e colaboradores, este composto, é fortemente mutagênico.<sup>(46,47.)</sup>
  10. A partir das propriedades físico-químicas obtidas nos estudos de equilíbrio, UV-VIS, cinéticas de degradação do complexo binuclear de  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno coordenado e análise dos espectros de Massa, RMN<sup>1</sup>H e RMN<sup>13</sup>C foi possível sugerir um mecanismo onde a formação do complexo cascata  $\mu$ -peroxo- $\mu$ -1,2-diaminobenzeno-Co-OBISDIEN é um intermediário importante na reação de oxidação do substrato.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FENTON, D. E. Advances in Inorganic and Bioinorganic Mechanisms, vol 2, Edited by A. G. Sykes, Academic Press, London - UK. 1983.
2. LEHN, J. M.; MÉRIC, R.; VIGNERON, J. P.; WAKSMAN B. AND PASCATD, C. Molecular Recognition of Anionic Substrates. Binding of Carboxylates by a Macrobicyclic Coreceptor and Crystal Structure of its Supramolecular Cryptate with the Terephthalate Dianion. J. Chem. Soc. Chem. Commum., p. 62-64, 1991.
3. DIETRICH, B. Design of Anion Receptors : Applications. Pure & Appl. Chem., v. 65, p. 1457-1464, 1993.
4. LEHN, J. M. Binuclear Cryptates: Dimetallic Macropolycyclic Inclusion Complexes Concepts - Design - Prospects. Pure & Appl. Chem., v. 52, p. 2441-2459, 1980.
5. COUGHLIN, P. K.; LIPPARD, S. J.; MARTIN, A. E.; and BULKOWSKI, J. E. Enhanced Stability of the Imidazolate-Bridged Dicopper(II) Ion in a Binucleating Macrocycle. J. Am. Chem. Soc., v. 102, p. 7616-7617, 1980.
6. MOTEKAITIS, R. J.; MARTELL, A. E.; LECOMTE, J. P.; and LEHN, J. M. Stabilities of Mononuclear and Dinuclear Macrocyclic Complexes of OBISDIEN. Inog. Chem., v. 22, p. 609-614, 1983.
7. MARTELL, A. E.; and MOTEKAITIS, R. J. Formation and Degradation of an Oxalato- and Peroxo- Bridged Dicobalt OBISDIEN Dioxygen Complex. Binuclear Complexes as Hosts for the Activation of Two Coordinated Guests. J. Am. Chem. Soc., v. 110, p. 8059-8064, 1988.
8. SZPOGANICZ, B.; MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. Equilibrium Studies and Molecular Recognition in the Catechol- and TIRON-Bridged

Binuclear Cobalt(II) OBISDIEN Dioxxygen Complexes. Inorg. Chem., v. 29, p. 1467-1474, 1990.

- 9 BENCINI, A.; BIANCHI, A.; PAOLETTI, P. and PAOLI, P. Thermodynamic and Structural Aspects of Transition Metal Compounds, Polynuclear Complexes of Aza-Macrocycles. Coord. Chem. Rev., v. 120 p. 51-85, 1992.
10. MOTEKAITIS, R. J.; UTLEY, W. B.; and MARTELL, A. E. Iron(II) and Sulfate Binding by the Binucleating Ligands OBISDIEN, OBISTREN and OBISBAMP. Inorg. Chim. Acta., v. 212, p. 15-21, 1993.
11. SILVA, M. R.; SZPOGANICZ, B.; LAMOTTE, M.; DONARD, O. F. X.; and FAGES, F. Equilibrium Studies of Selenite and Selenate ions with the Receptor Complex Formed by  $\text{Cu}^{2+}$  and OBISDIEN. Inorg. Chim Acta., v. 236, p. 189-196, 1995.
12. HOSSEINI, M. W.; LEHN, J. M.; MAGGIORA, L.; MERTES, K. B.; and MERTES M. P. Supramolecular Catalysis in the Hydrolysis of ATP Facilitated by Macrocyclic Polyamines: Mechanistic Studies. J. Am. Chem. Soc., v. 109, p. 537-544, 1987.
13. HOSSEINI, M. W.; BLACKER, A. J.; and LEHN, J. M. Multiple Molecular Recognition and Catalysis. A Multifunctional Anion Receptor Bearing an Anion Binding Site, an Intercalating Group, and a Catalytic Site for Nucleotide Binding and Hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., v. 112, p. 3896-3904, 1990.
14. HOSSEINI, M. W.; LEHN, J. M. and MARTES, M. P. Efficient Molecular Catalysis of ATP-Hydrolysis by Protonated Macrocyclic Polyamines. Helv. Chim. Acta, v. 66, p. 2454-2465, 1983.
15. HOSSEINI, M. W. and LEHN, J. M. Binding of AMP, ADP and ATP Nucleotides by Polyammonium Macrocycles. Helv. Chim. Acta, v. 70, p. 1312-1319, 1987.

16. ANDRÉS, A.; ARAGÓ, J.; BENCINI, A.; BIANCHI, A.; DOMENECH, A.; FUSI, V.; GARCÍA, E.; PAOLETTI, P. and RAMÍREZ, J. A. Interaction of Hexaazaalkanes with Phosphate Type Anions. Thermodynamic, Kinetic, and Electrochemical Considerations. Inorg. Chem., v. 32, p. 3418-3424, 1993.
17. COUGHLIN, P. K.; DEWAN, J.C.; LIPPARD, S. J.; WATANABE, E.; and LEHN, J. M. Synthesis and Structure of the Imidazolate Bridged Dicopper(II) Ion Incorporated into a Circular Cryptate Macrocyclic. J. Am. Chem. Soc., V. 101, p. 265-266, 1979.
18. COUGHLIN, P. K.; MARTIN, A. E.; DEWAN, J. C.; WATANABE, E.; BULKOWSKI, J. E.; LEHN, J. M.; and LIPPARD, S. J. Synthesis and Structure of the Imidazolate-Bridged Dicopper(II) Ion in Two Binucleating Macrocyclics. Inorg. Chem., v. 23, p. 1004-1009, 1984.
19. MOTEKAITIS, R. J.; RUDOLF, P. R.; MARTELL, A. E.; and CLEARFIELD, A. Crystal and Molecular Structure of the ( $\mu$ -Hydroxo)dicopper(II) OBISTREN Complex. Inorg. Chem., v. 28, p. 112-115, 1989.
20. NGWENYA, M. P.; CHEN, D. MARTELL, A. E.; and REIBENSPIES, J. Oxygenation of a Copper(I) Complex of a Binucleating Macrocyclic Schiff Base Ligand Derived from 1,4,7-Triazaheptane and Furan-2,5-dicarboxaldehyde. Inorg. Chem., v. 30, p. 2732-2736, 1991.
21. MARTELL, A. E. The Use of Crystal Structures to Elucidate Solution Coordination Chemistry. Mat. Chem. and Phys., v. 35, p. 273-280, 1993.
22. MARTELL, A. E.; and MOTEKAITIS, R. J. Formation and Degradation of an Oxalato and Peroxo Bridged Dicobalt OBISDIEN Dioxygen Complex: A Binuclear Complex as Host for the Activation of Two Coordinated Guests. J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 915-916, 1988.

23. MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. The Dioxygen Carrier Properties of the Dicobalt-OBISTREN Cryptate in Aqueous Solution. J. Chem. Soc., Chem. Commun. p. 1020-1022, 1988.
24. MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. Dicobalt-OBISTREN Cryptate as a Reversible Dioxygen Carrier for Oxygen Separation and Transport. J. Am. Chem. Soc., v. 110, p. 7715-7719, 1988.
25. BASALLOTE, M. G.; and MARTELL, A. E. New Multidentate Ligands. 29. Stabilities of Metal Complexes of the Binucleating Macrocyclic Ligand BISBAMP and Dioxygen Affinity of its Dinuclear Cobalt(II) Complex. Inorg. Chem., v. 27, p. 4219-4224, 1988.
26. MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. A New Catalytic System for Activation of Molecular Oxygen Within the Cavity of a Dinuclear Macrocyclic Complex. Redox Reaction of the ( $\mu$ -Mesoxalato) ( $\mu$ -peroxo)dicobalt-OBISDIEN Complex. Inorg. Chem., v. 30, p. 694-700, 1991.
27. MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. Molecular Recognition by Protonated OBISDIEN and Its Metal Complexes. Inorg. Chem., v. 31, p. 5534-5542, 1992.
28. MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J. ROCKCLIFFE, D.; MENIF, R.; and NGWENYA, P. M. Binuclear Macrocyclic and Macrobicyclic Complexes for Dioxygen Activation and Transport. Pure & Appl. Chem., v. 66 p. 859-866, 1994.
29. CHEN, D.; MOTEKAITIS, R. J.; MURASE, I.; and MARTELL A. E. The Synthesis of Binucleating Polyaza Macrocyclic and Macrobicyclic Ligands and the Dioxygen Affinities of Their Cobalt Complexes. Tetrahedron, v. 51, p. 77-88, 1995.
30. MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. Molecular Recognition of Phosphite and Phosphate by the Cobalt(II)-OBISDIEN System and Oxidation of

Phosphite to Phosphate by Coordinated Molecular Oxygen. Inorg. Chem., v. 33, p. 1032-1037, 1994.

31. ROCKCLIFFE, D. A.; and MARTELL, A. E. The Stoichiometric and Catalytic Oxidation of Various Substrates with a Novel Macrocyclic Binuclear Copper(I) Dioxygen Complex as an Intermediate. J. Chem. Soc. Chem. Commun., p. 1758-1760, 1992.
32. LU, QIN; MOTEKAITIS, R. J.; REIBENSPIES, J. J., and MARTELL, A. E. Molecular Recognition by the Protonated Hexaaza Macrocyclic Ligand 3,6,9,16,19,22-Hexaaza-27,28-dioxatricyclo[22.2.1.1<sup>11,14</sup>]octacosane-1(26),11,13,24-tetrane. Inorg. Chem., v. 34, p. 4958-4964, 1995.
33. JUREK, P. E.; MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R. J.; and HANCOCK, R. D. Molecular Recognition of Pyrophosphate by OBISDIEN and by Its Mononuclear and Dinuclear Copper(II) Complexes. A Thermodynamic and Molecular Mechanics Study. Inorg. Chem., v. 34, p. 1823-1829, 1995.
34. ROSSO, N. D.; SZPOGANICZ, B.; MOTEKAITIS, R. J.; and MARTELL, A. E. Equilibrium studies of 1,2-diaminobenzene and 3,4-diaminobenzoate anion with dinuclear cobalt(II)-OBISDIEN. Inorg. Chim. Acta, v. 227, p. 49-56, 1994.
35. MARTELL, A. E.; and SAWYER, D. T. Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals. Plenum Publishing, New York, 1988.
36. BARTON, D. H. R.; MARTELL, A. E.; and SAWYER, D. T. The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation., Plenum Press, New York and London, 1993.
37. JONES, R. D.; SUMMERVILLE, D. A.; and BASOLO, F. Synthetic Oxygen Carriers Related to Biological Systems. Chem. Reviews., v. 79, p. 139, 1979.

38. LIPPARD, S. J. Progress in Inorganic Chemistry. John-Wiley & Sons, Interscience Publication, New York, v. 40 1992.
39. YAMANARI, K.; MORI, M.; DOGI, S.; and FUYUHIRO, A. Synthesis and Structures of the Doubly Bridged Dinuclear Cobalt(III) Peroxo Complexes  $[(\text{tren})\text{Co}(\mu\text{-O}_2)(\mu\text{-SR})\text{Co}(\text{tren})]^{n+}$ , [Tren = Tris (2-aminoethyl)amine; SR = Thiosulfate (2-) and Benzenethiolate (1-)]. Inorg. Chem., v. 33, p. 4807-4809, 1994.
40. MAEDER M.; and MÄCKE H. R. Molecular Oxygen, Superoxide, and Peroxide as Ligands in a  $\text{CoN}_5$  Complex. Inorg. Chem., v. 33, p. 3135-3140, 1994.
41. SIMÁNDI, L. I.; BARNA, T.; SZEVEÉNYI, Z.; and NÉMETH, S. Homogeneous Catalytic Oxidation of *o*-Substituted Anilines with Dioxygen in the Presence of Cobalt and Manganese Complexes. Pure & Appl. Chem., v. 64, p. 1511-1518, 1992.
42. PENG, S-M.; and LIAW, D-S. Cu(II) Ion Catalytic Oxidation of *o*-Phenylenediamine and Diaminomaleonitrile and the Crystal Structure of the Final Products. Inorg. Chim Acta., v. 113, p. L11-L12, 1986.
43. NOGAMI, T.; HISHIDA, T.; SHIROTA, Y.; and MIKAWA, H. Reaction of *o*-Benzoquinone Di-Imine with *o*-Phenylenediamine. Chemistry Letters., p. 1019-1022, 1973.
44. NOGAMI, T.; HISHIDA, T.; YAMADA, M.; MIKAWA, H.; and SHIROTA, Y. Formations and Reactions of *o*-Benzoquinone Mono- and Di-iminas. Bull. Chem. Soc. Japan., v. 4, p. 3709-3714, 1975.
45. KAJIMOTO, T.; TAKAHASHI, H.; and TSUJI, J. Copper-catalyzed Oxidation of *o*-Phenylenediamines to *cis,cis*-Mucononitriles. J. Org. Chem., v. 41, p. 1389-1392, 1976.
46. WATANABE, T.; HIRAYAMA, T.; and FUKUI, S. Phenazine Derivatives as the Mutagenic Reaction Product from *o*- or *m*-Phenylenediamine derivatives with Hydrogen Peroxide. Mutation Research., v. 227, p. 135-145, 1989.

47. WATANABE, T.; HIRAYAMA, T.; and FUKUI, S. The Mutagenic Modulating Effect of *p*-Phenylenediamine on the Oxidation of *o*- or *m*-Phenylenediamine with Hydrogen Peroxide in the Salmonella Test. Mutation Research., v. 245, p. 15-22, 1990.
48. NÉMETH, S.; and SIMÁNDI, L. I. Cobalt(II) Ion Catalyzed Oxidative Cyclization of *o*-Phenylenediamine in the Presence of Dioxygen. Synthesis of Substituted 2H-Benzimidazoles and 2,3-Diaminophenazine. Journal of Molecular Catalysis., v. 14, p. 241-246, 1982.
49. NÉMETH, S.; and SIMÁNDI, L. I. Competition of Oxygen Insertion and Dehydrogenation in the *o*-Phenylenediamine/Ph<sub>3</sub>P/Cobalt(II) Catalyst System. Journal of Molecular Catalysis., v. 22, p. 341-348, 1984.
50. PENG, S-M.; CHEN, C-T.; LIAW, D-S.; CHEN, C-I.; and WANG Y. Establishment of the Bond Patterns of *o*-Benzoquinonediimine and Semi-*o*-benzoquinonediimine: Crystal Structures of Metal Complexes, [Fe<sup>II</sup>(bqdi)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, [Co<sup>II</sup>(s-bqdi)<sub>2</sub>] and [Co<sup>III</sup>Cl(s-bqdi)<sub>2</sub>]. Inorg. Chim Acta., v. 101, p. L31-L33, 1985.
51. CHENG, H-Y.; and PENG, S-M. Synthesis and Crystal Structure of *o*-Phenylenediaminebis(*o*-benzoquinonediimine)ruthenium(II) Hexafluorophosphate. Inorg. Chim. Acta, v. 169, p. 23-24, 1990.
52. NÉMETH, S.; SIMÁNDI, L. I.; ARGAY, G., and KÁLMÁN, A. Formation of Bis(*o*-benzosemiquinonediiminato)-Cobalto(III) Derivatives by Oxidation of *o*-PhenylenediamineCobalt(II) Complexes with O<sub>2</sub>. Inorg. Chim. Acta, v. 166 p. 31-33, 1989.
53. MARTELL, A. E.; and MOTOKAITIS, R. J. The Determination and Use of Stability Constants. VCH Publishers: New York, 2nd Ed., 1992.
54. SKOOG, D. A.; WEST, D. M. Principles of Instrumental Analysis Sec. Ed. Saunders College Philadelphia, 1980.

55. BAES JR, C. F.; and MESMER R. E. The Hydrolysis of Cations. John-Wiley & Sons, Interscience Publication, New York, 1976.
56. NAKON, R.; and MARTELL, A. E. N,N,N''', N'''-Diglycylethylenediamine-tetraacetic Acid. A New Cobalt(II) Oxygen Carrier. Inorg. Chem., v. 11, p. 1002-1006, 1972.
57. NAKON, R.; and MARTELL, A. E. Oxygen Complexes of Triethylenetetraminecobalt(II) in Aqueous Solution. J. Am. Chem. Soc., v. 11, p. 3026-3029, 1972.
58. LEWIS, G. W. and RANDALL, M. J. Am. Chem. Soc., v 43, p. 1112, 1921.
59. SCHWARZENBACH, G.; and FLASCHKA, H. Complexometric Titration. Methuen & CO. London 1969.
60. LEHN, J. M.; PINE, S. H.; WATANABE, E. and WILLARD, A. K. Binuclear Cryptates. Synthesis and Binuclear Cation Inclusion Complexes of Bis-tren Macrobicyclic Ligands. J. Am. Chem. Soc., v. 99, p. 6766-6768, 1977.
61. COMARMOND, J.; PLUMERÉ, P.; LEHN, J. M.; AGNUS, Y; LOUIS, R. WEISS, R.; KAHN, O. and BADARAU, I. M. Dinuclear Copper(II) Cryptates of Macrocyclic Ligands: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties. Mechanism of the Exchange Interaction through Bridging Azido Ligands. J. Am. Chem. Soc., v. 104, p. 6330-6340, 1982.
62. ROSSO, N. D.; DEBACHER, N.; SZPOGANICZ, B.; and MARTELL, A. E. Estudos dos Equilíbrios do íon Brometo com as Formas Protonadas do Macrocíclico OBISDIEN e com o Complexo Binuclear Co(II)-OBISDIEN. Química Nova, v. 18, p. 421-424, 1995.
63. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; and KRIZ, G. S. Introduction to organic Laboratory Techniques. A contemporary Approach, Saunders College Publishing, Washington, 1982.

64. SMITH R. M.; MARTEL, A. E.; and MOTEKAITIS, R. J. Critical Stability Constants of Metal Complexes., NIST - Database 46, Gaithersburg, MD, USA, 1994.
65. KINA, K. and TÔEI, K. Stability Constants of Cu(II) Chelates with o-Phenylenediamine Derivatives. Bull. Chem. Soc. Japan, v. 44, p. 1289-1293, 1971.
66. BUKER, U.; and ALLINGER, N. L.; Molecular Mechanics, U., ACS Monograph Series, N° 157, 1990.
67. WILKINS, R. G. The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes, Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1974.
68. MOORE, J. W.; and PEARSON, R. G. Kinetics and Mechanism. Third Edition, John-Wiley & Sons, Interscience Publication, New York, 1981.
69. HARRIS, W. R.; TIMMONS, J. H.; and MARTELL, A. E. Short Communication Stabilities of Monobridged Binuclear Cobalt Dioxygen Complexes: a Linear Free Energy Relationship. J. Coord. Chem., v . 8, p. 251-253, 1979.
70. NIEDERHOFFER, E. C.; TIMMONS, J. H.; and MARTELL. A. E. Thermodynamics of Oxygen Binding in Natural and Synthetic Dioxygen Complexes. Chem. Rev., v. 84, p. 137-203, 1984.
71. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. and MORRIL, T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: Ed. John Wiley & Sons, 1991.
72. PRETSCH, E.; SIMON, W.; CLERC, T and SEIBL, J. Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds <sup>13</sup>C-NMR <sup>1</sup>H-NMR IR MS UV/VIS. Sec. Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989.