UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**OXIDAÇÕES ELETROQUÍMICAS DE DERIVADOS DE ORGANO-
COBALTO (III) COM ESTRUTURA ELETRÔNICA DESLOCALIZADA -
MODELOS DO COENZIMA B₁₂**

ASSIS VICENTE BENEDETTI
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROFA. DRA. HELENA LI CHUM
ORIENTADORA

SÃO PAULO
1977

A ANGELA E SEUS PAIS

A TATIANA

A MEUS PAIS

À Dra. HELENA LI CHUM e ao Dr. TIBOR RABOCKAI

meu agradecimento

pelos conhecimentos comunicados, pela orientação segura, pela dedicação e interesse que devotaram a este trabalho e pela amizade demonstrada.

Ao Dr. Edward R. Dockal pela colaboração e sugestões para es
te trabalho

Ao Prof.Dr. Ivo Jordan pelas sugestões e incentivo

Ao Dr. Ivo Giolito pelo apoio constante desde a graduação

Ao Colega José C. Chitolina, companheiro desta jornada, pelo
apoio e incentivo

Ao Colega Massao Ionashiro, pelo incentivo constante assumin
do maior parte das atividades docentes

Aos colegas do Departamento de Bioquímica do Instituto Básico
de Biologia Médica e Agrícola da UNESP, pelo apoio e incentivo durante o
Curso de Pós-Graduação

Aos Drs. Yukino Miyata e Nilo Z. Kiyan pelo valioso auxílio
prestado na purificação da dimetilformamida

Aos Drs. Eduardo de A. Neves e Hélio Chagas, por colocarem à
disposição alguns aparelhos

Aos Srs. Antonio G.M. da S. Airoso e Waldemar Perin, pelo au
xílio prestado na manutenção da aparelhagem

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação pelas proveitosas dis
cussões

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo e Institi
tuto Básico de Biologia Médica e Agrícola do Campus de Botucatu, pela oportu
nidade oferecida

A Sra. Sonia Maria B. Eburneo, pelo serviço de datilografia,
ao Sr. Antonio A. Martins, pela confecção dos desenhos e aos Drs. Pedro H.
Lucchiari, Mateus Sugizaki, Tarciso A. Barbieri e Mário R.H. de Almeida ,
pela concessão da máquina de datilografia

Aos funcionários do Instituto de Química da USP e do Institutu
to Básico de Biologia Médica e Agrícola do Campus de Botucatu pela colabora
ção

sinceramente agradeço.

- Í N D I C E -

	Pág.
INTRODUÇÃO	1
 I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS VITAMINAS B ₁₂ , B _{12a} , B _{12r} , B _{12s} , COENZIMA B ₁₂ E SEUS DERIVA DOS E COMPOSTOS-MODELO DO COENZIMA B ₁₂	3
I.1. Considerações Gerais	3
I.2. Eletroquímica da vitamina B ₁₂	8
I.3. Eletroquímica do Coenzima B ₁₂ e seus derivados	23
I.4. Eletroquímica dos Compostos-Modelo do Coenzima da vitami na B ₁₂	25
I.4.1. Redução	25
I.4.2. Oxidação	30
I.5. Comportamento dos Compostos-Modelo em algumas reações de Importância Biológica	34
 II. VOLTAMETRIA CÍCLICA	37
II.1. Transferência de Carga Reversível	37
II.2. Transferência de Carga Irreversível	39
II.3. Transferência de Carga Reversível seguida de Reação Química Irreversível de pseudo-primeira ordem (EC)	41
II.4. Eletroquímica a Baixa Temperatura	42
 III. APARELHAGEM, REAGENTES E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
III.1. Aparelhagem	49
III.2. Reagentes	50
III.2.1. Dimetilformamida-(DMF)	50
III.2.2. Perclorato de Tetraetilamônio-(TEAP)	50
III.2.3. Compostos	50
III.3. Procedimento Experimental	50
III.3.1. Preparo das soluções	50
III.3.2. Determinação da Área do Eletrodo	51
III.3.3. Obtenção dos Voltamogramas	51

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MECANISMO DOS PROCESSOS DE ELETRODO	54
IV.1. Comportamento Eletroquímico dos Derivados (RCo(III)(SALLEN)DMF) à temperatura de 25°C	54
IV.1.1. Comportamento Eletroquímico Reversível	54
IV.1.2. Compostos com Reação Química muito rápida acoplada ao Processo Eletroquímico	70
IV.1.3. Compostos com Comportamento Eletroquímico quase-reversível	75
IV.2. Comportamento Eletroquímico dos Derivados (RCo(III)(SALLEN)DMF) à temperatura de -20°C	79
IV.2.1. Comportamento Eletroquímico Reversível	79
IV.2.2. Comportamento Eletroquímico de Compostos que apresentam adsorção	87
IV.2.3. Comportamento Eletroquímico Irreversível	90
V. DISCUSSÃO	97
VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	108
VII. RESUMO	109
VIII. SUMMARY	111
IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

INTRODUÇÃO

A química dos compostos organometálicos, especialmente contendo cobalto como íon central, teve grande impulso a partir de 1961 quando estudos cristalográficos da vitamina B_{12} , mostraram que o coenzima desta possui uma ligação σ cobalto-carbono (1). Vários trabalhos de revisão (2 , 3) salientam a importância do estudo de tais compostos sob vários aspectos, principalmente considerando possíveis implicações biológicas diretas ou potenciais dos mesmos. DODD e JOHNSON (2) mencionam um grande número de compostos considerados compostos-modelo da vitamina e coenzima B_{12} .

Os complexos de alquil-bis(salicilaldeído)etilenodiamina cobalto(III), $(RCo(SALEN))$ foram sintetizados a partir do complexo de cobalto(III) hexacoordenado tendo como ligantes axiais bases de Lewis, e de reagente de Grignard em tetrahydrofurano (THF) (4). COSTA e col. (4) observaram que estes compostos tendem estabilizar a forma pentacoordenada sendo estabelecida a seguinte ordem de estabilidade: $C_2H_5 > n-C_3H_7 \sim n-C_4H_9 > CH_3 > C_6H_5$.

A redução eletroquímica dos derivados $(RCo(SALEN))$ foi bastante estudada (2 , 5 , 6 , 7 , 8 , 9 , 10 , 11) empregando-se os métodos da polarografia e voltametria cíclica.

A oxidação eletroquímica destes compostos recebeu menor atenção. COSTA e col. (10) estudaram a oxidação eletroquímica dos derivados com $R = CH_3$, C_2H_5 , C_6H_5 e $C_6H_5CH_2$. O processo de eletrodo foi descrito como uma oxidação monoeletrônica e reversível sendo os produtos da oxidação instáveis.

VOL'PIN e col. (12) estudaram preliminarmente a oxidação eletroquímica de alguns $RCo(SALEN)$ sugerindo que a forma oxidada tem maior participação de uma espécie $Co(IV)$, razoavelmente estável e que libera o grupo orgânico R como íon de carbônio o qual reagirá prontamente com nucleófilos.

Estudos sobre a oxidação eletroquímica das organobaquocobaloximas (13) sugerem que o produto da oxidação monoeletrônica e reversível destes compostos não é simplesmente um derivado de $Co(IV)$, mas provavelmente

te o estado fundamental tem contribuições de outras formas como Co(III).R , fatos estes corroborados qualitativamente por medidas de EPR de HALPERN e col. (14).

Com base nestas informações decidiu-se estudar de maneira sistemática outros compostos organometálicos de Co(III) .

O objetivo deste trabalho é estudar sistematicamente a oxidação eletroquímica dos derivados (RCo(SALEN)) onde $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, i\text{-C}_4\text{H}_9, s\text{-C}_4\text{H}_9, c\text{-C}_6\text{H}_{11}, c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, procurando verificar estabilidade da ligação cobalto-carbono e principalmente a influência dos grupos R sobre o comportamento eletroquímico destes compostos.

O esquema deste trabalho é o seguinte: no primeiro capítulo apresenta-se uma revisão da eletroquímica da vitamina B_{12} e do coenzima B_{12} no sentido de situar melhor os compostos-modelo do coenzima B_{12} . Ainda neste capítulo é incluída uma revisão sobre a redução e oxidação eletroquímica dos compostos-modelo do coenzima B_{12} , bem como observações sobre o comportamento dos compostos-modelo em algumas reações de importância biológica.

No segundo capítulo é apresentada uma breve discussão dos processos de eletrodo utilizando o método da voltametria cíclica.

No terceiro capítulo descreve-se sucintamente a parte experimental. No quarto capítulo, são apresentados os resultados e discussão dos processos de eletrodo.

No quinto capítulo, desenvolve-se uma discussão bastante genérica dos resultados obtidos com o objetivo de dar uma visão global do trabalho.

No sexto capítulo, colocam-se sugestões para trabalhos posteriores.

I. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE O COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DAS VITAMINAS B_{12} , B_{12a} , B_{12r} , B_{12s} , COENZIMA B_{12} E SEUS DERIVADOS E COMPOSTOS - MODELO DO COENZIMA B_{12}

I.1. Considerações Gerais

Por volta de 1926, um grupo de pacientes acometidos de anemia perniciosa foi submetido a uma dieta especial. O fígado fazia parte de tal regime. Os indivíduos foram recuperados quase na totalidade, tendo variado o tempo de tratamento (15). Seguiram-se vários ensaios com fígado, no sentido de concentrar, isolar e testar o fator anti-anemia perniciosa, conforme mencionado por RICKES e col. (16). Em 1948, este mesmo grupo (MERCK & Co.) bem como, SMITH e PARKER (Glaxo Laboratories ltd.) (17) isolaram o fator LLD, que recebeu o nome de vitamina B_{12} .

Estudos da degradação hidrolítica (18) e também por difração de raios-X (19) serviram para elucidar a estrutura da vitamina B_{12} . Através de medidas da susceptibilidade magnética (20, 21), e da titulação amperométrica da vitamina B_{12} (22) concluiu-se que o cobalto se encontra no estado trivalente. As características gerais da vitamina B_{12} estão descritas em detalhe na literatura (23).

Merece destaque o trabalho publicado em 1959 (24) que relata o isolamento de um coenzima B_{12} , cuja determinação da estrutura (1) mostrou o 5'-desoxiadenosil ocupando a posição axial superior de coordenação do cobalto, em lugar do grupo cianeto da vitamina B_{12} . Cumpre salientar que o restante da molécula é igual ao da vitamina B_{12} .

A tabela 1 apresenta os principais compostos a serem incluídos na presente revisão (2 , 3 , 8 , 9 , 25 , 26).

Entre 1955 e 1961 vários compostos com ligação Co-C como acetiletos (49), metiltetracarbonil (50), aliltricarbonil (51), alquil e aril derivados do tipo $(CoR_2(PEt_2Ph)_2)$ (52) foram preparados. Para os últimos resultaram compostos estáveis para R igual a mesitila, pentaclorofenila, 2-bifenila e 2-metil-1-naftila e com outros grupos arila e alquila se mostraram instáveis. Concluíram haver necessidade da presença de grupos volumosos na posição orto do grupamento fenila para produzir compostos estáveis. Todos estes compostos sofrem reações de autooxidação e são de

TABELA I.1.

Principais Compostos incluídos nesta revisão

R-cobinamida (2)

R-cobamida (2)

R-cobalamina

(2, 16, 17, 27)

(2, 24, 28, 29, 30, 31)

Coenzima B₁₂

Cont. TABELA I.1. Compostos-modelo do coenzima B₁₂

Ligante equatorial	Nomenclatura	Composto do cobalto	Abreviaturas mais usadas	Referências sobre preparação dos compostos
dimetil glioxi- mato	(RCo(III)(OH) ₂ .B)	(RCo(DMG) ₂ .B) , (RCo(dmgH) ₂ .B)	(2, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37)
1-2-bis(diacetate)- dimethylglyoximate	(RCo(III)(DO)(DOH) en.B) ⁺	(RCo(doenH) ₂ .B) ⁺ , (RCo(dmed) ₂ .B) ⁺	(2, 31)
1-3-bis(diacetate)- dimethylglyoximate	(RCo(III)(DO)(DOH) pn.B) ⁺	(RCo(dotnH) ₂ .B) ⁺ , (RCo(tméd) ₂ .B) ⁺	(2, 31, 36, 39, 40)

Cont. TABELA I.1. Compostos-modelo do coenzima B₁₂

Ligante equatorial	Nomenclatura	Composto do cobalto	Abreviaturas mais usadas	Referências sobre preparação dos compostos
bis(dimetilglicoxifluoroborato)	(RCo(III)(D ₂ B ₂ F ₄).B)	(RCo(dmgbF ₂) ₂ .B)	(2, 31, 33, 34)
bis(acetilacetona) etilenodiamina	(RCo(III)(BAE).B)	(RCo(acacen).B)	(2, 40, 41, 42, 43)
bis(salicilaldeído) etilenodiamina	(RCo(III)(SALEN).B)		(2, 4, 40, 43, 44, 45, 46, 47, 48)

Cont. TABELA I.1. Compostos-modelo do coenzima B₁₂

Ligante equatorial	Nomenclatura	Composto do cobalto	Abreviaturas mais usadas	Referências sobre preparação dos compostos
bis(salicilaldeí do) propilenodíi mina	(RCo(III)(SALPN).B)		(2)
bis(salicilaldeí do) γ, γ'dipropi lenoamina	(RCo(III)(SALPR).B)	(RCo(saldpt).B)	(2)
bis(salicilaldeí do) o-fenilenodí imina	(RCo(III)(SALOPH).B)	(RCo(salphen).B)	(2, 40)
bis(7,7'-dimetil salicilaldeído) etilenodíimina	(RCo(III)(OIAPHEN).B)	(RCo(7,7'-Me ₂ -Sa len).B)	(2, 40)

(R) é um radical alquila ou arila não substituído ou substituído; (B) é uma base de Lewis.

compostos por aquecimento e solventes próticos. Já o coenzima B_{12} , forma pela qual encontramos a maior parte da vitamina B_{12} na natureza (24), possui uma ligação σ Co-C bastante estável. Vários fatores indicaram a possibilidade de se sintetizar compostos com características semelhantes às da vitamina B_{12} e às do coenzima B_{12} . Dentre elas podemos citar a estabilidade, provavelmente devida ao sistema corrinóide e o acesso relativamente fácil a compostos de Co(III), Co(II), Co(I) e mesmo Co(IV) (2). O que foi exposto e principalmente o papel potencial do ponto de vista biológico destes compostos-modelo provocou grande progresso na síntese dos mesmos sendo que seu número eleva-se a mais de mil.

Os complexos organocobalto(III) podem ser agrupados em duas classes: a primeira constituída de um número menor de compostos e dela fazem parte os hexaacetiletos, alguns cis-dialquilcobalto(III) e os π -ciclopentadienilcobalto(III); a segunda, envolve um grupo muito grande de compostos com nitrogênio e/ou oxigênio como ligantes doadores presos ao cobalto, além do grupo orgânico (2). Abordaremos nesta revisão somente aspectos relativos a compostos da última classe, contendo uma base de Schiff como ligante equatorial di-, tetra-, e pentadentado.

Os alquilcobalto(III) contendo como ligantes equatoriais os mencionados na tabela I. são considerados compostos-modelo do coenzima B_{12} . Para a ligação σ Co-C ser estabilizada é essencial um campo ligante plano muito forte, não sendo necessário para isso que os átomos coordenantes sejam obrigatoriamente nitrogênio, mas podem ser cianetos ou átomos de oxigênio substituindo parcialmente os de nitrogênio (53).

O caráter da ligação cobalto-carbono, as propriedades físicas e químicas dos complexos-modelo do coenzima B_{12} estão descritos na literatura (2 , 3 , 8 , 26 , 54 , 55 , 56 , 57).

I.2. Eletroquímica da Vitamina B_{12}

Os primeiros estudos eletroquímicos da vitamina B_{12} tiveram início logo após o seu isolamento e utilizaram a polarografia. Assim, FANTES et al. (58), em 1949, encontraram uma onda bem definida com $E_{1/2} = -1,53$ V. O eletrólito suporte foi o nitrato de potássio, tendo como eletrodos de trabalho e referência EMG e E.C.S. respectivamente. A concentração da vitamina B_{12} foi da ordem de 10^{-5} M. O máximo que suplantava a onda

a potenciais mais negativos, diminuiu com o aumento do pH. Usando concentrações maiores o grupo de DIEHL (59) observou o mesmo máximo. Os dois grupos encontraram linearidade entre a altura do máximo e a concentração da vitamina B_{12} . Os últimos atribuíram tal comportamento à hidrogenação catalítica ou a um fenômeno de adsorção. Estudaram (59) ainda o comportamento da vitamina B_{12} na faixa de +0,40 a -2,00 V vs. E.C.S. variando o eletrólito suporte. Encontraram uma onda polarográfica irreversível com $E_{1/2} = -1,12$ V que variou ligeiramente com a mudança do eletrólito suporte e se mostrou independente do pH. Com a equação de ILKOVIČ e com o valor do coeficiente de difusão, determinado experimentalmente, obtiveram um valor de $n = 2,0$, concluindo que o processo de eletrodo com $E_{1/2} = -1,12$ V é a redução de $Co(III)$ a $Co(I)$.

A vitamina B_{12a} (vide tabela I.2) possui um grupo HO^- substituindo o grupo CN^- da cianocobalamina (60). JASELSKIS e DIEHL (61) encontraram duas ondas catódicas monoeletrônicas em K_2SO_4 0,1N. A primeira onda catódica da B_{12a} apresenta potencial de meia-onda igual ao da primeira onda anódica da B_{12r} , sendo interpretadas como: $B_{12a} + e^- \rightleftharpoons B_{12r}$. Atribuíram a prováveis impurezas o aparecimento de uma pequena onda entre as duas ondas da B_{12a} , sendo que a mesma diminui e é deslocada para potenciais mais negativos com a diminuição do pH. O $E_{1/2}$ da primeira onda é -0,06 V vs. E.C.S.. A segunda onda com $E_{1/2} = -1,02$ V vs. E.C.S. é monoeletrônica, com potencial de meia onda semelhante ao da segunda onda da B_{12r} , e foi atribuída ao processo: $B_{12r} + e^- \rightleftharpoons B_{12s}$.

TABELA I.2.

Abreviatura das diferentes cobalaminas

Cobaláminas	Ligante axial superior	Estado de oxidação formal do cobalto
B_{12}	CN^-	$Co(III)$
B_{12a}	HO^- ou H_2O dependendo do pH	$Co(III)$
B_{12r}	ausente ou com ligante fracamente coordenado	$Co(II)$
B_{12s}	ausente (?)	$Co(I)$

As duas ondas da B_{12a} são independentes do pH (61). Percebe-se um comportamento polarográfico diferente entre B_{12a} e B_{12} (61), o que é reforçado pelo fato de que a B_{12a} é hidrogenada a B_{12r} sem catalisador; o mesmo não ocorre com a B_{12} , que exige a presença de óxido de platina para produzir B_{12r} (62). A B_{12r} mostrou três ondas de um elétron (61). A primeira, uma onda anódica correspondendo a oxidação de Co(II) a Co(III) e a segunda corresponde a redução de Co(II) a Co(I). A terceira onda da B_{12r} depende de muitos fatores que não estão bem claros, sendo esta multieletrônica e ocorrendo a $\sim -1,55$ V vs. E.C.S.. As duas primeiras ondas da B_{12r} se mostraram independentes do pH.

A tabela I.3 resume os dados eletroquímicos sobre as vitaminas B_{12} , B_{12a} e B_{12r} .

TABELA I.3.

Dados eletroquímicos sobre as vitaminas B_{12} , B_{12a} e B_{12r} em K_2SO_4 0,1N e a $25^\circ C$ (61)

Substância	Conc. mM	$E_{1/2}$ (V vs. E.C.S.)	D $cm^2/s \times 10^6$	n
B_{12}	0,42	-1,11	2,95	2,0
B_{12r} (a)	0,43	-0,04 (anódico)	2,95 ^(c)	1,1
		-0,95	2,95	1,0
		-1,55		
B_{12} (a)	0,30	-0,06	2,33	0,8
		-0,55 ^(e)	2,33	0,3
		-1,02	2,33	1,0
B_{12r} (b)	0,31	-0,04	2,33 ^(d)	0,9
		-0,94	2,33	1,0

(a) Obtido pela hidrogenação da vitamina B_{12} por 7 horas; (b) Obtido pela hidrogenação da vitamina B_{12a} por 6 horas; (c) Tomado como igual ao da vitamina B_{12} ; (d) Tomado como igual ao da vitamina B_{12a} ; (e) Provavelmente devido à impurezas.

Alguns redutores como Zn em pó em solução de NH_4Cl (63), íons cromosos em EDTA 0,1M (64) em pH 9,5 reduzem a B_{12a} ou B_{12} a um com

posto bastante reativo, sensível ao oxigênio, que reage com haletos de alquila e acila para dar os respectivos alquil- e acil-derivados do coenzima B_{12} . Este composto que pode fornecer o próprio coenzima B_{12} , foi chamado de B_{12s} . Reações com tiocompostos sob certas condições também conduzem à produção de B_{12s} a partir de B_{12a} (65).

TACKETT, COLLAT e ABBOTT (66) obtiveram a hidridocobalamina como o produto de redução da cianocobalamina empregando dois equivalentes de cloreto cromoso em meio alcalino em EDTA 0,1M (pH 9,6) e também por eletrólise em cátodo de mercúrio a -1,4 V vs. E.C.S.. A polarografia deste composto mostra uma onda anódica com $E_{1/2} = -0,87$ V vs. E.C.S.. A redução da cianocobalamina ao produto verde (hidridocobalamina) exige dois equivalentes do íon cromoso. A titulação amperométrica mostrou que os íons cromosos reduzem B_{12} a hidridocobalamina via B_{12r} , titulação essa executada com EDTA 0,1M tamponado em pH 9,6. A redução da B_{12r} a hidridocobalamina consumiu maior quantidade de titulante, sendo isso atribuído à reação da hidridocobalamina com água, para produzir B_{12r} e hidrogênio. COLLAT e ABBOTT (67) sugeriram que o produto de redução por dois elétrons da aquocobalamina, pode ser formulado como um derivado de Co(I) em vez de hidrido cobalamina, porém sua verificação experimental não foi conclusiva. DAS, HILL, PRATT e WILLIAMS (68) conseguiram mostrar que a B_{12s} é um derivado de Co(I). Eles partiram do seguinte esquema de reação:

Reduziram (68) eletroliticamente a B_{12a} a B_{12s} em ausência de oxigênio e registraram o pH; adicionaram iodeto de metila livre de oxigênio e mediram a mudança de pH. A produção de metilcobalamina foi total, e a mudança no pH foi desprezível, ficando demonstrado que a B_{12s} é um derivado de Co(I) altamente nucleofílico em pH neutro. Abaixo de pH 5 o cobalto pode ser protonado, mas o produto é instável, uma vez que se observa a reação $B_{12s} + H^{+} \longrightarrow B_{12r} + 1/2H_2$.

Trabalhos como o de WILLIAMS et al. (69) utilizando-se da eletrólise a potencial controlado da B_{12a} sugerem:

(a) Dois caminhos para a redução de B_{12a} a B_{12s} , sendo um diretamente e outro via B_{12r} .

(b) A B_{12s} pode catalisar a redução de alguns ânions ou da própria água.

Foram capazes de mostrar que a redução da B_{12a} a B_{12s} é dependente do pH em valores altos do mesmo sugerindo que $B_{12a} + H^+ + 2e^- \longrightarrow B_{12s} + H_2O$. Mostraram também que a redução de $B_{12r} + e^- \longrightarrow B_{12s}$ não depende do pH.

Usando polarografia, HOGINKAMP e HOLMES (70), estudaram uma série de cobalaminas e cobinamidas. A cianocobalamina apresentou uma onda de dois elétrons que independe do pH entre 1 e 12,5, cujo $E_{1/2}$ é -1,14 V em KCl e -1,33 V em KCN, vs. E.C.S. em concordância com os valores de DIEHL e col. (71); em pH > 12,5 o $E_{1/2}$ é -1,07 V. A aquocobalamina em pH neutro mostrou duas ondas monoelétrônicas (-0,03 V e -1,07 V); em pH 13,5 verificaram uma onda de dois elétrons a -1,07 V como acontece com a cianocobalamina neste pH; em solução ácida pH 2,4 onde aquocobalamina predomina apareceram duas ondas monoelétrônicas (-0,03 V e -0,75 V vs. E.C.S.), sendo a primeira mal definida e correspondendo à estequiometria de 0,5 elétrons. As ondas dos hidroxos e ciano-derivados não foram afetadas pela adição de imidazol, metilimidazol, histidina, benzimidazol, piridina, piperidina, metionina, lisina e amônia até a concentração 0,1M. Já a adição de KCN até a concentração 0,1M dá polarogramas iguais aos da dicianocobalamina para o primeiro $E_{1/2}$. Observaram que o $E_{1/2}$ torna-se mais negativo na ordem $H_2O < OH^- < CN^-$. Para ligantes fortemente nucleofílicos obtiveram uma onda de dois elétrons, devendo-se isso ao fato de que o alto potencial necessário para retirar o ligante é suficiente para reduzir o cobalto por dois elétrons. A pH 13,5 temos OH^- deslocando CN^- . Em pH 7,1 a onda da aquocobalamina a -1,07 V é bem maior que a onda a -0,75 V com pH 2,4 indicando que aqui o sítio inferior é ocupado pela água devido à protonação do dimetilbenzimidazol, já que o pKa é 2,5. Se for adicionado CN^- o $E_{1/2}$ será -1,33 V, que corresponde ao da dicianocobalamina. Então, os ligantes inferior e superior afetam o potencial de meia onda.

A tabela I.4 resume os dados polarográficos de algumas cobinamidas.

TABELA I.4.

Dados eletroquímicos para algumas cobinamidas em KCl 0,02M, com posto 0,5mM, gelatina 0,01%, a 25°C (70)

Ligante (a)			1. ^a onda		2. ^a onda	
X	Y	pH	$E_{1/2}$ V vs. E.C.S.	n	$E_{1/2}$ V vs. E.C.S.	n
H ₂ O	H ₂ O	12	-0,75	1,2	-1,02	1,1
H ₂ O	H ₂ O	6	-0,74	1,5	-	-
Im	Im	12	-0,81	2,1	-	-
CN, H ₂ O	H ₂ O, CN	12	-0,75	1,4	-1,18	1,0
CN, H ₂ O	H ₂ O, CN	6	-0,73	0,9	-1,79	1,4
CN, Im	Im, CN	12	-1,01	2,2	-	-
CN, CN	CN	12	-1,18	1,9	-	-
CH ₃	H ₂ O	12	-1,17	0,9	-1,44	1,1
CH ₃	H ₂ O	7	-1,17	1,0	-1,47 ^(b)	-
CH ₃	Im	12	-1,19	0,9	-1,43	1,1
CH ₃	CN	12	-1,25	1,0	-1,36	1,1
n-Pr	H ₂ O	12	-1,24	0,7	-1,52	1,3
n-Pr	H ₂ O	6	-1,26	1,6	-	-
n-Pr	CN	12	-1,26	1,2	-1,48	1,3

(a) Todos os ligantes em concentração 0,1M; (b) Onda mal definida;

X Ligante axial superior; Y Ligante axial inferior.

Para as cobinamidas (70) com os dois ligantes axiais iguais observou-se uma onda de dois elétrons sendo que o aumento do caráter nucleofílico torna os $E_{1/2}$ mais negativos (diaquo -0,74; diimidazol -0,81 e diciano -1,18 V vs. E.C.S.). Comparando aquocobalamina e diaquocobinamida notaram que a ausência do nucleotídeo altera bastante a afinidade eletrônica do cobalto. O impedimento estérico e as diferenças na densidade eletrônica no metal fazem as cobalaminas e cobinamidas reagirem de maneira diferente com os haletos de alquila secundários.

As duas formas de cianoaquocobinamida mostram duas ondas com $E_{1/2}$ de -0,75 V e -1,18 V em pH 12. Em solução o seguinte equilíbrio é estabelecido à temperatura ambiente:

Como o equilíbrio é estabelecido lentamente, por cromatografia de papel (70) são separados os dois compostos à temperatura de 3°C. Assim a onda a -0,75 V vs. E.C.S., redução por dois elétrons, corresponde ao composto (I), e a onda com $E_{1/2} = -1,18$ V vs. E.C.S. corresponde a redução por dois elétrons do composto (II). Das alturas das ondas nos pH 12,4 e 6,3 concluíram que se tem respectivamente 60% e 40% de (I). Em imidazol 0,1M as duas ondas acima se converteram em uma onda de dois elétrons com $E_{1/2} = -1,01$ V, que aparece entre a do derivado de diimidazol ($E_{1/2} = -0,81$ V) e do diciano-derivado ($E_{1/2} = -1,18$ V), sugerindo que só um isômero, possivelmente com imidazol na posição superior e cianeto na inferior é reduzido no eletrodo de mercúrio. Só aparece uma onda de dois elétrons e, portanto, o equilíbrio entre os dois isômeros da imidazolcianocobinamida é rapidamente estabelecido.

TACKETT e IDE (72) fizeram um estudo eletroquímico da vitamina B₁₂ em EDTA 0,1M em pH 9,6, usando como eletrodo de referência E.C.S., utilizando polarografia, voltametria cíclica e eletrólise a potencial controlado. O voltamograma cíclico apresentou um pico catódico a -1,25 V, bem diferente do $E_{1/2} = -1,03$ obtido polarograficamente. O processo é irreversível com uma separação entre picos anódico e catódico de 0,42 V à velocidade de varredura igual 0,5 V.s⁻¹ e o gráfico de I vs. $v^{1/2}$ não é linear. O pico anódico que apareceu em -0,82 V foi atribuído a oxidação: $B_{12s} - e^- \rightarrow B_{12r}$. A B_{12r} mostrou um pico catódico em -0,94 V enquanto o $E_{1/2}$ obtido polarograficamente é -0,89 V. Surgiu um pico anódico em -0,80 V, correspondendo $B_{12s} \rightarrow B_{12r} + e^-$. O voltamograma cíclico da B_{12s} é idêntico ao da B_{12r}. Este último processo é rápido, enquanto os de B₁₂ e B_{12r} a B_{12s} se mostraram lentos pela voltametria cíclica. Apareceram outros picos em potenciais mais negativos, e sobre um deles TACKETT e IDE (72) chegaram à conclusão de que se deve a um pico catalítico de hidrogênio. Este pico (em -1,48 V) mostrou-se reversível em soluções frescas de B₁₂, mas irreversível em soluções de B_{12a} ou soluções de diversas semanas, sendo que o pico anódico desapareceu e I vs. $v^{1/2}$ não foi linear.

YAMADA et al. (73) encontraram que a B_{12r} reage com iodeto de metila em solução aquosa salina sob condições anaeróbicas no escuro sem a adição de agente redutor. Para explicar a formação de igual quantidade de B_{12a} e metilcobalamina sugeriram o desproporcionamento da B_{12r} como primeira etapa do mecanismo de sua reação com iodeto de metila. O mecanismo proposto é:

HALPERN e MAHER (74) propuseram outro mecanismo para a reação da B_{12r} com iodeto de metila:

BIRKE et al. (75) estudaram a possibilidade do mecanismo de YAMADA (73) através do cálculo da constante de desproporcionamento (K_D) e determinaram os valores dos potenciais de meia onda da B_{12a} , B_{12r} e B_{12s} em vários eletrólitos suporte variando o pH. A B_{12a} apresentou duas ondas monoelétrônicas em solução aquosa de Na_2SO_4 0,1M correspondendo aos processos $B_{12a} + e^- \longrightarrow B_{12r}$ e $B_{12r} + e^- \longrightarrow B_{12s}$ respectivamente. A variação do pH influencia os valores da corrente de difusão (I_d) da primeira onda e do $E_{1/2}$ da segunda onda polarográfica. O aumento do pH desloca o $E_{1/2}$ para valores mais negativos tornando-se independente do mesmo para valores de pH $\geq 5,5$. A inclinação do gráfico de $E_{1/2}$ vs. pH sugere que um íon H^+ está envolvido na redução de B_{12r} a B_{12s} em meio ácido. O valor do $E_{1/2}$ entre pH 5,5 a 11,3 é -0,88 V vs. E.C.S. e discorda dos valores de $E_{1/2}$ obtidos por JASELSKIS e DIEHL (61) em K_2SO_4 0,1M e HOGENKAMP e HOLMES (70) em KCl 0,02M, porém concorda com os valores obtidos por TACKETT et al. (66) em várias soluções tampão (vide tabela I.5). Já o valor do $E_{1/2}$ obtido em pH 2,8 concorda com o valor do $E_{1/2}$ obtido por HOGENKAMP e HOLMES (70) em pH 2,4. Em pH $> 8,0$ o valor de I_d para a primeira onda de redução da B_{12a} decresce com o aumento do pH, o que pode ser atribuído à conversão de aquo a hidroxocobalamina ($pK = 7,5$) considerando que a última não fornece onda monoelétrica. A B_{12r} pura mostra uma onda anódica e uma onda catódica de alturas aproximadamente iguais. Considerando como critério de reversibilidade o valor de n obtido da inclinação do gráfico de $E_{1/2}$ vs. $\log (I_d - I)/I$ (vide tabela I.6.) para as ondas anódica e catódica

TABELA I.5.

Dados eletroquímicos sobre as cobalaminas:

a) Obtidos a partir da polarografia

Cobalaminas	pH	Eletrolito suporte (meio aquoso)	$E_{1/2}$ (V vs. E.C.S.)	Reação proposta	Referências
B ₁₂	-	K ₂ SO ₄ 0,1N	-1,12	Co(III) → Co(I)	61
B ₁₂	9,5	EDTA 0,1M	-1,02	"	64
B ₁₂	12,4	KCl 0,02M	-1,14	"	70
B _{12a}	5,3 a 10,1	K ₂ SO ₄ 0,1N	-0,04	Co(III) → Co(II)	61
B _{12r}	6,5	Na ₂ SO ₄ 1,0M	-0,015	Co(II) → Co(III)	75
B _{12r}	4,9	(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇ 0,1M	-0,089	"	75
B _{12r}	7,4	KH ₂ PO ₄ 0,07M+Na ₂ HPO ₄ 0,07M	-0,002	"	75
B _{12s}	7,1	KCl 0,02M	-0,03	"	70
B _{12r}	5,3 a 10,1	K ₂ SO ₄ 0,1N	-1,02	Co(II) → Co(I)	61
B _{12r}	5,5 a 11,3	Na ₂ SO ₄ 1,0M	-0,88	"	75
B _{12r}	7,1	KCl 0,02M	-1,07	"	70
B _{12r}	2,8	Na ₂ SO ₄ 1,0M	-0,74	"	75
B _{12r}	2,4	KCl 0,02M	-0,75	"	70
B _{12r}	4,9	(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇ 0,1M	-0,85	"	75
B _{12r}	7,4	KH ₂ PO ₄ 0,07M+Na ₂ HPO ₄ 0,07M	-0,89	"	75
B _{12s}	9,6	EDTA 0,1M	-0,87	Co(I) → Co(II)	66

Cont. TABELA I.5.

b) Obtidos a partir da voltametria cíclica

Cobala minas	pH	Eletrólito suporte	E_{pc} (V vs. E.C.S.)	Reação proposta	E_{pa} (V vs. E.C.S.)	Reação proposta	$v(V.s^{-1})$	Ref.
B ₁₂	7,0	Na ₂ SO ₄ 1,0M + NaNO ₃ 0,1M	-0,95	Co(III) → Co(I)	-0,85	Co(I) → Co(II)	0,002	76
B ₁₂	9,3	EDTA 0,1M	-1,15	"	-0,81	"	0,250	77
B _{12a}	7,0	Na ₂ SO ₄ 1,0M + NaNO ₃ 0,1M	-0,95	"	-0,80	"	0,002	76
B _{12r}	7,8	Na ₂ SO ₄ 1,0M	-0,94	Co(III) → Co(I)	-0,83	"	0,113	75
B _{12r}	7,4	KH ₂ PO ₄ 0,07M + Na ₂ HPO ₄ 0,07M	-0,95	"	-0,81	"	0,046	75
B _{12r}	9,6	EDTA 0,1M	-0,94	"	-0,80	"	0,500	72
B _{12r}	7,8	Na ₂ SO ₄ 1,0M			+0,025	Co(II) → Co(III)	0,113	75
B _{12r}	7,0	Na ₂ SO ₄ 1,0M + NaNO ₃ 0,1M			+0,15	"	0,002	76

da B_{12r} concluíram que em meio de citrato o processo é irreversível e em meio de sulfato e fosfato são aproximadamente reversíveis.

TABELA I.6.

Resultados obtidos do gráfico de E vs. $\log (I_d - I)/I$ para as on das catódicas e anódicas da B_{12r} (75)

Meio	pH	$E_{1/2}$ (V vs. E.C.S.)	n
Na_2SO_4 0,1M			
onda catódica	6,49	-0,89	0,83
onda anódica		-0,015	0,94
$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$ 0,1M			
onda catódica	4,94	-0,85	0,86
onda anódica		-0,089	0,57
KH_2PO_4 0,07M + Na_2HPO_4 0,07M			
onda catódica	7,43	-0,89	0,73
onda anódica		-0,002	0,96

BIRKE et al. (75) estudaram o comportamento da B_{12a} e B_{12r} também por voltametria cíclica em gota pendente de Hg em solução aquosa de Na_2SO_4 1,0M (pH 7,8) e em tampão fosfato (pH 7,4). Em meio de sulfato de sódio apresenta um pico catódico para a etapa $B_{12a} + e^- \longrightarrow B_{12r}$ pouco desenvolvido. No entanto, aparece um pico catódico em -0,94 V e anódico em -0,83 V vs. E.C.S., ambos bem desenvolvidos devidos ao par B_{12r}/B_{12s} . Um outro pico anódico ocorre em 0,025 V vs. E.C.S. atribuído à oxidação de B_{12r} a B_{12a} . A B_{12a} mostra um pico catódico agudo em -0,18 V vs. E.C.S. e um segundo pico catódico que sofre interferência de um outro processo de eletrodo provavelmente a redução catalítica do íon hidrogênio em tampão fosfato. Na varredura anódica (retorno) mostra um pico em -0,03 V vs. E.C.S. que muda para o lado positivo do zero se o potencial inicial situa-se no lado positivo do mesmo 0,0 V. O ΔE_p para as ondas entre 0,0 e 0,2 V vs. E.C.S. é 150 mV. O tampão fosfato muda drasticamente a natureza das ondas do par B_{12r}/B_{12s} no voltamograma cíclico da vitamina B_{12a} . A B_{12r} em meio de sulfato apresenta $\Delta E_p = 0,08$ V ($v = 0,07$ V.s⁻¹) enquanto que em tampão de fosfato o $\Delta E_p = 0,13$ V ($v = 0,05$ V.s⁻¹). O ΔE_p do processo $B_{12r} + e^- \rightleftharpoons B_{12s}$ em tampão fosfato (pH 7,4) aumenta com o aumento da velocidade de varredura (75). Utilizando o tratamento

de NICHOLSON (78) calcularam um valor médio de $k^0 = 1,7 \pm 0,3 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ à temperatura de 22°C , sendo considerado o processo como polarograficamente reversível. BIRKE et al. (75) calcularam também a constante de desproporcionamento ($K_D = 8 \times 10^{-16}$) e estimaram a meia vida de formação de metilcobalamina pelo desproporcionamento da B_{12r} em meio de fosfato à temperatura de 22°C . Através desse cálculo indicaram que o mecanismo envolvendo o desproporcionamento não pode ser utilizado para explicar a metilação da B_{12r} pelo iodeto de metila.

A cianocobalamina ($5 \times 10^{-4} \text{ M}$) em EDTA 0,1M a pH = 9,3 mostrou uma onda de redução por dois elétrons a -1,17 V vs. E.C.S. (77). Tais valores concordam com os de TACKETT e IDE (72). Apareceu também um pico anódico a -0,81 V (77) devido à oxidação por um elétron da B_{12s} a B_{12r} , concordando com dados anteriores (72). Nas condições experimentais deste trabalho (77) não foi observada a série de picos reversíveis encontrados por TACKETT e IDE (72) para soluções recentes de cianocobalamina entre -1,5 e -1,7 V. Em certas soluções principalmente com TEAP como eletrólito suporte foram observados pares de picos inexplicados entre -1,3 e -1,7 V. Tais pares de picos foram atribuídos à adsorção e desorção da vitamina B_{12} no eletrodo, com base no trabalho de WOPSCHALL e SHAIN (79). Se KCl ou EDTA forem usados como eletrólito suporte desaparecem quase todos os pares de picos (77). Numa segunda varredura consecutiva aparece um pico catódico mal definido na região de -0,9 V que foi atribuído à redução $B_{12r} + e^- \longrightarrow B_{12s}$ (77), e só aparece após a varredura inicial na qual a B_{12r} é formada. O valor de -1,17 V vs. E.C.S. para o potencial de pico da onda de dois elétrons para a cianocobalamina concorda com o $E_{1/2}$ polarográfico, relatado anteriormente (70) (vide tabela I.6). A interconversão $B_{12r} + e^- \rightleftharpoons B_{12s}$ foi apontada como reversível por TACKETT e IDE (72), porém SWETLIK e BROWN (77) observaram que tal processo não obedece os critérios de reversibilidade. Variando-se o ligante axial (77) o pico catódico varia com a mesma tendência indicada pelos $E_{1/2}$ polarográficos (70). O pico anódico se mantém sempre na região de -0,8 V vs. E.C.S., confirmando que representa a oxidação de B_{12s} a B_{12r} .

KENYHERCZ e MARK (27) reduziram exaustivamente solução da B_{12} desoxigenada, em NaNO_3 0,1M, tendo como eletrodo de trabalho o reservatório de mercúrio. O potencial aplicado foi de -1,2 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl) durante 50 min. A cor da solução mudou de vermelho a verde-laranja e a corrente caiu para 2 a 5% de seu valor inicial. Adicionaram íons Ag^+

que precipitaram o CN^- , pois ocorre labilização da ligação Co-CN^* . Logo, adicionaram (27) o Cl^- para precipitar o excesso de Ag^+ . O potencial aplicado à solução aquosa da vitamina B_{12} conduziu a Co(II) e Co(I) , porém a última passagem é muito lenta. Assim o aparecimento da cor verde (Co(I)) é indicativo de que todo o Co(III) passou a Co(II) . Como no derivado de Co(II) o grupo CN^- é lábil, é feita a sua captura por íons Ag^+ . Precisa-se proteger o sistema do contato com o ar antes e durante a adição de Ag^+ à solução reduzida, pois o ar oxida facilmente o Co(II) a Co(III) formando B_{12} antes que a captura do CN^- seja completa. Removido o precipitado o sistema é oxidado pelo ar à aquocobalamina. O espectro da B_{12a} mostrou máximos de absorção em: 532, 412 e 359 nm. A B_{12} mostrou uma onda polarográfica de redução com $E_{1/2} = -0,87 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl enquanto a B_{12a} mostra três ondas: $E_{1/2}(1) = -0,05 \text{ V}$, $E_{1/2}(2) = -0,55 \text{ V}$ e $E_{1/2}(3) = -0,97 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl (27) sendo que tais resultados concordam com alguns dos resultados anteriores (22, 61 , 64 , 70). A onda polarográfica em $-0,55 \text{ V}$ já observada por outros (61 e 64) e atribuída a impurezas (70), foi estudada neste trabalho (27) em função do pH. Verificou-se que a mesma não ocorre até o pH atingir um valor de aproximadamente 7, e agentes supressores de máximo mudam a posição da onda. Parece que é mais adequado interpretá-la como proveniente de um fenômeno de adsorção ou um equilíbrio precedendo a transferência de elétron do que como impureza.

Recentemente, KENYHERCZ, YACYNYCH e MARK (82), investigaram a oxidação da cobalamina(I) a cobalamina(III) empregando um eletrodo de Hg-Ni opticamente transparente e em camada delgada (EOTCD). Estudaram a auto-oxidação desse composto, e a sua oxidação eletroquímica. O eletrólito suporte foi Na_2SO_4 1,0M, pH 7,0, e para o estudo da dicianocobalamina

* SCHRAUZER e LEE (80) mostraram que a B_{12r} é essencialmente uma espécie pentacoordenada de Co(II) de baixo spin em soluções neutras sob atmosfera de argônio, à temperatura de 90K e que o elétron desemparelhado se localiza num orbital $3d_{z^2}$. Este estudo se baseou na EPR, porém COCKLE, HILL, PRATT e WILLIAMS (81) discordaram de tal dedução alegando que tais medidas são incapazes de distinguir entre um composto pentacoordenado e um hexacoordenado com uma molécula de solvente na posição axial superior de coordenação.

utilizaram-se soluções de NaCN 0,1M. A célula do EOTCD recebeu a solução de Co(III) e aplicou-se potenciostaticamente um potencial de -1,0 V vs. E. C.S. até o espectro mudar completamente para Co(I) e permanecer constante. Depois seguiu-se a oxidação pelas duas condições anteriormente citadas. O espectro mostra dois máximos de absorção intermediários (410 e 475 nm) na oxidação. A razão relativa entre tais máximos depende da vazão de entrada de oxigênio na solução de cobalamina(I). Difusão rápida de oxigênio através da solução torna o valor do pico a 410 nm muito maior que a 475 nm, e o contrário ocorre quando a difusão de oxigênio é lenta. Estes fatos indicam que os picos a 410 e 475 nm pertencem a espécies diferentes, sendo que trabalhos anteriores identificavam apenas uma substância à qual chamavam de B_{12r} . A redução exaustiva de B_{12} , B_{12a} e dicianocobalamina (82) a -1,0 V vs. E.C.S. gera a cobalamina(I) designada de B_{12s} . A B_{12} e B_{12a} são comparáveis no seu comportamento quanto a reoxidação. A reoxidação ao ar da cobalamina(I) proveniente da redução da B_{12} , com máximo de absorção em 385 nm é quase completa nos primeiros 100s passando a cobalamina(II). Esta, que será chamada B_{12r} , mostra um máximo de absorção em 475 nm que cresce atingindo o valor máximo aos 400s e a seguir cai lentamente desaparecendo em cerca de 5×10^4 s. Um máximo de absorção em 360 nm, característico da cobalamina(III), começa a desenvolver-se em 10^4 s e temos a conversão completa à B_{12} aos 10^5 s. Surge também um máximo de absorção aos 200s em 410 nm que alcança o valor máximo aos 5×10^3 s e desaparece ao redor de 2×10^4 s. Neste intervalo de tempo não aparecem os máximos de absorção da cobalamina(I) e cobalamina(III). O máximo em 410 nm foi atribuído a uma B'_{12r} . Os picos a 475 e 410 nm já foram observados anteriormente (83).

No caso da reoxidação de cobalamina(I) obtida na redução de dicianocobalamina (com um excesso de 100 vezes de íons CN^-) o espectro é diferente. Em menos de 400s a dicianocobalamina é totalmente regenerada, além disso não existe o máximo em 410 nm, mostrando que o intermediário é B_{12r} . Na reoxidação de cobinamida(I) a cobinamida(III) o máximo em 410 nm não aparece, mas a velocidade de reoxidação é comparável à da cobalamina (I) (82).

A interpretação dada pelos autores (82) para o máximo em 410 nm, que não aparece na cobinamida e dicianocobalamina é de que ele corresponde à forma na qual a posição axial inferior de coordenação do cobalto é ocupada pela base. O máximo em 475 nm corresponde a B_{12r} na qual a base não ocupa esta posição de coordenação. A presença de CN^- em excesso

evita a formação de B'_{12r} ou favorece cineticamente a formação de B_{12r} .

Foi indicado (3 , 67 , 75 , 84 , 85), que cobalamina(I) é oxidada a cobalamina(II) com evolução de hidrogênio, e desproporcionamento da cobalamina(II) às formas (I) e (III). MARK e col. (82), não observaram esta reação, em concordância com BIRKE e col. (75) que consideraram os parâmetros cinéticos e termodinâmicos como desfavoráveis ao desproporcionamento. O esquema proposto (82) é o seguinte:

KENYHERCZ e MARK (76) fizeram um estudo de voltametria cíclica utilizando o EOTCD de Hg-Ni. A B_{12} mostra uma onda de redução por $2e^-$ em $-0,95$ V vs. E.C.S., produzindo B_{12s} (72, 75 , 77). A reoxidação ocorre a $-0,85$ V vs. E.C.S. e é atribuída a oxidação por $1e^-$ de B_{12s} a B_{12r} (72, 75 , 77). Aparece um pico pequeno em $0,2$ V vs. E.C.S. correspondendo provavelmente a $B_{12r} - 1e^- \longrightarrow B_{12}$. Aparecem picos anódicos entre $-0,3$ e $0,0$ V vs. E.C.S., observados por HEYROVSKÝ e KÚTA (86) em presença de CN^- . As varreduras sucessivas da B_{12} mostram a presença de um pico catódico a $-0,3$ V vs. E.C.S. correspondendo a redução do complexo de cianeto de mercúrio. Os picos observados para a B_{12} e dicianocobalamina são essencialmente os mesmos, e os picos adicionais na dicianocobalamina são os mesmos que os obtidos com eletrólito suporte Na_2SO_4 1,0M e KCN 2mM. A B_{12a} mostra uma onda de redução por dois elétrons com pico a $-0,95$ V vs. E.C.S., em Na_2SO_4 1,0M, $NaNO_3$ 0,1M e $pH = 7,0$. O pico de reoxidação em $-0,8$ V vs. E.C.S. corresponde a $B_{12s} - 1e^- \longrightarrow B_{12r}$, e o na região de $0,15$ V corresponde a $B_{12r} - 1e^- \longrightarrow B_{12a}$. O pico de redução em $0,2$ V é

característico do eletrólito suporte (Na_2SO_4 1,0M) no EOTCD de Hg-Ni. A B_{12a} mostra ainda um pico de redução em -0,25 V o qual deve-se provavelmente a interação de B_{12r} (base livre) com a superfície de Hg-Ni.

O estudo das cobinamidas e dicianocobalamina, comprova a existência de duas cobalaminas(II), a B_{12r} e B'_{12r} (76).

KENYHERCZ e MARK (76) não puderam observar se a B_{12s} oxida-se diretamente a ambos B_{12r} e B'_{12r} com diferentes velocidades ou se a B'_{12r} resulta simplesmente de um rápido equilíbrio com a B_{12r} , como mostrado no esquema anterior (82), sendo que o mesmo argumento aplica-se a interpretação da oxidação de B_{12r} e B'_{12r} a cobalamina(III). Parece no entanto que a reoxidação de B_{12r} a dicianocobalamina ocorre mais rapidamente do que a reoxidação de B_{12r} ou B'_{12r} a cobalamina(III).

I.3. Eletrorquímica do Coenzima B_{12} e seus derivados

A eletroquímica das organocobalaminas (coenzima B_{12} e seus derivados) recebeu menor atenção que a das cobalaminas.

BERNHAUER e MÜLLER (87) estudaram a fotólise do coenzima B_{12} sob condições anaeróbicas. Utilizaram a polarografia para acompanhar esta decomposição. O coenzima B_{12} mostrou duas ondas polarográficas muito próximas, inseparáveis em um potencial ao redor de -1,44 V vs. E.C.S. em K_2SO_4 0,1N. Concluíram ser mais difícil reduzir o coenzima B_{12} que a vitamina B_{12} (vide tabela I.5.).

MÜLLER e MÜLLER (88) e BERNHAUER e MÜLLER (89) estudaram o comportamento polarográfico do coenzima B_{12} e uma série de alquilcobalaminas. Encontraram que os potenciais de meia onda para a primeira redução em K_2SO_4 0,1N situam-se entre -1,48 e -1,55 V vs. E.C.S..

TOKEL (90) menciona estudos feitos com metil-, etil- e 5'-desoxiadenosilcobalaminas. Os derivados metil- e etilcobalaminas apresentam $E_{1/2(s)}$ em -1,05 V vs. E.C.S. em K_2SO_4 , KNO_3 e KCl (todos 0,1M). A onda de redução decresce e desaparece em $\text{pH} = 8,5$. Um decréscimo no pH faz aumentar a corrente e desloca $E_{1/2}$ para potenciais mais negativos. Para valores de pH 3-4 o $E_{1/2} = -1,19$ V vs. E.C.S.. A clivagem da ligação cobalto-carbono é mais difícil nas organocobalaminas que na cianocobalamina, em concordância com conclusões anteriores (87). A metilcobalamina em

meio neutro ou não tamponado e tamponado em pH 9,6 mostra $E_{1/2} = -1,43$ V vs. E.C.S.. O coenzima B_{12} apresenta comportamento semelhante e ambos os compostos metil- e 5'-desoxiadenosilcobalamina liberam o grupo orgânico como ânion. O mecanismo proposto é $\text{Me}(\text{Co}(\text{III})) + 2e^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{B}_{12\text{s}} + \text{CH}_4$ e, é sugerido que a onda de redução da metilcobalamina se deve a uma impureza ácida e não à clivagem da ligação cobalto-carbono.

KRATOCHVIL e DIEHL (91) estudaram o comportamento polarográfico do coenzima B_{12} em diversas condições. Submetendo o coenzima B_{12} à luz e ao oxigênio obtiveram comportamento idêntico à $B_{12\text{r}}$ e $B_{12\text{a}}$, respectivamente. O coenzima B_{12} apresenta duas ondas de redução em pH 11,6 com potenciais de -1,43 e -1,62 V vs. E.C.S. em K_2SO_4 0,1M. Para pH 11,6 em vários eletrólitos suporte as duas ondas apresentam-se como uma única onda multieletrônica. O coenzima B_{12} se mostra bastante estável (91) frente a agentes oxidantes e redutores (87).

HOGENKAMP e HOLMES (70) concluíram que ambos os ligantes axiais inferior e superior influem sobre o valor do $E_{1/2}$ conforme observado por BRODIE (92). O caráter nucleofílico dos grupos ligados ao cobalto nas posições axiais faz com que as organocobinamidas e organocobalaminas apresentem potenciais de redução mais negativos que os respectivos diaquo e aquo-derivados. Da mesma forma as organocobinamidas apresentam potenciais de redução menos catódicos que as organocobalaminas. Observaram que os valores de $E_{1/2}$ independem do pH, entre 4,0 e 12,4, quando temos como grupo axial superior, R = metil, etil, propil, hidroxietil, metoxietil e 5'-desoxiadenosil, o mesmo não acontece com R = aminoetil e carboximetil (70). O comportamento eletroquímico de algumas organocobinamidas foi apresentado na tabela .

HOHOKABE e YAMAZAKI (93) encontraram que a metilcobalamina apresenta potencial de meia onda menos catódico que várias metilcobaloximas em K_2SO_4 0,1N.

Com os dados obtidos (9 , 11) os metilderivados incluindo compostos-modelo do coenzima B_{12} e a metilcobalamina podem ser colocados segundo a ordem decrescente dos potenciais de meia onda catódicos:

SWETIK e BROWN (77) estudaram o comportamento eletroquímico

da metilcobalamina e metilcobinamida por voltametria cíclica em KCl 0,1M. A metilcobalamina mostrou um pico catódico em -1,54 V vs. E.C.S. (pH 7,0) correspondendo a uma redução por dois elétrons e um pico anódico em -0,77 V vs. E.C.S. devido a oxidação de B_{12s} a B_{12r} . A metilcobinamida apresenta dois picos catódicos de redução em -1,2 e -1,5 V vs. E.C.S. (pH 5,7) em KCl 0,1M e um pico anódico em -0,71 V vs. E.C.S. que se deve ao processo $Co(II) + 1e^- \longrightarrow Co(I)$. Fazendo duas ou mais varreduras consecutivas aparece um novo pico catódico em -0,77 V vs. E.C.S. após a segunda varredura devido à re-redução do complexo de $Co(II)$ gerado na primeira varredura. A separação entre os dois picos catódico (-0,77 V) e anódico (-0,71 V) indica que o processo $Co(II) + 1e^- \longrightarrow Co(I)$ é reversível nas cobinamidas. A diferença entre a metilcobalamina e metilcobinamida está na posição axial inferior. O voltamograma cíclico da metilcobalamina em pH 3,3 mostrou-se idêntico ao da metilcobinamida, sendo agora reversível a etapa $Co(II) + 1e^- \rightleftharpoons Co(I)$ também na metilcobalamina. Isso deve-se ao fato que neste pH grande parte da metilcobalamina se encontra na forma de base livre (5,6-dimetilbenzimidazol não coordenado ao cobalto) muito semelhante à cobinamida.

I.4. Eletroquímica dos Compostos-Modelo do Coenzima da Vitamina B_{12}

I.4.1. Redução

SCHRAUZER e WINDGASSEN (33), em 1966, foram os primeiros a descrever o comportamento polarográfico das organocobaloximas em acetoni-trila. Observaram duas ondas irreversíveis devidas à redução do cobalto no complexo. Uma terceira onda foi verificada em potenciais mais negativos quando o ligante axial é piridina, não sendo observada nos casos em que o ligante axial é água ou tributilfosfina. Comparando tais resultados àqueles obtidos com cobaloximas(III) típicas como $(ClCo(DH)_2py)$ concluíram erroneamente, que as $RCo(DH)_2B$ são complexos de $Co(II)$. Admitiram também que a entrada do primeiro elétron é seguida de ruptura da ligação cobalto-carbono. As duas ondas de redução polarográficas corresponderiam aos seguintes processos:

Mantendo fixo o radical orgânico verificaram (33) que a redução torna-se mais difícil, à medida que aumenta o poder doador da base de Lewis, pois, aumenta a interação com o cobalto, aumentando a energia do orbital acceptor $3d_{z^2}$. Como o BF_2^+ é um grupo atraente de elétrons o $RCo(D_2B_2F_4)B$ apresenta potenciais de redução mais positivos que o $RCo(DH_2)B$.

COSTA e col. (5) estudaram além dos $(Co(Chel)BB')$ onde $Chel = BAE, SALEN$ e $(DH)_2$ e $B, B' =$ bases de Lewis, os correspondentes derivados metila. Observaram que o potencial de meia onda é mais negativo nos derivados metilados do que nos derivados com bases de Lewis como ligantes axiais. Em $LiCl$ 0,25N e etanol 95%, observaram uma onda de redução por dois elétrons $Co(III) + 2e^- \longrightarrow Co(I)$, e para os derivados $(DH)_2$ e SALEN, também a evolução catalítica de hidrogênio. O processo por dois elétrons foi demonstrado por coulometria a potencial controlado. Concluíram (5), que a estabilidade da espécie $Co(I)$ decresce na ordem: $(DH)_2^{-2} > > (SALEN)^{-2} > (BAE)^{-2}$, aumentando na mesma ordem o caráter nucleofílico do complexo de $Co(I)$ (39), sendo isso confirmado pela tendência nos valores de $E_{1/2}$ da etapa $Co(II) + e^- \longrightarrow Co(I)$ para uma série de ligantes equatoriais, tendo bases de Lewis nas posições axiais (94).

A vitamina B_{12s} apresenta caráter nucleofílico intermediário ao poderoso nucleofílico $Co(I)(BAE)^{-1}$ e o menos nucleofílico $(Co(I)(DO)(DOH)pn B)^0$ (39).

COSTA e col. (6) estudaram detalhadamente a redução eletroquímica de $(RCo(SALEN)B)^0$ e $(RCo\{(DO)(DOH)pn\}B)^{+1}$, onde $R = Me$ e Ph e $B =$ sovente, DMF, através da polarografia, coulometria a potencial controlado e voltametria cíclica. Para o derivado fenila, encontraram duas ondas de redução, reversíveis e monoeletrônicas. O produto da segunda onda de redução é instável para o derivado do SALEN, o qual apresenta uma terceira onda polarográfica. Para o derivado metila do SALEN a primeira onda de redução polarográfica é monoeletrônica reversível. A voltametria cíclica mostra que o produto da redução é instável, decompondo-se em espécies eletroquimicamente ativas na faixa de potenciais explorada. Já o $(CH_3Co\{(DO)(DOH)pn\})^+$, apresenta três ondas polarográficas, sendo a primeira monoeletrônica e reversível. A voltametria cíclica (6) desse composto mostra que o produto da primeira redução é instável, o mesmo acontecendo com o da segunda redução. Propuseram a formação do derivado dimetilado de

(DO)(DOH)pn por desproporcionamento do produto de redução de um elétron, (Co(II)), o que indica maior estabilidade do complexo d^8 e d^6 em relação ao d^7 , e por reação do composto de partida com o produto da redução de dois elétrons (2 , 6).

A afinidade eletrônica da forma oxidada pode ser considerada como formada da adição da afinidade eletrônica (E_j) do orbital redox e outras diferenças de energia provenientes da mudança na energia orbital, comprimento de ligação, etc. que acompanham a transferência de elétrons (95). COSTA e col. (6) indicaram que o $E_{1/2}$ das ondas polarográficas reversíveis refletem a afinidade eletrônica, e que com o aumento da carga negativa sobre o cobalto decresce o valor de E_j . Para complexos do tipo $(Co(III)(Chel)B_2)^+$, gráficos de $E_{1/2}(I)$ vs. pK_a da base de Lewis (B), mostraram que o poder doador de B é o fator preponderante na determinação da tendência do $E_{1/2}$ e que introduzindo um grupo orgânico o $E_{1/2}(I)$ desloca-se para potenciais mais negativos (6), porém menos negativos que os valores para o processo irreversível $RHg + e^- \longrightarrow Hg + R^-$ (96).

VLČEK (95) indicou que o caráter do orbital redox e a alta velocidade de transferência do elétron, refletem a capacidade de acomodar o elétron e portanto a deslocalização de carga no composto. Os valores do $E_{1/2}$ para os compostos estudados (6) comparados com os esperados pela introdução de um elétron num orbital localizado do radical orgânico, sugerem uma mistura entre estes e os orbitais d.

A mudança de caráter do orbital formado da mistura (d_{z^2} e orbital σ do ligante orgânico axial) conforme aumenta o poder doador do ligante axial, para compostos $(Co(III)(Chel)B_2)^+$ onde $Chel = (DH)_2$ (97) e BAE (98) e compostos em que um B é substituído por R (99), levou COSTA e col. (6) a concluir o que segue:

pK_a de RH onde $R = Me$ ou Ph	:	$Me > Ph$
poder doador	:	$Me > Ph$
$(E_{1/2}(I))$ de $(RCo(III)(SALEN))^0$	:	$Me > Ph$
estabilidade de $(RCo(II)(SALEN))^-$	:	$Me < Ph$

A decomposição das espécies $(RCo(I)\{(DO)(DOH)pn\})^{-1}$ é um processo-modelo para a clivagem redutiva de alquilcobalaminas e coenzima B_{12} (6).

HOHOKABE e YAMAZAKI (93) fizeram um estudo detalhado sobre o comportamento polarográfico das cobaloximas em K_2SO_4 0,1N a $25^\circ C$. Encon

traram uma única onda catódica irreversível, sendo que tais resultados discordam dos de SCHRAUZER e WINDGASSEN (33) e estão mais próximos dos obtidos por MAKI para $K(\text{Co}(\text{CN})_2(\text{DH})_2) \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ (100, 101). A onda de redução foi atribuída $\text{Co(III)} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co(I)}$ (93, 100, 101). HOHOKABE e YAMAZAKI (93) observaram que os $E_{1/2(\text{s})}$ para as metilcobaloximas e cianocobaloximas são mais negativos que os obtidos para metilcobalamina e cianocobalamina respectivamente. Verificaram que os valores de $E_{1/2}$ para as metilcobaloximas dependem do pK_a da base axial trans ao grupo metila, e que provavelmente dependem diretamente do nível de energia absoluta do orbital v_1 antiligante de menor energia, σ^* (vide Fig. I.1). Fazendo $E_{1/2}$ para várias metilcobaloximas, tendo metilaquocobaloximas como padrão, vs. Δv_1 , sendo v_1 a diferença de energia entre σ e σ^* , encontraram uma relação linear. Foi também encontrada uma relação linear para $(\text{XCo}(\text{DH})_2 \text{py})$ onde $\text{X} = \text{CN}, \text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3$ entre $E_{1/2}$ e a constante de Hammett σ_p e $E_{1/2}$ e a constante de Hammett, σ_m (93).

Utilizando como ligante equatorial $(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}$, SALEN, 7, 7' - $(\text{Me})_2$ - SALEN, BAE, COSTA e col. (7) estudaram a redução eletroquímica de uma série de organocobalto-derivados em dimetilformamida. A primeira onda se mostrou reversível e monoeletrônica, o mesmo ocorrendo em piridina e dimetilsulfóxido. O produto da redução de um elétron é instável, quando o ligante equatorial é o BAE, SALEN, e 7, 7' - $(\text{Me})_2$ - SALEN, conforme foi mostrado pela voltametria cíclica (7). O comportamento dos derivados $(\text{RCo}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn B})^+$ foi idêntico ao observado anteriormente (6). Fixando o grupo orgânico axial, COSTA e col. (7) observaram que a carga negativa sobre o cobalto aumenta do $(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}$ ao BAE, concordando em tendência, com os resultados obtidos para os derivados $(\text{Co(III)} (\text{Chel}) (\text{PhNH}_2)_2)^{n+}$ (94).

COSTA (8 , 9) analisou detalhadamente a influência do ligante axial e equatorial sobre as propriedades físico-químicas de vários complexos de cobalto modelos do coenzima B_{12} . COSTA (8) menciona que a variação no ligante não afeta de maneira apreciável as distâncias de ligação entre o metal e os átomos do quelante, porém é mais pronunciada a influência do grupo orgânico axial sobre o ligante trans. Mostram que colocando $E_{1/2}(\text{V})$ vs. pK_a do hidrocarboneto, RH, obtém-se uma relação linear, para vários $(\text{RCo}(\text{Chel})\text{DMF})^{0(+)}$ (8 , 9 , 10). A estabilidade dos produtos de redução obtidos nas primeira e segunda etapas de um elétron depende da natureza do ligante axial e equatorial (8 , 9).

Figura I.1 - Diagrama de energia para orbitais moleculares das organocobalaminas e organocobaloximas{102}.

Uma relação linear do tipo $E_{1/2} = ax + b$, sendo x um parâmetro empírico relativo a natureza do ligante equatorial, foi obtida quando colocaram x vs. $E_{1/2}(I)^*$ e x vs. $E_{1/2}(II)$ (8 , 9 , 10) tendo sido verificado que o grupo axial tem maior influência sobre o $E_{1/2}(I)$ que o $E_{1/2}(II)$. Observaram que o poder doador de grupos metila cresce conforme aumenta a carga negativa sobre o cobalto sendo que o $E_{1/2}$ torna-se mais negativo:

Para o SALEN com $R = \text{Me}$ ou Et o processo de redução de um elétron é instável ocorrendo a decomposição, segundo:

Para o $(\text{MeCo}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn})^+$ o comportamento é o mesmo relatado em (6).

COSTA e col. (11) fazendo um estudo detalhado da transferência do grupo metila relacionada ao $E_{1/2}(I)$ observaram a mesma tendência encontrada em (7 , 8 , 10) e incluíram o $(\text{DH})_2$ derivado entre a cobalamina e $(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}$ derivados.

I.4.2. Oxidação

Um número relativamente pequeno de trabalhos relata a oxidação eletroquímica dos compostos-modelo do coenzima B_{12} , ou seja, complexos do tipo $(\text{RCo}(\text{III})(\text{Chel})\text{B})$.

O estado de oxidação(IV) não é típico para o cobalto (103). No entanto, vários estudos de oxidação química (2 , 14 , 104, 105) e eletroquímica (8 , 10 , 12 , 14 , 106) mostram um processo monoelétrônico para os derivados $(\text{RCo}(\text{Chel})\text{B})$, em que o cobalto estaria no estado formal (IV), para o produto de oxidação monoelétrica, o complexo $(\text{RCo}(\text{Chel})\text{B})^+$.

COSTA e col. (10), observaram polarograficamente uma onda anódica para $(\text{RCo}(\text{Chel})\text{DMF})$, com $\text{Chel} = (\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}$, SALOPH, 7, 7' - Me_2 - SALEN, BAE, e $R = \text{Et}$ e para $\text{Chel} = \text{SALEN}$ e $R = \text{Me}$, Et , Ph e PhCH_2 . O pro

* Usa-se a simbologia $E_{1/2}(II)$ para o processo $\text{Co}(\text{II}) \longrightarrow \text{Co}(\text{I})$, $E_{1/2}(I)$ para o processo $\text{Co}(\text{III}) \longrightarrow \text{Co}(\text{II})$ e $E_{1/2}(\text{OX})$ para $\text{Co}(\text{III}) \longrightarrow \text{Co}(\text{IV})$.

cesso se mostrou monoeletrônico, rápido e reversível, sendo o produto da oxidação instável, conforme mostra a voltametria cíclica a 40 V.S^{-1} , para o derivado metila, em DMF 0,2M TEAP, sobre eletrodo de platina. Fixando R e variando Chel, observaram que as diferenças entre os potenciais de meia onda de etapas sucessivas são quase constantes ($E_{1/2}(\text{II}) - E_{1/2}(\text{I}) = -0,44 \text{ V}$ e $E_{1/2}(\text{I}) - E_{1/2}(\text{OX}) = -2,28 \text{ V}$), sugerindo que se pode colocar em um gráfico, um parâmetro empírico X (relativo ao ligante equatorial), vs. $E_{1/2}$, levando a retas quase paralelas. Observaram também que o $E_{1/2}(\text{OX})$ diminui, à medida que aumenta o poder doador do ligante equatorial, para o mesmo R. Fixando o ligante equatorial, o $E_{1/2}$ diminui, à medida que aumenta o poder doador do grupo orgânico (8 , 9 , 10).

COSTA e col. (43) estudaram a desalquilação de R_4N^+ , $\text{Me}_2\text{SC}_6\text{H}_4\text{Me}$ e RX por $(\text{Co(I)}(\text{Chel}))^-$. Seguindo o processo eletroquimicamente estabeleceram o seguinte esquema, para as reações envolvidas:

A etapa (1) é uma adição oxidativa, enquanto que a etapa (2) é uma desalquilação redutiva (43).

HALPERN e col. (14) detectaram e caracterizaram parcialmente a espécie $(\text{RCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})^+$ onde R = alquil ou benzil. A reação de $(\text{RCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})$ com nitrato de Ce(IV) segue a estequiometria 1:1 conforme a equação:

As soluções de $(\text{RCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})^+$ são estáveis por horas a -78°C , sendo que o espectro de absorção para o etil-derivado tem máximo de absorção em 400 nm e apresenta ombros a 450 e 525 nm. Soluções a -196°C exibiram EPR bem definido, mostrando alguma densidade de elétron não emparelhado localizado sobre o Co, dando idéia, também de quanto a estrutura eletrônica do cátion radical se afasta do estado formal Co(IV), através de contribuições de transferência de carga do ligante ao cobalto partindo de estruturas como $(\cdot\text{RCo(III)}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})$ (14). HALPERN e col. (14) observaram

ainda que soluções preparadas conforme citado na página anterior, para $R =$ etila se decompõem à temperatura de cerca de -20°C em poucas horas, com o seguinte esquema de decomposição:

A decomposição indicada acima é suprimida pela adição de $(\text{RCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})^0$ mostrando que há uma reação de decomposição lenta de primeira ordem do $(\text{RCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})^+$, com uma meia vida de $2 \times 10^4 \text{ s}$. Variando o grupo orgânico a xial (R) os valores de $E_{1/2}$ mostram a mesma tendência observada por via e letroquímica (10, 106) e por via química através da reação com IrCl_6^{-2} (105). Os complexos com $R = \text{Me}$, Et e n-Pr apresentam um tempo de vida maior, sendo que para o n-Pr, o espectro obtido em solução aquosa a 25°C , (utilizando Ce(IV) como oxidante), é o mesmo que o obtido em metanol a -78°C , indicando que as espécies presentes em condições diferentes são as mesmas (14). A decomposição de $(\text{RCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})^+$ obtido pela oxidação por Ce(IV) em meio aquoso a 25°C obedece a lei cinética de pseudo-primeira ordem, assistida pelo solvente. Para $R = \text{n-Pr}$, HALPERN et al. (14) enconttraram uma constante de velocidade de $k \approx 9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Um valor semelhante ($k \approx 7,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) foi estimado partindo de dados cinéticos sobre a oxidação de $(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O})^+$ por IrCl_6^{-2} .

VOLPIN e col. (12) estudaram preliminarmente a eletro-oxidação de complexos de organocobalto(III) e organoródio(III), com $R = \text{Me}$, Et, n-Bu, i-Pr, n-Pr, que produziram $(\text{RM(IV)(Chel)})^+$ derivados, razoavelmente estáveis, sendo que R atua como carbônio e transfere-se rapidamente para nucleófilos. O estudo foi feito em acetonitrila com Et_4NBF_4 0,1M com ele trodo de Pt, e o processo de eletrodo se mostrou monoeletrônico, reversível, e para n-Bu derivado, estável por alguns minutos a 25°C na forma $(\text{n-Bu Co(SALEN)})^+$ em MeCN ou CH_2Cl_2 . Sua eletrólise a potencial controlado se completa a -35 a -40°C após a passagem de 1F/mol de complexo. O espectro de EPR em solução congelada de CH_2Cl_2 -tolueno fornece sinais que foram atribuídos a um complexo de baixo spin com simetria axial (12). A voltametria cíclica e a eletrólise a potencial controlado mostraram que, em presença de um nucleófilo (B) como Cl^- ou py, o processo de eletrodo tal é um ECE: (eletroquímico-químico-eletroquímico):

$$E_1$$

$$E_2$$

Como a facilidade de formação de $(\text{RM(IV)Chel})^+$ e sua reatividade dependem fortemente da natureza da ligação cobalto-carbono, é provável que durante a oxidação de (RM(III)Chel) a mudança de densidade eletrônica se verifique mais sobre R-M do que no ligante equatorial. Isso parece indicar que das formas:

a última contribui significativamente para a estrutura (12).

CHUM e col. (13) fizeram um estudo sistemático sobre a primeira etapa de oxidação das organocobaloximas, $\text{RCo(DH)}_2\text{H}_2\text{O}$, em meio de HClO_4 aquoso, através da voltametria cíclica. Os voltamogramas cíclicos obtidos para os derivados com $\text{R} = \text{Me}$, Et, n-Pr, n-Bu, i-Bu, C_6H_5 , $\underline{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_{11}$, CH_2 e CF_3CH_2 , na região de 0 a 1,2 V vs. E.C.S., para velocidades de varredura entre 0,02 - 0,5 V.s^{-1} , mostram um primeiro pico de corrente anódica, seguido por um segundo, mais intenso, a potenciais mais anódicos e um pequeno pico de corrente catódica na varredura catódica. Invertendo o potencial a -1,0 V o pico catódico cresce com a velocidade de varredura de potenciais. A separação de picos anódico e catódico é 70 ± 10 mV e os potenciais de pico não se alteram, dentro de ± 10 mV, com a velocidade de varredura, v. O valor de $\text{I}_{\text{pa}} \cdot v^{-1/2}$ é constante dentro do erro experimental, I_{pa} se mostrou linear com a concentração e a razão $\text{I}_{\text{pa}}/\text{I}_{\text{pc}} = 1,00 \pm \pm 0,05$ a velocidades entre 0,2 e 0,5 V.s^{-1} . O mesmo comportamento foi observado para os derivados com $\text{R} = \text{i-Pr}$, 5-Bu, $\underline{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_{11}$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, a alta velocidade de varredura (5 a 50 V.s^{-1}). O processo de eletrodo foi descrito como uma transferência de elétron, rápida e reversível seguida por uma reação química de decomposição de pseudo-primeira ordem da espécie oxidada. Os valores das constantes de velocidade da reação química acoplada, bem como, a curva anódica I vs. E foram calculados (13) segundo o tratamento ma

temático de NICHOLSON e SHAIN (107) para um processo global EC.. Baseados em cálculos sobre orbitais moleculares realizados por SCHRAUZER e col. (102) e nos dados obtidos via eletroquímica CHUM e col. (13) sugerem que contribui muito para a descrição do estado de oxidação por um elétron uma espécie oxidada com o Co no estado de oxidação formal (III) ligado a um radical orgânico. CHUM e col. encontraram para a constante de velocidade de decomposição de primeira ordem da espécie $(n\text{-Pr}(\text{Co})\text{DH}_2\text{H}_2\text{O})^+$ $k \sim 1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (108), valor este idêntico dentro do erro experimental ao de HALPERN et al. (14) obtido a partir da oxidação química, corroborando o mecanismo e a interpretação dos voltamogramas cíclicos propostos (14). Considerando que o processo de transferência de elétron é rápido e admitindo que as diferenças de entalpia e entropia são baixas para o processo de oxidação e aproximadamente constante para a série de compostos, o $E_{1/2}$ mede a energia envolvida na remoção de um elétron do HOMO, representando assim, principalmente o potencial de ionização do orbital molecular. Fazendo $E_{1/2}$ vs. σ^* , parâmetro polar de Taft obtiveram uma reta com $\rho^* = 0,088 \pm 0,005$, sendo que grupos com efeito estérico ou ressonante não são incluídos em tal relação. Uma correlação linear de $E_{1/2}$ vs. pK_a (RH) obtida por COSTA e col. (10) para reduções, foi também encontrada por CHUM e col. (13) para as oxidações.

CHUM e col. (13), no sentido de fornecer maior informação sobre a natureza da espécie oxidada estudaram o efeito de para-substituintes sobre os fenil e benzil-derivados. Observaram que para os fenil p-substituídos o $E_{1/2}$ se mantém constante dentro de 20 mV e a reação química acoplada é lenta. Para os derivados benzila p-substituídos a reação química acoplada tem sua velocidade aumentada grandemente conforme aumenta o poder doador do grupo localizado em para. A influência do grupo substituinte em para sobre o $E_{1/2}$ é mostrada colocando $E_{1/2}$ vs. σ^+ , parâmetro de Hammett, que resultou em uma reta, indicando que o efeito ressonante é importante e com isso que a espécie oxidada deve conter grande contribuição de um composto de Co(III) ligado ao radical orgânico.

I.5. Comportamento dos Compostos-Modelo em algumas reações de Importância Biológica

O estudo dos compostos-modelo do coenzima B_{12} , pode mostrar alguns aspectos mecanísticos em determinadas reações, que podem ser extrapolados de forma a auxiliar o melhor entendimento das funções da vitamina

B_{12} e do coenzima B_{12} . Colocaremos aqui algumas considerações sobre os compostos-modelo que ilustram sua semelhança com a vitamina B_{12} e o coenzima B_{12} .

As principais funções da vitamina B_{12} e do coenzima B_{12} são descritas extensivamente em vários trabalhos (2, 3, 109, 110, 111, 112, 113). Dentre as funções analisadas encontram-se: metilcobalamina atuando na conversão de homocisteína em metionina, biossíntese de metano, biossíntese de acetato, transferência de grupo Me para Hg^{+2} e outros metais; coenzima B_{12} atuando nas reações de glutamatomutase, metilmalonil-CoA mutase, diol desidratase, glicerol desidratase, etanolamina desaminase, ribonucleosídeo trifosfato redutase, D α e L β -lisina mutase.

Ao se fazer uma comparação mais direta entre os compostos-modelo com a vitamina B_{12} e com o coenzima B_{12} , diferenças são observadas, como o poder doador de elétron e suas implicações, denotados pela tendência nos potenciais de redução; o caráter nucleofílico da espécie $Co(I)$; a influência do efeito estérico sobre as reações com haletos orgânicos, estabilidade da ligação cobalto-carbono e mesmo a presença de espécies penta coordenadas (112).

Maior ênfase será dado às reações que levam à implicações biológicas mais diretas, mesmo assim de forma reduzida, uma vez que não estão diretamente ligadas ao assunto da tese, sendo mencionadas dada a grande importância.

A transferência de grupos alquila entre os complexos modelo do coenzima B_{12} , e destes a íons metálicos como Hg^{+2} , Tl^{+3} , Pt^{+2} , Au^{+1} e outros foi bastante estudada (9, 54, 70, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129).

A transferência de grupos metila recebeu maior atenção, pois servem de modelo para o primeiro grupo de reações mencionado acima. Propõe-se para o mecanismo de transferência do grupo metila a formação intermediária do carbanion de modo que o processo é facilitado com o aumento da carga negativa sobre o cobalto (9, 11, 120, 126, 130). A desalquilação pode produzir radicais R. que podem capturar H ou se dimerizar (115, 117). A transferência de grupos Me^+ é postulada quando o acceptor é uma espécie $Co(I)$ (9, 11). Os íons Hg^{+2} e Tl^{+3} (122, 124, 130, 131) são metilados segundo uma reação ácido-base enquanto que os íons Pt^{+2} e Au^{+} (122), são metilados segundo uma reação de redox exigindo a presença de Pt^{+4} e Au^{+3} , respectiva

mente. O produto inicial de tais reações é RM^+ , onde M é o metal (119, 130). No caso do íon Hg^{+2} o interesse se estende aos problemas de envenenamento por compostos organomercúricos (131). As cobaloximas são os compostos-modelo que mais se assemelham a vitamina B_{12} (54), porém não são capazes de regenerar o sítio ativo na reação enzimática (118).

As reações que dependem da presença do coenzima B_{12} podem ser esquematizadas na seguinte equação geral:

O átomo de hidrogênio é abstraído e para seu lugar migra o grupo X, finalmente o hidrogênio assume a posição deste grupo (2, 3, 110, 111).

Alguns estudos sobre esta classe de reações foram realizados com os compostos-modelo do coenzima B_{12} (32, 35, 54, 105, 132, 133, 134, 135, 136). Os compostos-modelo do coenzima B_{12} mais utilizados foram as cobaloximas. Um dos mecanismos mais recentes, propostos para ação do coenzima B_{12} , envolve um arranjo $\sigma - \pi - \sigma$ (133, 137). O estudo dos compostos-modelo tem sugerido mecanismos envolvendo desalquilação oxidativa para a desaminação da etanolamina, além do mecanismo que envolve a formação do radical livre 5'-desoxiadenosil (105). SCHRAUZER e WINDGASSEN (32) estudando as hidroxialquilcobaloximas sugerem que a ruptura da ligação cobalto-carbono do coenzima B_{12} forma a cobalamina(I) na reação onde atua a diol desidrase. SCHRAUZER et al. (136) recentemente sintetizaram a formil metil cobalamina considerada intermediária na conversão enzimática de etile no glicol a acetaldeído. SCHRAUZER e WINDGASSEN (35) baseados em estudos da dicianoetilcobaloxima concluíram que na reação enzimática de metil malonilcoenzima A $\rightleftharpoons$ succinilcoenzima A, o grupo que migra é o CO-CoA.

II. VOLTAMETRIA CÍCLICA

MOURA (138) apresenta as noções básicas sobre cinética eletroquímica, métodos eletroquímicos e uma revisão sobre o método da voltametria cíclica.

Os aspectos aqui abordados são o suficiente para tratar os resultados do presente trabalho considerando que a voltametria cíclica é bastante conhecida entre os eletroquímicos.

Nossa atenção estará voltada aos seguintes processos de eletrodo: reversível, irreversível, reversível seguido de reação química irreversível de pseudo-primeira ordem. Incluiremos também uma revisão sucinta sobre voltametria cíclica a baixa temperatura.

II.1. Transferência de Carga Reversível

O processo reversível pode ser assim considerado:

O processo reversível é aquele em que a velocidade é controlada apenas por difusão. Consideramos aqui o eletrodo plano e a difusão realizando-se na direção normal à superfície do mesmo. A presença de grande excesso de eletrólito suporte em relação a espécie eletroativa mais as condições acima mencionadas, fazem com que a corrente na interface eletrodo-solução deva-se apenas a descarga ou carga da espécie em estudo.

Aplicando as condições de contorno convenientes à resolução da segunda lei de Fick é possível demonstrar que:

$$C_o(0,t) = C_o^o - \int_0^t \frac{I(\tau)d\tau}{nFA\{\pi D_o(t-\tau)\}^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

onde τ é uma variável auxiliar.

e

$$C_R(0,t) = C_R^o + \int_0^t \frac{I(\tau)d\tau}{nFA\{\pi D_R(t-\tau)\}^{1/2}} \quad (\text{II.3})$$

Para o processo reversível a equação de Nerst pode ser escrita como:

$$C_R(0,t) = \left(\frac{D_0}{D_R} \right)^{1/2} C_0(0,t) \exp(j(t)) \quad (\text{II.4})$$

$$j(t) = \frac{nF}{RT} (E(t) - E_{1/2})$$

onde

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \sqrt{D_0/D_R}$$

Fazendo C_0^0 igual a zero e trabalhando com as expressões II.2, II.3 e II.4 chega-se a seguinte equação geral:

$$\int_0^t \frac{I(\tau) d\tau}{nFAC_R^0 \{\pi D_R(t-\tau)\}^{1/2}} = \frac{1}{1+e^{j(t)}} \quad (\text{II.5})$$

sendo I = corrente, A = área, C_R^0 = concentração inicial da espécie reduzida, D_R = coeficiente de difusão da espécie reduzida, t = tempo.

Adaptando-se esta equação ao método da voltametria cíclica obtém-se:

$$\int_0^{at} \frac{\chi(Z) dZ}{(at-Z)^{1/2}} = \frac{1}{1+e^{j(at)}} \quad (\text{II.6}) \quad \text{onde } a = \frac{nF \cdot v}{RT}$$

NICHOLSON e SHAIN (107) resolveram a equação II.6 encontrando valores de $\chi(at)$ em função de at e elaboraram uma tabela de valores de $\sqrt{\pi} \chi(at)$ em função de $(E - E_{1/2})_n$.

Os valores de $\chi(at)$ em função de at fornecem o valor da corrrente:

$$I = nFAC_R^0 (\pi D_R a)^{1/2} \chi(at)^* \quad (\text{II.7})$$

A equação II.7 mais os valores de $\chi(at)$ conduzem a expressão II.8, para a corrente de pico (I_p), denominada equação de RANDLES-SEVČIK:

* Os valores de $\chi(at)$ são válidos para temperatura igual a 25°C e para qualquer outra temperatura deve-se multiplicá-los por um fator igual a $(273,16 + t^\circ\text{C})/298,16$.

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} C_R^0 A_D^{1/2} v^{1/2} \quad (II.8)$$

sendo I_p em ampère, n = número de elétrons, C_R^0 em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, D_R em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e v em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

NICHOLSON e SHAIN (107) encontraram que o potencial de pico (E_p) ocorre a $(28,5/n)\text{mV}$ além do potencial de meia onda ($E_{1/2}$). Assim, para a oxidação: $E_{pa} = E_{1/2} + (28,5/n)\text{mV}$ (II.9).

O processo reversível mostra: E_p independente de v ; $E_{pa} - E_{pc} = (59/n)\text{mV}$ a 25°C e independente de v ; $I_p/v^{1/2}$ independente de v ; e a razão $I_{pc}/I_{pa} = 1$.

II.2. Transferência de Carga Irreversível

A transferência de carga totalmente irreversível considerando-se um processo de oxidação, ocorre a potenciais mais anódicos que o potencial padrão. A diferença nos potenciais de pico pode ser tão grande que o pico catódico não é observado no intervalo de potenciais do experimento. A velocidade do processo global é controlada pela de transferência de carga heterogênea. A equação que representa tal fenômeno é:

As condições de contorno são semelhantes às aplicadas no tratamento do processo reversível. Uma equação geral com algumas diferenças da equação II.6 é obtida. A resolução da mesma de modo a fornecer valores mais precisos foi dada por NICHOLSON e SHAIN (107). Esses mesmos autores elaboraram uma tabela das funções corrente $\sqrt{\pi} \chi(bt)$ sendo que bt relaciona-se ao potencial por:

$$bt = \frac{(1-\alpha_n)nF}{RT} \cdot (E - E_i) \quad (II.10)$$

O valor de b aqui corresponde ao valor de a para o processo reversível:

$$b = \frac{(1-\alpha_n)nFv}{RT}$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga.

A tabela elaborada por NICHOLSON e SHAIN (107) possibilitou uma série de correlações experimentais. Assim, a relação entre o potencial de pico e outros parâmetros experimentais é:

$$(E_p - E^0)(1-\alpha n_\alpha)n - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{\pi D_R b}}{k^0} = -5,34 \text{ mV} \quad (\text{II.11})$$

que rearranjada fornece:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha n_\alpha)nF} (0,780 + \ln \sqrt{D_R b} - \ln k^0) \quad (\text{II.12})$$

onde E^0 = potencial padrão de eletrodo e k^0 = constante de velocidade heterogênea.

Se o potencial de meio-pico for tomado como referência, obtém-se:

$$(E_{p/2} - E^0)(1-\alpha n_\alpha)n - \frac{RT}{F} \ln \sqrt{\pi D_R b} / k^0 = 42,36 \text{ mV} \quad (\text{II.13})$$

Assim,

$$(E_p - E_{p/2}) = 1,857 \left[\frac{RT}{(1-\alpha n_\alpha)nF} \right] \quad (\text{II.14})$$

As equações II.12 e II.13 mostram que os potenciais de pico e meio-pico são funções da velocidade de varredura conduzindo a seguinte relação:

$$(E_{p/2})_2 - (E_{p/2})_1 = (E_p)_2 - (E_p)_1 = \frac{RT}{(1-\alpha n_\alpha)nF} \ln \sqrt{v_2/v_1} \quad (\text{II.15})$$

Relacionando I_p com E_p a equação II.16 é obtida:

$$I_p = 0,227 n F A C_R^0 k^0 \exp ((1-\alpha n_\alpha)nF/RT)(E_p - E^0) \quad (\text{II.16})$$

REINMUTH (139) deduziu uma expressão para a corrente de um processo totalmente irreversível e NICHOLSON e SHAIN (107) demonstraram que a mesma se aplica a apenas 10% do valor da corrente de pico (I_p):

$$I = nFAC_R^0 k_i \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E - E_i) \right] \quad (\text{II.17})$$

$$k_i = k(E) \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (E_i - E) \right]$$

onde E_i = potencial inicial e os demais símbolos são conhecidos. A equação II.16 mostra que o gráfico de $\ln I$ vs. $(E - E_i)$ é linear. O coeficiente linear = $\ln FAC_R^0 k_i$ e o coeficiente angular = $\frac{(1-\alpha)nF}{RT}$, obtendo-se k_i e α , respectivamente.

Resumidamente, observa-se que: o E_{pa} desloca-se anodicamente $30/(1-\alpha)n$ mV para cada variação de 10 vezes em v ; $I_{pa}/v^{1/2}$ é constante com v .

II.3. Transferência de Carga Reversível seguida de Reação Química Irreversível de pseudo-primeira ordem (EC)

O processo global que envolve uma reação de transferência de carga reversível seguida de uma reação química irreversível é representado por:

O termo k_d/a é um parâmetro cinético que se pequeno, o efeito da reação química é pequeno e a resposta é essencialmente a de um processo reversível. O valor de k_d/a pode se tornar pequeno pelo uso de velocidades de varredura grandes, podendo desta forma ser obtido o valor de $E_{1/2}$. Para amplos valores de k_d/a pouca informação é obtida sobre o processo químico e a resposta obtida se assemelha a de um processo de transferência de carga irreversível. NICHOLSON e SHAIN (107) prosseguindo neste tratamento, encontraram uma relação entre o potencial de pico e parâmetro cinético (k_d/a):

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} (0,780 - \ln(k_d/a)^{1/2}) \quad (\text{II.19})$$

Para valores de k_d/a intermediários foi mostrada uma maneira muito simples de se obter o valor de k_d (107). Fazendo variar o parâmetro cinético k_d/a e o potencial de inversão E_λ , foi calculado um grande número

de curvas teóricas. Tomando um valor constante do parâmetro $k_d\tau$ (onde τ é o tempo em segundos de $E_{1/2}$ até E) observaram que a razão da corrente de picos é constante. Deste modo pode ser construída uma curva de trabalho de $\frac{I_{pc}}{I_{pa}}$ em função de $\log(k_d\tau)$ (FIG. II.1) e se o $E_{1/2}$ é conhecido, a constante de velocidade pode ser calculada a partir de um voltamograma cíclico. Conforme pode ser observado do gráfico de $\frac{I_{pc}}{I_{pa}}$ vs. $\log(k_d\tau)$ há uma faixa útil de trabalho fora da qual ($k_d\tau > 1,6$ e $k_d\tau < 0,02$) as medidas se tornam difíceis. O método é muito bom pelo fato do quociente entre as alturas dos picos não depender de parâmetros como a área do eletrodo e o coeficiente de difusão. Observa-se um deslocamento do E_p de $(30/n)$ mV, no sentido anódico à baixas velocidades de varredura, sendo que esta mudança diminui para velocidades de varredura mais altas; I_{pc}/I_{pa} aumenta em direção a unidade com o aumento da velocidade de varredura; e $I_{pa}/v^{1/2}$ independe de v .

II.4. Eletroquímica a Baixa Temperatura

Van DUYNE e REILLEY (140, 141, 142) estudaram a influência da temperatura sobre os processos de eletrodo. Na presente revisão nos restringimos ao método da voltametria cíclica e os processos de eletrodo reversível, irreversível e reversível seguido de reação química irreversível. Para estudos eletroquímicos à baixa temperatura alguns aspectos adicionais devem ser considerados. O eletrólito suporte deve apresentar condutividade razoavelmente alta numa faixa ampla de temperaturas, incluindo as baixas.

O comportamento de vários solventes não aquosos e eletrólitos suporte à baixa temperatura foi examinado. Entre os eletrólitos suporte os percloratos de lítio e de tetraalquilamônio foram utilizados com solventes próticos e apróticos, respectivamente. A dimetilformamida (DMF) tem sua faixa útil de potenciais aumentada com o abaixamento da temperatura, como podemos ver pela FIG. II.2. É possível que a ampliação da faixa útil de potenciais se deva a formação de DMF cíclica, tornando-se mais difícil sua oxidação e redução. A estrutura sugerida (143) para o dímero é

e a 195K mais de 97% da DMF se encontra dimerizada (140).

Figura II.1 - Curva de trabalho para a obtenção da constante de velocidade da reação química de primeira ordem irreversível seguindo a reação de transferência de carga (107).

Figura II.2 - Voltamogramas cíclicos para dimetilformamida, 0,1M em perclorato de tetrabutilamônio. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Temperaturas: ambiente e baixa temperatura. (140).

Nos processos de eletrodo em que há reação química acoplada é conveniente associar o abaixamento da temperatura e o aumento da velocidade de varredura para isolar a etapa eletroquímica do processo global. Para processos simples sem reação química acoplada dois grupos de fatores dependentes da temperatura são identificados: (a) relacionados ao potencial de eletrodo e (b) relacionados ao fluxo de material. Entre os primeiros estão o potencial padrão de eletrodo e o potencial da junção líquida na ponte salina do eletrodo de referência enquanto que entre os últimos se encontram o coeficiente de difusão das espécies reduzidas e oxidadas, a área do eletrodo e concentração do material eletroativo. Considerando o processo de eletrodo $R \rightleftharpoons O + ne^-$ reversível a relação entre o potencial padrão e o potencial de pico é:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \left(\ln \sqrt{\frac{D_R}{D_O}} - 1,109 \right) \quad (\text{II.20})$$

onde D_O , D_R e E^0 são dependentes da temperatura. A dependência de D_O e D_R da temperatura segue a equação geral de Boltzmann, assim:

$$D_i = D'_i \exp (-E_{A,i}^{\text{dif.}}/RT) \quad (\text{II.21})$$

sendo D'_i o fator de frequência para a difusão e $E_{A,i}^{\text{dif.}}$ a energia de ativação de difusão. O potencial padrão de eletrodo E^0 é proporcional à variação na energia livre da reação de transferência de elétron e sua dependência da temperatura é expressa por:

$$E^0 = \frac{1}{nF} (T\Delta S^0 - \Delta H^0) = T \frac{\partial E^0}{\partial T} - \frac{\Delta H^0}{nF} \quad (\text{II.22})$$

Combinando as equações II.20, II.21 e II.22, temos:

$$E_p(T) = T \frac{\partial E^0}{\partial T} + \frac{RT}{nF} \left[\ln \sqrt{\frac{D'_R}{D'_O}} + \frac{E_{A,O}^{\text{dif.}} - E_{A,R}^{\text{dif.}}}{2RT} - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} + 1,109 \right) \right] \quad (\text{II.23})$$

Admitindo que os coeficientes de difusão das espécies oxidada e reduzida são os mesmos a todas as temperaturas, a mudança de E_p com a temperatura será controlada principalmente pelo valor e sinal de ΔS^0 ($\Delta S^0/nF = \partial E^0/\partial T$). Para processos de eletrodo quase-reversíveis e irreversíveis a equação II.23 torna-se:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{(1-\alpha)n_\alpha F} \left(0,780 + \ln \left[\frac{D_R (1-\alpha)n_\alpha F v}{RT} \right] - \ln k^0 \right) \quad (\text{II.24})$$

O valor de k^0 pode ser estimado da teoria de MARCUS (144) para a transferência de elétron.

Van DUYNE e REILLEY (140) consideraram desprezível a influência da temperatura sobre o potencial de junção líquida na ponte salina do eletrodo de referência sob as condições daquele trabalho. O coeficiente de difusão depende bastante da temperatura, assim para $E_{A,i}^{\text{dif.}} = 3 \text{ kcal/mol}$, variação de temperatura = 100K, seu valor à baixa temperatura é apenas 8% do valor a temperatura inicial. A variação da concentração da espécie eletroativa depende do solvente utilizado. A área do eletrodo sólido praticamente não varia com o abaixamento da temperatura o que não acontece com eletrodos líquidos onde ocorre variação da área do eletrodo. A influência da temperatura sobre os voltamogramas cíclicos pode ser vista na FIG. II.3, onde foram estipuladas condições teóricas para calculá-los, admitindo processo reversível e quase-reversível, ambos sem reação química acoplada.

Van DUYNE e REILLEY (141) calcularam voltamogramas cíclicos à várias temperaturas admitindo o mecanismo EC, para o processo global de eletrodo: $O + ne^- \rightleftharpoons R \xrightarrow{k_d} P$ (FIG. II.4). Observa-se que a 158K o voltamograma cíclico corresponde a um processo de eletrodo reversível sem reação química acoplada. O deslocamento do potencial de pico por influência da temperatura pode ser interpretado como uma competição entre a mudança anódica proveniente da influência da temperatura sobre E^0 e mudança catódica resultante do progressivo congelamento da reação química devido ao abaixamento da temperatura. Na prática essas mudanças devem ser consideradas como provenientes também da provável alteração da superfície do eletrodo e problemas de queda ôhmica (IR).

Figura II.3. - Voltamogramas cíclicos teóricos a diferentes temperaturas para os casos: A) transferência de carga heterogênea reversível; B) transferência de carga heterogênea quase-reversível (140).

Figura II.4 - Voltamogramas cíclicos calculados para diferentes temperaturas considerando o processo de eletrodo como uma transferência de carga heterogênea reversível seguida de reação química irreversível (141).

III. APARELHAGEM, REAGENTES E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1. Aparelhagem

Foi utilizado o aparelho polifuncional PAR Modelo 170 da Princeton Applied Research. Este sistema é utilizado com células de três eletrodos e um registrador x-y. O registrador x-y pode ser substituído por osciloscópio para velocidades de varreduras de potenciais maiores que $0,5 \text{ V.s}^{-1}$. Varre uma faixa de potenciais $\pm 5 \text{ V}$ com velocidades de varreduras de potenciais de $(0,01 \text{ a } 500) \pm 10\% \text{ V.s}^{-1}$. A sensibilidade do registrador x-y varia de 1×10^{-10} a $5 \times 10^{-1} \text{ A.pol}^{-1}$.

A célula eletrolítica de três eletrodos empregada, é de configuração cilíndrica. Um disco de platina, com $0,18 \text{ cm}^2$ de área (Beckman nº de catálogo 39273) foi utilizado como eletrodo de trabalho.

O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl (Beckman nº de catálogo 39040). Este é colocado num compartimento de vidro Pyrex com 16 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro interno, tendo a extremidade inferior na forma de capilar (capilar de Luggin-Haber), objetivando diminuir a queda ôhmica entre este eletrodo e o eletrodo de trabalho. A solução de KCl foi substituída por NaCl de igual concentração para evitar precipitação de perclorato de potássio. Como eletrodo auxiliar foi utilizado um fio de platina com 2 cm de comprimento. Este eletrodo era colocado num compartimento de vidro Pyrex com 8,5 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno. Na extremidade inferior deste compartimento encontra-se uma placa porosa de porosidade média objetivando impedir a mistura entre a solução deste compartimento e a solução em estudo.

Em contato direto com a solução em estudo encontram-se o termômetro e o tubo para borbulhamento de nitrogênio. O termômetro com escala de $0,0$ a $50,0^\circ\text{C}$ foi usado para estudos à temperatura ambiente e outro com escala de $-100,0$ a $50,0^\circ\text{C}$ para estudos à temperatura de -20°C , ambos graduados de $0,1$ em $0,1^\circ\text{C}$. O tubo de borbulhamento de nitrogênio com 18,5 cm de comprimento, termina numa placa de vidro sinterizado de porosidade média.

Para a termostatização à temperatura ambiente empregou-se um circulador-termostatizador LAUDA K-2/R. À temperatura de -20°C utilizou-se um frasco DEWAR contendo o banho de etanol-água 60% v/v e gelo seco.

Para velocidades de varredura de potenciais superiores a $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ foi utilizado um osciloscópio com armazenamento de imagem, Tipo 549 da TEKTRONIX, Inc.. Para fotografar os voltamogramas empregou-se filmes POLAROID, branco e preto de $3 \frac{1}{4} \times 4 \frac{1}{4}$ polegadas, Tipo 47.

III.2. Reagentes

III.2.1. Dimetilformamida-(DMF)

Dimetilformamida Baker, p.a., foi utilizada como solvente após tratamento conforme descrito na literatura (145). A dimetilformamida foi tratada com peneiras moleculares de $4\text{\AA}$ (Alfa-Ventron), tendo sido trocadas estas três vezes num período de uma semana. Seguiu-se uma destilação simples à pressão reduzida (2-3 mmHg). A DMF foi recolhida em balão especial sob atmosfera de nitrogênio e foi usada logo após a destilação.

III.2.2. Perclorato de Tetraetilamônio-(TEAP)

O perclorato de tetraetilamônio foi sintetizado a partir de brometo de tetraetilamônio (Carlo Erba do Brasil SA p.a.) e perclorato de sódio (Merck p.a.) em quantidades equimolares. Foi purificado por recristalização a partir da solução aquosa. Foi feito o teste para brometo com solução de nitrato de prata. O TEAP seco à vácuo e deixado em dessecador sob pentóxido de fósforo por vários dias foi utilizado como eletrólito suporte para as medidas eletroquímicas.

III.2.3. Compostos

Os compostos ($\text{RCo}(\text{SALEN})$) foram preparados e purificados de acordo com o procedimento de COSTA e col. (4).

III.3. Procedimento Experimental

III.3.1. Preparo das Soluções

As soluções foram preparadas com perclorato de tetraetilamônio 0,2M em DMF e a concentração do complexo foi da ordem de 10^{-3} M , não sendo sempre a mesma para todos os compostos. No caso de algumas soluções estudadas a baixa temperatura as concentrações foram confirmadas por espectrofotometria.

As soluções foram protegidas da luz uma vez que os compostos são provavelmente, fotolábeis (4).

III.3.2. Determinação da Área do Eletrodo

A área do eletrodo foi determinada por voltametria cíclica com solução aquosa padronizada de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ $1,54 \times 10^{-3} \text{M}$ em HClO_4 $0,1 \text{M}$. A área do eletrodo de platina utilizado neste trabalho é de $0,18 \text{ cm}^2$.

III.3.3. Obtenção dos Voltamogramas

Inicialmente lavava-se com a solução de dimetilformamida com perclorato de tetraetilamônio $0,2 \text{M}$ todos os componentes da célula. A célula foi montada tendo seus componentes nas posições previamente fixadas e borbulhava-se nitrogênio a fim de eliminar o oxigênio durante o tempo de termostatização e aquecimento da aparelhagem. O nitrogênio (White Martins - tipo SS - ultrapuro) antes de ser introduzido na célula passava por uma solução de dimetilformamida com perclorato de tetraetilamônio à mesma temperatura da solução em estudo. Após a solução atingir a temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ obtiveram-se os voltamogramas cíclicos. A Fig. III.1 mostra voltamogramas cíclicos para o branco às duas temperaturas. Observa-se que a faixa útil de potenciais foi ampliada com o abaixamento da temperatura. Isto porque provavelmente, grande parte da DMF encontra-se na forma de um dímero cíclico (140) que seria mais dificilmente oxidado ou reduzido.

Com a solução contendo o complexo em estudo eram lavados todos os componentes da célula. A célula era montada e recebia um volume de solução de aproximadamente 45 cm^3 . O borbulhamento de nitrogênio ocorria durante todo o tempo de termostatização. Atingida a temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ começava-se a eletrólise e registro dos voltamogramas cíclicos com a solução em repouso e sob atmosfera de nitrogênio. A varredura de potencial iniciava-se no sentido anódico, com velocidades que variavam entre $0,02$ a 200 V.s^{-1} dependendo do composto em estudo. O potencial inicial era escolhido de maneira a fornecer uma linha de base para o pico anódico adequada à análise do voltamograma cíclico. A varredura de potencial era invertida de $0,09$ a $0,14 \text{ V}$ após o potencial de meia onda, para a maioria dos compostos.

Borbulhava-se nitrogênio durante um minuto e meio entre dois voltamogramas cíclicos sucessivos com o objetivo de destruir a camada de

Figura III.1.1 - Voltamogramas cíclicos para a dimetilformamida, 0,2M em perclorato de tetraetilamônio. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Temperaturas: (a) $25^{\circ}C$ e (b) $27^{\circ}C$.

difusão e esperava-se de 3 a 4 minutos para a solução entrar novamente em repouso.

A mesma solução era utilizada na obtenção de vários voltamogramas. Na obtenção de todos os voltamogramas cíclicos acionou-se o dispositivo de correção de queda ôhmica.

Procedeu-se de igual maneira à baixa temperatura substituindo-se o banho de água por etanol/água 60% v/v resfriado com gelo seco. Apesar da concentração geralmente ser maior que à temperatura ambiente, a queda ôhmica era maior à baixa temperatura, fato que concorda com a literatura (140).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MECANISMO DOS PROCESSOS DE ELETRODO

Foi estudado o comportamento eletroquímico de uma série de compostos com fórmula geral $(RCo(III)(SALEN)DMF)$, onde $R = CH_3$, C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $i-C_3H_7$, $s-C_4H_9$, $c-C_6H_{11}$, $c-C_6H_{11}CH_2$, CH_2Cl , $C_6H_5CH_2$, $p-CH_3C_6H_4CH_2$ e $p-NO_2C_6H_4CH_2$. O estudo desenvolveu-se à temperatura ambiente e à baixa temperatura.

IV.1. Comportamento Eletroquímico dos Derivados $(RCo(III)(SALEN)DMF)$ à temperatura de $25^\circ C$

IV.1.1. Comportamento Eletroquímico Reversível

Será descrito inicialmente o comportamento eletroquímico do derivado $(C_2H_5Co(III)(SALEN)DMF)$, apresentando-se a seguir os compostos, que se comportam de maneira semelhante.

Os voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para o derivado $(C_2H_5Co(III)(SALEN)DMF)$ a várias velocidades de varredura de potenciais são do tipo ilustrado na Fig. IV.1. Na faixa de potenciais de 0,2 a 0,8 V vs. Ag/AgCl observa-se um pico de corrente anódica bem acentuado. A presença do pico de corrente catódica após a inversão do potencial em 0,8 V vs. Ag/AgCl depende da velocidade de varredura de potenciais, e sua intensidade cresce com o aumento da mesma (vide Fig. IV.1). Observa-se também pelos dados da tabela IV.1. que os valores de $I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{0-1}$ se mantêm constantes dentro do erro experimental com a variação da velocidade de varredura. A Fig. IV.2 mostra estes resultados para alguns derivados $(RCo(III)(SALEN)DMF)$.

Para velocidades de varredura de potenciais entre 10 e 50 $V \cdot s^{-1}$ * os vários critérios de reversibilidade (107) são obedecidos. Os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) não se deslocam com a variação da velocidade de varredura dentro de $\pm 0,01$ V vs. Ag/AgCl (vide tabela IV.1.). Os potenciais de pico anódico e catódico estão separados por 60-80 mV (vide Fig. IV.1 e tabela IV.1.). O valor de $E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p$ para

* Para velocidades de varredura de $\geq 100 V \cdot s^{-1}$, a separação entre os picos de corrente anódica e catódica torna-se maior e a razão entre as correntes de pico afasta-se da unidade.

TABELA IV.1.

Dados sobre as oxidações eletroquímicas de (RCo(SALEN)DMF) em dimetilformamida. Eletrolito suporte: 0,2M $(C_2H_5)_4NClO_4$. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Todos os potenciais ($\pm 0,01$) em V vs. Ag/AgCl. Concentração do complexo: $2,0 \times 10^{-3} M$. Velocidades de varreduras de potenciais ($\pm 10\%$) em $V.s^{-1}$. Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

R = CH_3

V	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p (V)	E_λ	I_{pa} (a) ($A \times 10^4$)	I_{pc}/I_{pa}	$I_{pa} \cdot V^{-1/2} \cdot C_R^{-1}$ ($A.s^{1/2} \cdot V^{-1/2} \cdot mol^{-1} \cdot l$)
0,1	0,66	0,57	0,09	0,78	0,70	0,58	0,109
0,2	0,67	0,59	0,08	0,78	0,90	0,74	0,100
0,5	0,66	0,59	0,07	0,78	1,32	0,76	0,093
1,0	0,68	0,59	0,09	0,78	1,90	0,91	0,095
2,0	0,67	0,58	0,09	0,78	2,71	0,95	0,096
5,0	0,67	0,60	0,07	0,78	4,69	0,95	0,105
10,0	0,67	0,60	0,07	0,78	6,31	1,00	0,100
20,0	0,67	0,60	0,07	0,78	8,84	1,06	0,099
50,0	0,69	0,58	0,11	0,78	12,7	1,10	0,090

R = C_2H_5 (b)

0,1	0,64	-	-	0,75	0,51	-	0,089
0,2	0,64	-	-	0,75	0,66	-	0,081
0,5	0,64	-	-	0,80	1,02	-	0,080
1,0	0,64	0,57	0,07	0,80	1,82	0,68	0,101
2,0	0,63	0,57	0,06	0,75	2,54	0,78	0,100
5,0	0,63	0,56	0,70	0,75	3,49	1,00	0,087
10,0	0,64	0,58	0,60	0,75	5,53	1,06	0,097
20,0	0,65	0,58	0,07	0,75	8,05	1,02	0,100
50,0	0,65	0,57	0,08	0,75	12,76	0,98	0,100

Cont. TABELA IV.1.

R = n-C₃H₇

V	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p (V)	E _λ	I _{pa} (a) (Ax10 ⁴)	I _{pc} /I _{pa}	I _{pa} .v ^{-1/2} .C _R ⁻¹ (A.s ^{1/2} .V ^{-1/2} .mol ⁻¹ .l)
0,5	0,59	0,51	0,08	0,73	1,45	0,57	0,102
1,0	0,59	0,52	0,07	0,73	1,93	0,69	0,097
2,0	0,59	0,52	0,07	0,73	2,59	0,85	0,092
5,0	0,59	0,51	0,08	0,73	4,23	0,92	0,094
10,0	0,62	0,54	0,08	0,73	6,07	1,01	0,096
20,0	0,63	0,50	0,13	0,73	8,20	1,04	0,092

R = n-C₄H₉ (c)

0,1	0,64	-	-	0,75	0,22	-	0,068
0,2	0,64	-	-	0,75	0,28	-	0,062
0,5	0,65	-	-	0,75	0,45	-	0,064
2,0	0,66	-	-	0,75	0,83	-	0,058
5,0	0,65	0,58	0,07	0,78	1,20	0,76	0,062
10,0	0,67	0,61	0,06	0,78	2,07	0,83	0,066
20,0	0,68	0,61	0,07	0,78	3,10	0,98	0,068
50,0	0,72	0,60	0,12	0,78	4,69	1,08	0,033

R = c-C₆H₁₁CH₂

0,5	0,65	0,56	0,09	0,75	1,46	0,49	0,103
1,0	0,65	0,58	0,07	0,75	2,07	0,64	0,104
2,0	0,64	0,56	0,08	0,75	2,97	0,76	0,105
5,0	0,63	0,56	0,07	0,75	4,56	0,93	0,102
10,0	0,65	0,58	0,07	0,75	6,22	0,94	0,098
20,0	0,66	0,58	0,09	0,75	8,63	0,99	0,097

(a) Todas as correntes ± 5%; (b) 1,8x10⁻³M; (c) ~ 1x10⁻³M.

Figura IV.1 - Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para solução $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ do derivado $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Co(III)(SALEN)DMF}$ em dimetilformamida, $0,2 \text{ M}$ em perclorato de tetraetilamônio, a várias velocidades de varredura de potenciais, $v(\text{V.s}^{-1})$: (a) 0,2; (b) 0,5; (c) 1,0; (d) 2,0; (e) 10,0 e (f) 20,0.

Figura IV.2 - Gráfico de $I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{1/2} \cdot (A \cdot s^{1/2} \cdot v^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å})$ vs. $v^{-1/2} (V \cdot s^{-1})^{-1/2}$ para vários derivados (RCO(SALEN)DMF) à temperatura de 25°C .

processos reversíveis é de 59 mV/n à temperatura de 25°C. Se considerarmos que não houve total compensação de queda ôhmica, esta separação um pouco maior do que a esperada, se bem que dentro do erro experimental, é facilmente justificável. A razão entre as correntes de pico catódica e anódicas é bem próxima da unidade como pode ser verificado pelos dados da tabela IV.1.. Esses valores foram obtidos seguindo-se o método de NICHOLSON (146) através do qual a relação I_{pc}/I_{pa} é determinada utilizando-se a equação:

$$\frac{I_{pc}}{I_{pa}} = \frac{I_{pc(o)}}{I_{pa(o)}} + \frac{0,485 \times I_{ps(o)}}{I_{pa(o)}} + 0,086 \quad (IV.1)$$

sendo que o significado de $I_{pc(o)}$, $I_{pa(o)}$ e $I_{ps(o)}$ é ilustrado na Fig. IV.3.

Aplicando-se o tratamento de NICHOLSON e SHAIN (107) para processos de eletrodo reversíveis (sem reação química acoplada) é possível obter uma curva calculada que pode ser comparada com a experimental. A corrente para os diversos pontos da curva calculada foi obtida utilizando-se a tabela IV.2. e a expressão (II.7) na forma:

$$I = 602n^{3/2}AD_R^{1/2}v^{1/2}C_R^o \quad (\chi')$$

onde I = corrente anódica em ampère (A), A = área do eletrodo em cm^2 , v = velocidade de varredura em V.s^{-1} e χ' = função-corrente, dependente do potencial aplicado, obtida da tabela IV.2. e D_R = coeficiente de difusão da espécie reduzida em $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. O valor de I assim obtido é colocado em função do potencial correspondente traçando-se desta forma a curva calculada. A Fig. IV.4a mostra a curva calculada admitindo-se este mecanismo e a curva experimental para o derivado $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Co(III)(SALEN)DMF})$. A concordância entre as curvas calculada e experimental, bem como a obediência aos demais critérios de reversibilidade permitem afirmar que o processo de eletrodo para a oxidação do derivado $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Co(III)(SALEN)DMF})$ é melhor descrito como uma etapa monoeletrônica reversível.

Com o auxílio do coeficiente de difusão determinado através da equação II.8 calculou-se o raio médio solvodinâmico ($\bar{r}_{\text{solv}}$) aplicando-se a equação de Stokes-Einstein:

Figura IV.3 - Dados para o cálculo da relação I_{pc}/I_{pa} .

TABELA IV.2.

Valores das funções-corrente, $\pi X(at)$ para transferência de carga reversível (107).

$-(E-E_{1/2})n$		$-(E-E_{1/2})n$	
(mV)	$\pi X(at)$	(mV)	$\pi X(at)$
120	0,009	-5	0,400
100	0,020	10	0,418
80	0,042	15	0,432
60	0,084	20	0,441
50	0,117	25	0,445
45	0,138	-28,50	0,4463 (I_p)
40	0,160	30	0,446
35	0,185	35	0,443
30	0,211	40	0,438
25	0,240	50	0,421
20	0,269	-60	0,399
15	0,298	80	0,353
10	0,328	100	0,312
5	0,355	120	0,280
0	0,380	150	0,245

Figura IV.4 - (.) Curva de I vs. E calculada admitindo oxidação reversível monoeletrônica dos derivados RCo(SALEN)DMF onde R: (a) C_2H_5 ; (b) CH_3 .
 (-) Curva de I vs. E experimental. Temperatura: $25,0^\circ\text{C}$.
 As concentrações e velocidades de varreduras são respectivamente:
 (a) $1,8 \times 10^{-3} \text{ M}$ (b) $2 \times 10^{-3} \text{ M}$
 20 V.s^{-1} 10 V.s^{-1}

$$\bar{r}_{\text{solv}} = \frac{RT}{6\pi N} \frac{1}{D\eta} \quad (\text{IV.2})$$

onde R é a constante dos gases perfeitos, N é o número de Avogadro, η a viscosidade cinemática ($\eta_{0,2M \text{ TEAP/DMF}} = 0,928 \text{ cP}$), T a temperatura absoluta. Obteve-se para $\bar{r}_{\text{solv}} (25^\circ\text{C}) = (5,9 \pm 0,5) \text{ \AA}$.

Com o auxílio de modelos moleculares em escala (Framework molecular model, Prentice Hall, N.J.) e utilizando-se distâncias da ligação Co-N e Co-O de estruturas de Raios-X de compostos análogos (147, 148), estimou-se o valor do raio médio estrutural deste composto como $(6,0 \pm 0,5) \text{ \AA}$. Dentro dos erros experimentais os raios médios solvodinâmico e estrutural são idênticos, sugerindo que não há solvatação apreciável da espécie eletroativa.

Ainda à temperatura ambiente para velocidades de varreduras de potenciais $\leq 0,5 \text{ V.s}^{-1}$ o pico de corrente catódica está ausente (vide Fig. IV.1). No entanto, aumentando-se a velocidade de varredura o pico de corrente catódica aparece e aumenta em intensidade com o aumento da mesma (vide Fig. IV.1). A razão das correntes de pico tende à unidade com o aumento de v. Esse fato indica que uma reação química* segue o processo de transferência de carga reversível. Foi então aplicado o tratamento descrito por NICHOLSON e SHAIN (107) para um processo reversível seguido de reação química acoplada irreversível de primeira ordem. O valor do parâmetro cinético k_d/a pode ser calculado através da equação (II.19):

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} (0,780 - \ln(k_d/a)^{1/2})$$

Com o valor de k_d/a selecionam-se as funções-corrente adequadas à obtenção da curva teórica a partir da tabela IV.3.. Os valores da corrente são ob

* A mais provável reação química irreversível é a ruptura da ligação Co-C no composto oxidado por analogia com o comportamento das organocobaloximas (13, 14). Tal ruptura provavelmente geraria radicais orgânicos e $(\text{Co(III)(SALEN)(DMF)}_2)^+$. Os radicais orgânicos em potenciais anódicos seriam oxidados e muito provavelmente reagiriam com o solvente ou com traços de água gerando o álcool correspondente. Não é objetivo deste trabalho o estudo das reações posteriores ao processo primário de oxidação.

TABELA IV.3.

Valores das funções-corrente $\pi \chi(at)$ para transferência de carga reversível seguida de reação química irreversível de primeira ordem. (107).

$-(E-E_{1/2})n$	k_d/a						
	0,05	0,2	0,5	1,0	1,6	4,0	10,0
160	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,006
150	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,009
140	0,004	0,005	0,005	0,006	0,007	0,009	0,014
130	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	0,014	0,020
120	0,009	0,010	0,011	0,013	0,015	0,020	0,030
110	0,014	0,015	0,016	0,019	0,022	0,030	0,044
100	0,020	0,021	0,024	0,027	0,032	0,043	0,062
90	0,029	0,031	0,035	0,040	0,046	0,062	0,090
80	0,042	0,045	0,050	0,057	0,065	0,089	0,126
70	0,061	0,065	0,072	0,083	0,093	0,124	0,175
65	0,073	0,077	0,085	0,098	0,110	0,147	0,203
60	0,086	0,092	0,101	0,116	0,130	0,173	0,234
55	0,102	0,108	0,120	0,136	0,153	0,200	0,268
50	0,120	0,128	0,141	0,160	0,177	0,230	0,303
45	0,140	0,148	0,163	0,185	0,206	0,263	0,338
40	0,163	0,172	0,189	0,213	0,236	0,297	0,373
35	0,188	0,199	0,218	0,244	0,269	0,332	0,406
30	0,216	0,227	0,248	0,276	0,302	0,367	0,435
25	0,244	0,256	0,278	0,308	0,335	0,398	0,459
20	0,273	0,288	0,310	0,340	0,367	0,427	0,477
15	0,303	0,317	0,341	0,371	0,396	0,451	0,488
10	0,333	0,347	0,371	0,400	0,423	0,469	0,491
5	0,359	0,374	0,396	0,424	0,445	0,480	0,489
0	0,384	0,398	0,419	0,443	0,461	0,486	0,481
-5	0,405	0,418	0,437	0,458	0,472	0,485	0,469

Cont. TABELA IV.3.

$-(E-E_{1/2})n$	k_d/a						
	0,05	0,2	0,5	1,0	1,6	4,0	10,0
-10	0,423	0,434	0,451	0,467	0,476	0,480	0,455
15	0,435	0,445	0,459	0,471	0,476	0,469	0,439
20	0,444	0,452	0,462	0,470	0,471	0,456	0,422
25	0,448	0,454	0,461	0,464	0,461	0,440	0,405
30	0,448	0,452	0,457	0,456	0,450	0,424	0,389
-35	0,445	0,448	0,448	0,444	0,436	0,407	0,374
40	0,439	0,440	0,438	0,431	0,420	0,392	0,360
45	0,431	0,430	0,426	0,417	0,406	0,377	0,346
50	0,421	0,419	0,413	0,403	0,391	0,362	0,334
60	0,399	0,395	0,387	0,375	0,363	0,337	0,312
-70	0,375	0,369	0,361	0,349			
80	0,351	0,346	0,337	0,325			
90	0,330	0,325					
100	0,311	0,305					
-Ep,mV.	-27,7	-25,2	-21,1	-16,4	-11,8	-1,5	+9,8

tidos através do emprego da equação

$$I_{pa} = 602n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C_R^0(\chi'') \quad (IV.3)$$

sendo χ'' a função-corrente obtida para um processo de eletrodo reversível seguido de reação química irreversível de pseudo-primeira ordem.

O valor da constante de velocidade para a reação química, pode ser também determinado conforme descrito por NICHOLSON e SHAIN (107) : tomam-se valores adequados do quociente I_{pc}/I_{pa} que são colocados na curva de trabalho (Fig. II.1) e os valores das abcissas correspondentes determinam $\log(k_d \cdot \tau)$. Os valores de τ são conhecidos a partir dos voltamogramas cíclicos e portanto o valor de k_d é calculado como $2 \pm 0,5 \text{ s}^{-1}$.

No decorrer do presente trabalho este método foi utilizado na determinação das constantes k_d . Valores de k_d determinados via equação II.19 estão afetados de um erro muito maior proveniente das incertezas em E_p e $E_{1/2}$.

Cumpre salientar que o mecanismo aqui proposto foi também sugerido por CHUM et al. (13) e comprovado por medidas independentes por método espectrofotométrico de HALPERN e col. (14) da constante de velocidade de de dissociação da forma oxidada de $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Co}(\text{DH})_2)^0$.

O comportamento descrito para o derivado $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF})$ foi também observado para os derivados com $R = \text{CH}_3$, $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$. Dados sobre a oxidação eletroquímica destes compostos, coeficientes de difusão e parâmetros cinéticos são encontrados nas tabelas IV.1., IV.4. e V.1..

A Fig. IV.5 mostra a curva calculada e experimental para o derivado $(\text{CH}_3\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF})$ a $0,5 \text{ V.s}^{-1}$. A concordância entre ambas e mais as observações anteriores sugerem que o mecanismo do processo de eletrodo possa ser descrito como uma transferência monoeletrônica rápida, seguida de uma decomposição de pseudo-primeira ordem da espécie oxidada.

Os valores de k_d obtidos da maneira descrita anteriormente, para os derivados acima mencionados, encontram-se na tabela V.1., juntamente com os valores dos potenciais de meia onda.

Quando ocorre adsorção da espécie eletroativa (ou do produto)

TABELA IV.4.

Valores dos coeficientes de difusão, raios médios sol-
vodinâmicos e estruturais para derivados (RCo(SALEN))
DMF) à temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$.

R	$D_R^0(\text{exp})$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6$)	$\bar{r}_{\text{solv}}$ ($\pm 0,5$)	$\bar{r}_{\text{est}}$ ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)
CH_3	4,1	5,7	5,8
C_2H_5	4,0	5,9	6,0
n- C_3H_7	3,8	6,2	6,2
n- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$	4,0	5,9	6,9
<hr/>			
CH_2Cl	~ 3,5	~ 6,5	5,8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	~ 5,5	~ 4,5	6,0
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	~ 3,5	~ 7	6,3
p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	~ 3,5	~ 6,7	6,2

Figura IV.5 - (.) Curva de I vs. E calculada admitindo oxidação reversível monoelétrica seguida de reação química de pseudo-primeira ordem irreversível ($k_d = 1,8 \text{ s}^{-1}$) para o derivado ($\text{CH}_3\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF}$) à temperatura de 25°C . (-) Curva de I vs. E experimental. Velocidade de varredura de potencial $0,5 \text{ V.s}^{-1}$. Concentração: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$.

genericamente as correntes obtidas são maiores do que as esperadas com base em processos puramente controlados por difusão (79, 149).

Apesar da concordância entre os raios médios solvodinâmicos e estruturais sugerir que a corrente obtida seja controlada por difusão e, portanto indicar que não haja apreciável contribuição de um processo de adsorção dos reagentes (ou/e produtos) no eletrodo de Pt, decidiu-se aplicar o tratamento proposto por OSTERYOUNG, LAUER e ANSON (150) para confirmar este fato.

Usando-se a voltametria linear de varredura única, uma maneira singela (150) de verificar a adsorção de reagente e sua determinação de maneira quantitativa para os casos de processos simples é a seguinte: a carga em coulombs pode ser obtida pela equação:

$$Q = \frac{n^{3/2} F^{3/2} A_{DR}^{1/2} C}{R^{1/2} T^{1/2} v^{1/2}} \int_{E_i}^E P(E-E_i) dE \quad (IV.3)$$

onde P é função de vt.. Esta equação pode ser escrita como:

$$Q = \frac{kC}{v^{1/2}} \quad \text{e} \quad k = \frac{n^{3/2} F^{3/2} A_{DR}^{1/2}}{(RT)^{1/2}} \int_{E_i}^E P(E-E_i) dE$$

sendo k função do potencial, mas não da velocidade de varredura, de maneira que o produto $Qv^{1/2}$ é constante para um intervalo $E-E_i$ e para uma dada concentração de reagente. Se o processo for reversível os produtos $Q.v^{1/2}$ e $I.\tau^{1/2}$ (cronopotenciometria) são análogos. Deste modo Q vs. $v^{-1/2}$ é uma reta que passa pela origem se a corrente gerada pela reação de eletrodo resultar apenas da difusão linear semi-infinita do reagente. Porém se a corrente for resultante de mais fatores como: adsorção do reagente, carga da dupla camada, formação ou remoção de filme do eletrodo, temos um Q_{total} da do por:

$$Q_{total} = \frac{kC}{v^{1/2}} + (Q_{ads.} + Q_{dc} + Q_{fil}) \quad (IV.4)$$

Se a carga da dupla camada não contribuir significativamente para a corrente, se não houver formação ou remoção de filme no eletrodo e houver adsorção, o gráfico de Q vs. $v^{-1/2}$ é uma reta que não passa pela origem e sim fornece um valor positivo para o coeficiente linear. Este valor corresponde à carga devida à adsorção e fornece a fração de material adsorvido.

Aplicou-se este tratamento para o derivado C_2H_5 e outros e o resultado está ilustrado na Fig. IV.6.

O gráfico linear obtido passando pela origem concorda com as previsões anteriores baseadas nos valores dos raios médios solvodinâmicos e estruturais de que não haja significativa adsorção de reagentes ou produtos no eletrodo de platina à temperatura ambiente.

IV.1.2. Compostos com Reação Química muito rápida acoplada ao Processo Eletroquímico

Como anteriormente será descrito o comportamento de um dos compostos representativo do grupo, no presente caso o derivado $(c-C_6H_{11}Co(SALEN)DMF)$.

A Fig. IV.7 apresenta os voltamogramas cíclicos à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ C$, a várias velocidades de varreduras de potenciais. Um pico de corrente anódica bastante intenso é observado na região de potenciais entre 0,10 a 0,85 V vs. Ag/AgCl. Após a inversão do potencial em 0,85 V vs. Ag/AgCl o pico de corrente catódica aparece apenas a velocidades de varreduras bastante altas (geralmente de $50 V.s^{-1}$ ou maior) e de baixa intensidade. Os dados sobre a oxidação eletroquímica de $(c-C_6H_{11}Co(SALEN)DMF)$ são vistos na tabela IV.5.. Pelos dados desta mesma tabela observa-se que os valores de $I_{pa} \cdot v^{1/2} \cdot C_R^{0-1}$ são constantes dentro do erro experimental. O mesmo pode ser verificado na Fig. IV.2 para alguns dos derivados que apresentam este comportamento. O potencial de pico anódico não se desloca com a velocidade de varredura dentro de $\pm 0,01$ V vs. Ag/AgCl a não ser para velocidades de varreduras elevadas conforme pode ser observado na tabela IV.5., de modo que o ΔE_p , onde é possível calculá-lo, afasta-se bastante do valor teórico para um processo de eletrodo monoeletrônico reversível. A ausência de potencial de pico catódico e por conseguinte ausência de corrente de pico catódica, torna impossível a obtenção da razão entre as mesmas.

Estes dados sugerem que há uma reação química bastante rápida seguindo o processo de transferência de cargas de modo que praticamente toda a espécie oxidada que se forma é decomposta quimicamente na escala de

Figura IV.6 - Gráficos da carga (mC) vs. $v^{-1/2}$ ($V.s^{-1}$)^{-1/2} para vários derivados (RCo(SALEN)DMF) à temperatura ambiente e à baixa temperatura.

Figura IV.7 - Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente para solução $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ do derivado $(c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida, $0,2 \text{ M}$ em perclorato de tetraetilamônio a várias velocidades de varredura de potenciais, $v(\text{V.s}^{-1})$: (a) $0,5$; (b) 50 ; (c) 100 .

TABELA IV.5.

Dados sobre as oxidações eletroquímicas de $\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF}$ em dimetilformamida. Eletrolito suporte: $0,2\text{M}$ $[\text{C}_2\text{H}_5]_4\text{NClO}_4$. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Todos os potenciais ($\pm 0,01$) em V vs. Ag/AgCl . Concentração do complexo: $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$. Velocidades de varreduras de potenciais ($\pm 10\%$) em V.s^{-1} . Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

$\text{R} = i\text{-C}_3\text{H}_7$

v	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p	E_λ	I_{pa}	(a)	I_{pc}/I_{pa}	$I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{-1}$	$(A \cdot s^{1/2} \cdot v^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot l)$
			(V)			$(\text{A} \times 10^4)$			
0,1	0,55	-	-	0,70	0,18		-	0,028	
0,2	0,57	-	-	0,70	0,28		-	0,031	
0,5	0,58	-	-	0,70	0,40		-	0,028	
5,0	0,60	-	-	0,76	1,36		-	0,030	
20,0	0,61	-	-	0,76	2,42		-	0,027	
50,0	0,66	-	-	0,80	4,37		-	0,031	
100	0,66	0,52	0,14	0,76	5,94		-	0,030	
200	0,68	0,50	0,18	0,80	7,74		-	0,027	

$\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$

0,2	0,59	-	-	0,68	0,29		-	0,032	
0,5	0,60	-	-	0,68	0,44		-	0,031	
1,0	0,63	-	-	0,68	0,60		-	0,030	
2,0	0,64	-	-	0,72	0,83		-	0,029	
5,0	0,65	-	-	0,72	1,31		-	0,029	
10,0	0,67	0,56	0,11	0,72	1,84		-	0,029	

Cont. TABELA IV.5.

R = c-C₆H₁₁

V	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p (V)	E _λ	I _{pa} (a) (A×10 ⁴)	I _{pc} /I _{pa}	I _{pa} ·v ^{-1/2} ·C _R ⁻¹ (A·s ^{1/2} ·V ^{-1/2} ·mol ⁻¹ ·ℓ)
0,1	0,56	-	-	0,70	0,80	-	0,125
0,2	0,57	-	-	0,70	1,12	-	0,124
0,5	0,59	-	-	0,70	1,72	-	0,121
50	0,68	0,51	0,17	0,80	17,21	0,56	0,122
100	0,70	0,50	0,20	0,85	23,99	0,65	0,120

R = s-C₄H₉

0,2	0,62	-	-	0,69	0,10	-	0,011
0,5	0,62	-	-	0,69	0,14	-	0,010
1,0	0,61	-	-	0,72	0,26	-	0,013
2,0	0,61	-	-	0,70	0,34	-	0,012
5,0	0,61	-	-	0,71	0,48	-	0,011
10,0	0,62	0,53	0,09	0,71	0,64	-	0,010

(a) Todas as correntes ± 5%.

tempo utilizada.

A tabela IV.5. resume os dados para a oxidação eletroquímica de outros derivados (RCo(SALEN)DMF) onde $R = i\text{-C}_3\text{H}_7$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$, cujo comportamento em relação à oxidação é semelhante.

IV.1.3. Compostos com Comportamento Eletroquímico quase-reversível

Seguindo-se o esquema anterior descreve-se a seguir o comportamento eletroquímico do composto $(\text{CH}_2\text{ClCo(III)(SALEN)DMF})$, que representa o grupo: $R = \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$.

O derivado $(\text{CH}_2\text{ClCo(SALEN)DMF})$ apresenta voltamogramas cíclicos do tipo apresentado na Fig. IV.8. Este composto mostra uma corrente de pico anódica no intervalo de potenciais de 0,20 a 1,05 V vs. Ag/AgCl. Verifica-se um pico de corrente catódica após a inversão do potencial em 1,05 V vs. Ag/AgCl, cuja intensidade é pouco influenciada pela variação da velocidade de varredura de potenciais. De maneira idêntica aos casos já descritos os valores de $I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{0-1}$ permanecem constantes dentro do erro experimental a diferentes velocidades de varredura (vide tabela IV.6.).

A diferença entre os potenciais de picos anódico e catódico ΔE_p aproxima-se à de um processo reversível, dentro do erro experimental, a velocidades de varreduras muito baixas como $0,05 \text{ V.s}^{-1}$ (vide tabela IV.6.). Aumentando-se a velocidade de varredura o valor de ΔE_p aumenta afastando-se cada vez mais do valor para um processo reversível. A razão de correntes de pico anódica e catódica apresenta valores inferiores a unidade. Observa-se um pequeno aumento nas razões de correntes de pico para as velocidades de varreduras mais baixas sendo que a partir de certo valor de $v(0,2 \text{ V.s}^{-1})$ começa a diminuir lentamente (vide tabela IV.6.). Os valores de I_{pc}/I_{pa} foram obtidos da mesma forma que para os processos reversíveis. Do que foi exposto podemos descrever o processo de eletrodo como um processo quase-reversível intermediário ao processo controlado por difusão (reversível) e controlado pela transferência de carga (irreversível). Observa-se ainda que há provavelmente uma reação química acoplada muito lenta com constante de velocidade $\sim 0,2 \text{ s}^{-1}$, determinada conforme descrito no item IV.1.1..

O coeficiente de difusão aparente (vide tabela IV.4.) foi ob

Figura IV.8 - Voltamogramas cíclicos à temperatura ambiente de solução $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ do derivado $(\text{CH}_2\text{ClCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida, 0,2M em perclorato de tetraetilamônio, a várias velocidades de varredura de potenciais, $v(\text{V.s}^{-1})$: (a) 0,1; (b) 0,2; (c) 0,5.

TABELA IV.6.

Dados sobre as oxidações eletroquímicas de RCo(SALEN)DMF em dimetilformamida. Eletrolito suporte: $0,2\text{M}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Todos os potenciais ($\pm 0,01$) em V vs. Ag/AgCl . Concentração: $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$. Velocidades de varreduras de potenciais ($\pm 10\%$) em V.s^{-1} .
Temperatura: $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

$\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$

v	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p (V)	E_λ	I_{pa} ($\text{A} \times 10^{-4}$)	I_{pc}/I_{pa}	$I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{-1}$ ($\text{A.s}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1/2} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \ell$)
0,05	0,93	0,86	0,07	1,05	0,44	0,93	0,100
0,10	0,94	0,86	0,08	1,05	0,59	0,95	0,092
0,20	0,95	0,86	0,09	1,05	0,81	0,91	0,090
0,50	0,95	0,85	0,10	1,05	1,28	0,88	0,090

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

0,05	0,94	0,86	0,08	1,06	0,53	0,85	0,120
0,10	0,93	0,85	0,08	1,05	0,72	0,88	0,113
0,20	0,94	0,85	0,09	1,05	1,02	0,88	0,113
0,50	0,94	0,84	0,10	1,05	1,55	0,83	0,109
1,00	0,96	0,85	0,11	1,05	2,23	0,83	0,112
2,00	0,95	0,83	0,12	1,05	3,20	0,81	0,113

Cont. TABELA IV.6.

v	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p (V)	E _λ	I _{pa} (b) (A×10 ⁴)	I _{pc} /I _{pa}	I _{pa} ·v ^{-1/2} ·c _R ⁻¹ (A.s ^{1/2} ·V ^{-1/2} ·mol ⁻¹ ·l)
0,1	0,94	0,86	0,08	1,04	0,29	0,74	0,082
0,2	0,95	0,86	0,09	1,04	0,41	0,76	0,078
0,5	0,95	0,86	0,09	1,04	0,63	0,81	0,074
1,0	0,94	0,86	0,08	1,04	0,78	0,80	0,078
2,0	0,94	0,85	0,10	1,04	1,05	0,80	0,074
5,0	0,95	0,85	0,11	1,04	1,79	0,82	0,080
10,0	0,97	0,85	0,12	1,07	2,34	0,80	0,074

0,05	0,94	0,86	0,08	1,08	0,44	0,82	0,100
0,10	0,94	0,85	0,09	1,08	0,61	0,84	0,095
0,20	0,94	0,85	0,09	1,08	0,85	0,85	0,094
0,50	0,94	0,84	0,10	1,08	1,29	0,87	0,091

(a) Todas as correntes ± 5%; (b) Concentração ~ 1×10⁻³M.

tido considerando o processo como reversível. Foi estimado a partir deste coeficiente de difusão e da viscosidade da solução o raio médio solvodinâmico (vide tabela IV.4.) com o emprego da equação de Stokes-Einstein, $\bar{r}_{\text{solv}} = (6,5 \pm 0,5) \text{\AA}$. O raio médio estrutural estimado para este composto foi de $(5,8 \pm 0,5) \text{\AA}$. A concordância, dentro dos erros, entre estes dois raios médios sugere que são válidas as admissões feitas nos cálculos e que a semelhança dos compostos estudados em IV.1.1., não parece haver apreciável solvatação.

NICHOLSON (78) estudando o processo de eletrodo quase-reversível obteve uma equação bastante simples que permite obter o valor de k^0 (constante de velocidade da transferência de carga no potencial formal de eletrodo):

$$\Psi = \frac{\gamma^{(1-\alpha)} k^0}{(\pi a D_R)^{1/2}} \quad (\text{IV.5})$$

onde γ = a razão dos coeficientes de difusão das espécies reduzida e oxidada, geralmente igual a unidade, para este tipo de complexos; D_R = coeficiente de difusão da espécie reduzida em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; $a = \frac{nFv}{RT}$ sendo v a velocidade de varredura de potenciais em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$. NICHOLSON (78) verificou que para $\Psi \geq 7$ o processo assume características de reversível, pois a solução de $\chi(\alpha t)$ é idêntica à do caso reversível; para $\Psi < 0,001$ tem-se um processo irreversível. Então, para $0,001 < \Psi \leq 7$ temos o processo quase-reversível. Observou ainda que para $0,3 \leq \alpha \leq 0,7$ a separação entre os picos anódico e catódico pode ser considerada independente de α , sendo dependente principalmente, de k^0 . Assim, obteve uma curva de trabalho de ΔE_p vs. $\log \Psi$ a partir da tabela IV.7.. Pode ser visto da construção deste gráfico que o intervalo útil para determinação de k^0 é fornecido por $0,5 \leq \Psi \leq 5,0$. Os resultados da aplicação desse tratamento para o derivado CH_2Cl e demais compostos deste grupo podem ser vistos na tabela IV.8..

IV.2. Comportamento Eletroquímico dos Derivados $(\text{RCo(III)})(\text{SALEN})\text{DMF}$ à temperatura de -20°C

IV.2.1. Comportamento Eletroquímico Reversível

Descrever-se-á o comportamento eletroquímico do derivado $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF})$ tomando-o como representante do grupo de compostos :

TABELA IV.7.

Dados para obtenção da curva de trabalho de ΔE_p
 vs. $\log \Psi$ (78), para processos quase-reversíveis.

$E_{pa} - E_{pc}$	Ψ	$E_{pa} - E_{pc}$	Ψ
(mV)		(mV)	
61	20	92	0,75
63	7	105	0,50
64	6	121	0,35
65	5	141	0,25
66	4	212	0,1
68	3		
72	2		
84	1		

TABELA IV.8.

Valores para a constante de velocidade de transferência de carga heterogênea (k^0) à temperatura de $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ para derivados $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida com 0,2M TEAP.

R	k^0 ($\text{cm.s}^{-1} \times 10^3$)
CH_2Cl	8,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	9,2
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	8,0
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	8,0

$R = s\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_3 \text{ e } i\text{-C}_4\text{H}_9.$

A Fig. IV.9 mostra voltamogramas cíclicos para o derivado ($i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF}$) à temperatura de -20°C a várias velocidades de varreduras. Na faixa de potenciais de 0,2 a 0,7 V vs. Ag/AgCl observa-se um pico de corrente anódica e com a inversão do potencial a 0,7 V vs. Ag/AgCl aparece o pico de corrente catódica correspondente. Os dados da tabela IV.9. mostram que $I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{0-1}$ é constante dentro do erro experimental com a variação da velocidade de varredura, o que pode também ser verificado pela Fig. IV.10 para alguns derivados.

Para velocidades de varreduras* de potenciais de 1,0 e 2,0 V. $\cdot s^{-1}$ os critérios de reversibilidade (107), já apontados em IV.1.1., são observados. O valor teórico para o ΔE_p a -20°C é 50 mV/n para um processo de eletrodo reversível. Os valores do ΔE_p para este derivado são de 80 mV (vide tabela IV.9. e Fig. IV.9). Da mesma forma que em IV.1.1. a diferença entre os valores experimentais e o teórico pode ser facilmente justificável devido a não total compensação de queda ôhmica. Saliente-se que a queda ôhmica aumenta bastante com o abaixamento da temperatura. A tabela IV.9. mostra ainda que as razões de corrente de pico são iguais à unidade dentro do erro experimental. Estes valores foram obtidos de maneira análoga à descrita em IV.1.1..

A Fig. IV.11 mostra a curva experimental e a curva calculada para um processo de eletrodo monoeletrônico e reversível a esta temperatura conforme descrito no item IV.1.1. para o derivado ($\text{CH}_3\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF}$). É importante verificar que a função χ_{et} da equação II.7 depende da temperatura, devendo ser aplicado o fator 0,849 às funções-corrente da tabela IV. 2. e a constante 602 passa a 653. Do que foi exposto conclui-se que o processo de eletrodo é melhor descrito como reversível e monoeletrônico.

Cálculo do coeficiente de difusão de acordo com a equação de RANDLES-SEVČIK fornece $D_R = (4 \pm 1) \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Pode-se estimar o raio médio solvodinâmico pela equação de STOKES-EINSTEIN (vide item IV.1.1.) como $(8 \pm 4) \text{ \AA}$. A razão das grandes incertezas no valor de $\bar{r}_{\text{solv}}$ provém da

* Para velocidades de varreduras de $5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ observa-se comportamento análogo ao descrito em IV.1.1. para velocidades de varreduras $\geq 100 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, isto é, os ΔE_p tornam-se maiores.

Figura IV.9 - Voltamogramas cíclicos à temperatura de -20°C para solução $2,4 \times 10^{-3} \text{ M}$ do derivado $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida, $0,2 \text{ M}$ em perclorato de tetraetilamônio, a várias velocidades de varredura de potenciais, $v(\text{V.s}^{-1})$: (a) $1,0$; (b) $2,0$; (c) $5,0$.

TABELA IV.9.

Dados sobre as oxidações eletroquímicas de (RCo(SALEN)DMF) em dimetilformamida. Eletrolito suporte: 0,2M $C_2H_5)_4NC10_4$. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Todos os potenciais ($\pm 0,01$) em V vs. Ag/AgCl. Velocidades de varreduras de potenciais ($\pm 10\%$) em $V.s^{-1}$. Temperatura: $-(20 \pm 1)^{\circ}C$.

R = CH_3 (b)

V	E_{pa}	E_{pc}	ΔE_p (V)	E_{λ}	I_{pa} (a) ($A \times 10^{-4}$)	I_{pc}/I_{pa}	$I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{-1}$ ($A \cdot s^{1/2} \cdot V^{-1/2} \cdot mol^{-1} \cdot l$)
0,5	0,67	0,61	0,06	0,78	0,85	0,97	0,060
1,0	0,67	0,60	0,07	0,78	1,16	1,00	0,058
2,0	0,67	0,60	0,07	0,78	1,64	1,01	0,058
5,0	0,66	0,59	0,07	0,78	2,68	1,02	0,060

R = $i-C_4H_9$ (c)

0,05	0,58	0,52	0,06	0,70	0,22	0,71	0,033
0,10	0,58	0,52	0,06	0,70	0,33	0,83	0,034
0,20	0,58	0,52	0,06	0,70	0,45	0,90	0,033
0,50	0,59	0,52	0,07	0,70	0,68	0,94	0,032
1,0	0,59	0,52	0,08	0,70	0,85	0,99	0,028
2,0	0,60	0,52	0,08	0,70	1,24	1,01	0,029
5,0	0,62	0,52	0,10	0,70	1,94	1,02	0,029

R = $s-C_4H_9$ (d)

0,05	0,59	0,52	0,07	0,70	0,076	0,74	0,021
0,10	0,60	0,52	0,08	0,70	0,10	0,78	0,019
0,20	0,60	0,52	0,08	0,70	0,14	0,85	0,018
0,50	0,60	0,52	0,08	0,70	0,28	0,87	0,023
1,00	0,58	0,52	0,06	0,70	0,34	0,96	0,020
2,00	0,58	0,52	0,06	0,70	0,53	1,00	0,022
5,00	0,58	0,52	0,06	0,70	0,82	1,00	0,022

(a) Todas as correntes $\pm 5\%$; (b) $6 \times 10^{-3}M$; (c) $3 \times 10^{-3}M$; (d) $1,7 \times 10^{-3}M$.

Figura IV.10 - Gráfico de $I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{1/2}$ (A.s⁻¹ · V^{-1/2} · mol⁻¹ · l) vs. $v^{-1/2}$ (V.s⁻¹)^{-1/2} para vários derivados (RCO(SALEN)DMF) à temperatura de -20°C.

Figura IV.11 - (.) Curva de I vs. E calculada admitindo-se oxidação reversível monoelétrica do derivado $(\text{CH}_3\text{Co}(\text{SALEN})\text{DMF})$.

(-) Curva de I vs. E experimental. Temperatura: -20°C .
Concentração: $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $v = 0,5 \text{ V.s}^{-1}$.

diminuição de solubilidade do composto com o abaixamento da temperatura que provoca uma incerteza na concentração. O raio médio solvodinâmico dentro do erro é idêntico ao estrutural $(6,2 \pm 0,5)\text{\AA}$, indicando também baixa probabilidade de solvatação a esta temperatura. Para velocidades de varreduras $\leq 0,5 \text{ V.s}^{-1}$ uma reação química de pseudo-primeira ordem segue também o processo eletroquímico inicial, como descrito em IV.1.1. para velocidades de varreduras $< 10 \text{ V.s}^{-1}$. A Fig. IV.12 mostra a curva experimental e calculada para o derivado (i-C₄H₉Co(SALEN)DMF) a $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, admitindo-se um processo de eletrodo reversível seguido de reação química irreversível. O valor de k_d ($\sim 0,2 \text{ s}^{-1}$) foi obtido de maneira semelhante a descrita em IV.1.1..

Os raios médios estrutural e solvodinâmico sugerem não haver adsorção no eletrodo de platina o que é confirmado pela aplicação do tratamento de OSTERYOUNG et al. (150) já descrito em IV.1.1.. A Fig. IV.6 ilustra o que foi exposto.

Os dados eletroquímicos experimentais e outros dados sobre estes compostos podem ser vistos nas tabelas IV.9.

IV.2.2. Comportamento Eletroquímico de Compostos que apresentem Adsorção

Os derivados (RCo(III)(SALEN)DMF) com $R = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ e C_2H_5 apresentam o comportamento eletroquímico esperado para um processo de eletrodo reversível e monoeletrônico a partir de certas velocidades de varreduras (vide tabela IV.11.). Admitindo-se que o processo de eletrodo seja reversível, aplicou-se o tratamento de NICHOLSON e SHAIN (107), descrito em IV.1.1.. Como já mencionamos, todos os critérios de reversibilidade são obedecidos dentro do erro experimental (vide tabela IV.11.).

Os coeficientes de difusão foram calculados conforme descrito em IV.1.1. e são $D_{\text{c-C}_6\text{H}_{11}} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $D_{\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2} = (2,0 \pm 0,5) \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $D_{\text{C}_2\text{H}_5} = (3 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Com base nestes dados, obtém-se os seguintes valores para os raios médios solvodinâmicos:

$\bar{r}_{\text{solvo c-C}_6\text{H}_{11}} = (3 \pm 1)\text{\AA}$, $\bar{r}_{\text{solvo c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2} = (2 \pm 1)\text{\AA}$ e $\bar{r}_{\text{solvo C}_2\text{H}_5} = (1 \pm 0,5)\text{\AA}$. Estes valores de raios médios solvodinâmicos são inferiores aos estruturais por um fator de dois a quatro. A corrente obtida é por

Figura IV.12 - (.) Curva de I vs. E calculada admitindo oxidação reversível monoeletrônica seguida de reação química de pseudo-primeira ordem irreversível ($k_d = 0,16 \text{ s}^{-1}$) para o derivado $(i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Co(SALEN)DMF})$ à temperatura de -20°C .
 (-) Curva de I vs. E experimental. Concentração: $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $v = 0,1 \text{ V.s}^{-1}$.

TABELA IV.10.

Dados sobre as oxidações eletroquímicas de (RCo(SALEN)DMF) em dimetilformamida. Eletrolito suporte: 0,2M (C₂H₅)₄NC10₄. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Todos os potenciais (±0,01) em V vs. Ag/AgCl. Velocidades de varreduras de potenciais (±10%) em V.s⁻¹. Temperatura: -(20 ± 1)°C.

R = C₂H₅ (b)

V	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p (V)	E _λ	I _{pa} (a) (A×10 ⁴)	I _{pc} /I _{pa}	I _{pa} ·V ^{-1/2} ·C _R ^{-1/2} (A.s ^{1/2} ·V ^{-1/2} ·mol ⁻¹ ·l ⁻¹)
0,02	0,58	0,53	0,05	0,70	0,73	0,92	0,087
0,05	0,58	0,52	0,06	0,70	1,14	0,97	0,085
0,10	0,59	0,52	0,07	0,70	1,50	1,00	0,079
0,20	0,59	0,52	0,07	0,70	2,16	0,99	0,080
0,50	0,59	0,52	0,07	0,70	3,26	1,01	0,077

R = c-C₆H₁₁ (b)

0,1	0,63	-	-	0,70	0,85	-	0,044
0,2	0,58	-	-	0,70	1,43	-	0,053
0,5	0,60	-	-	0,70	1,86	-	0,044
1,0	0,58	0,48	0,10	0,70	3,17	0,73	0,053
2,0	0,57	0,49	0,08	0,70	4,23	0,84	0,050
5,0	0,58	0,50	0,08	0,70	6,15	0,93	0,046
10,0	0,58	0,49	0,09	0,70	8,65	0,98	0,044

R = c-C₆H₁₁CH₂ (b)

0,1	0,57	0,50	0,07	0,72	1,27	0,92	0,066
0,2	0,57	0,49	0,08	0,75	1,70	0,93	0,063
0,5	0,57	0,49	0,08	0,75	2,58	0,93	0,061

(a) Todas as correntes ± 5%; (b) 6×10⁻³M.

tanto maior que a esperada proveniente apenas da difusão do material reagente ao eletrodo. Estes dados sugerem haver adsorção dos reagentes (produtos) no eletrodo de platina. Não foi possível aplicar o tratamento de OSTERYOUNG et al. (150) pois na faixa de velocidades de varreduras utilizadas os processos já são quase-reversíveis, e portanto, o tratamento não é válido.

IV.2.3. Comportamento Eletroquímico Irreversível

Este grupo de compostos inclui os derivados (RCo(III)(SALEN)DMF) onde $R = \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$.

O derivado ($\text{CH}_2\text{ClCo(III)(SALEN)DMF}$) será descrito servindo de modelo para o comportamento eletroquímico dos demais compostos.

Inicialmente colocamos um conjunto de voltamogramas cíclicos a $0,5 \text{ V.s}^{-1}$ a várias temperaturas (vide Fig. IV.13) observando-se que para temperaturas inferiores a 10°C o pico catódico está ausente na faixa de potenciais de 0,3 a 1,17 V vs. Ag/AgCl.

A Fig. IV.14 mostra voltamogramas cíclicos à temperatura de -20°C para o derivado ($\text{CH}_2\text{ClCo(SALEN)DMF}$) a duas velocidades de varreduras ($0,2$ e $0,5 \text{ V.s}^{-1}$). Na faixa de potenciais de 0,30 a 1,17 V vs. Ag/AgCl observa-se um pico de corrente anódica. Invertendo-se o potencial (em 1,17 V vs. Ag/AgCl) não se observa o pico de corrente catódica à temperatura de -20°C . Observa-se também (vide tabela IV.11.) que o produto $I_{pa} \cdot v^{-1/2} \cdot C_R^{-1}$ permanece constante dentro do erro experimental com a variação da velocidade de varredura, indicando que a espécie eletroativa chega ao eletrodo por difusão.

Os potenciais de pico anódico deslocam-se anodicamente com o aumento da velocidade de varredura (vide tabela IV.11. e Fig. IV.14). Estes resultados sugerem que o processo de eletrodo é melhor descrito como irreversível.

Os valores de k_1 ($\sim 1 \times 10^{-9} \text{ cm.s}^{-1}$ para $E = 0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) e $1 - \alpha n_\alpha$ ($0,5 \pm 0,1$) foram obtidos aplicando-se o tratamento de NICHOLSON e SHAIN (107) para processo de eletrodo irreversível para o derivado com $R = \text{CH}_2\text{Cl}$. Este tratamento baseia-se nos gráficos de $\ln I$ vs. $(E - E_1)$ (vide gráficos da Fig. IV.15) que fornecem uma relação linear cujos coeficientes

Figura IV.13 - Voltamogramas cíclicos para solução $6,0 \times 10^{-3}$ M do deriva do $(CH_2ClCo(SALEN)DMF)$ em dimetilformamida, 0,2M em perclorato de tetraetilamônio, com $v = 0,5 \text{ V.s}^{-1}$ em função da temperatura, ($^{\circ}\text{C}$): (1) -15; (2) -10; (3) 0; (4) +10; (5) +15;

Figura IV.14 - Voltamogramas cíclicos à temperatura de -20°C para solução $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ do derivado $(\text{CH}_2\text{ClCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida, 0.2 M em perclorato de tetraetilamônio a duas velocidades de varredura de potenciais, $v(\text{V.s}^{-1})$: (a) 0.2 ; (b) 0.5 .

TABELA IV.11.

Dados sobre as oxidações eletroquímicas de (RCo(SALEN)DMF) em dimetilformamida. Eletrolito suporte: 0,2M (C₂H₅)₄NC10₄. Eletrodo de trabalho: disco de platina. Todos os potenciais (±0,01) em V vs. Ag/AgCl. Velocidades de varreduras de potenciais (±10%) em V.s⁻¹. Temperatura: -(20 ± 1)°C.

R = CH₂Cl (b)

V	E _{pa}	E _{pc}	ΔE _p (V)	E _λ	I _{pa} (a) (Ax10 ⁴)	I _{pc} /I _{pa}	I _{pa} ·V ^{-1/2} ·C _R ⁻¹ (A.s ^{1/2} ·V ^{-1/2} ·mol ⁻¹ ·l)
0,2	0,94	-	-	1,17	1,39	-	0,051
0,5	0,98	-	-	1,17	2,06	-	0,048

R = C₆H₅CH₂ (c)

0,1	0,90	-	-	1,02	0,13	-	0,017
0,2	0,92	-	-	1,02	0,17	-	0,016
0,5	0,93	-	-	1,02	0,23	-	0,016

R = p-CH₃C₆H₄CH₂ (d)

0,1	0,98	-	-	1,10	0,15	-	0,023
0,2	0,99	-	-	1,15	0,21	-	0,023
0,5	1,02	-	-	1,15	0,33	-	0,023

R = p-NO₂C₆H₄CH₂ (b)

0,2	0,91	-	-	1,10	1,49	-	0,055
0,5	0,98	-	-	1,10	2,16	-	0,051

(a) Todas as correntes ± 5%; (b) 6x10⁻³M; (c) 2,4x10⁻³M; (d) 2x10⁻³M.

Figura IV.15 - Gráficos de $\ln I$ vs. $(E - E_i)$ à temperatura de -20°C para derivados $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ onde R: (x) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; (.) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$; (o) CH_2Cl e (o) $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$. Concentração: (x) $2,4 \times 10^{-3}\text{M}$; (.) $2,0 \times 10^{-3}\text{M}$; (o,o) $6 \times 10^{-3}\text{M}$.

linear e angular possibilitam obter os valores de k_i e $(1 - \alpha_n)_\alpha$ respectivamente:

$$\text{coeficiente linear} = \ln(nFAk_i C_R^0)$$

onde k_i = constante de velocidade heterogênea para o processo de transferência de carga no potencial inicial em cm.s^{-1} ; os demais símbolos têm seu significado convencional:

$$\text{coeficiente angular} = \frac{(1 - \alpha_n)_\alpha F}{RT}$$

sendo que R, T e F possuem os significados já conhecidos e α_n_α = coeficiente de transferência de carga.

A seguir calculamos o valor de $k(E = 0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl})$ com o auxílio dos valores de k_i e $(1 - \alpha_n)_\alpha$ determinados anteriormente e da expressão:

$$k_i = k_{(E)} \exp \left(- \frac{(1 - \alpha_n)_\alpha F}{RT} (E_i - E_{(0,9)}) \right) \quad (\text{IV.6})$$

O valor encontrado para $k_{(E)} = 3 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ no potencial de 0,9 V vs. Ag/AgCl à temperatura de -20°C .

As tabelas IV.11. e IV.12. resumem os resultados para os demais derivados com comportamento semelhante ao do $(\text{CH}_2\text{ClCo(III)(SALEN)DMF})$.

TABELA IV.12.

Valores das constantes de velocidade da reação de transferência de carga nos potenciais inicial (k_i) e a 0,9 V vs. Ag/AgCl, ($k_{(E)}$) e ($1-\alpha n_\alpha$) à temperatura de $-(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ para derivados (RCo(SALEN)DMF).

R	E_i (V vs. Ag/AgCl)	$1 - \alpha n_\alpha$	k_i cm.s^{-1}	$k_{(E)}$ cm.s^{-1}
CH_2Cl	0,3	0,54	1×10^{-9}	3×10^{-3}
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0,5	0,68	9×10^{-9}	2×10^{-3}
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0,5	0,52	8×10^{-8}	1×10^{-3}
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0,2	0,67	5×10^{-13}	1×10^{-3}

V. DISCUSSÃO

Como foi exposto no capítulo IV a oxidação eletroquímica dos compostos organocobalto(III) contendo como ligante equatorial comum o bis (salicilaldeído)etilenodiimina, $(\text{RCo(III)})(\text{SALEN})\text{DMF}$, em dimetilformamida é termodinâmica e cineticamente influenciada pela natureza do grupamento orgânico axial. Tal influência, claramente mostrada à temperatura ambiente, é ainda realçada a -20°C .

Basicamente a oxidação eletroquímica destes compostos é bastante complexa pois ao processo eletroquímico primário estão acopladas reações químicas que geram espécies eletroativas, à semelhança do que foi encontrado por CHUM et al. (13) na oxidação das organocobaloximas em HClO_4 1M. Entretanto, certas variáveis permitem minimizar estas complicações, a saber, o estudo da oxidação eletroquímica a elevadas velocidades de varreduras de potenciais para reações químicas subsequentes rápidas e o abaixamento da temperatura. Os resultados descritos neste trabalho e sua interpretação restringem-se ao processo primário de oxidação eletroquímica e estendem-se ligeiramente à etapa subsequente química, para a qual foi possível estimar uma constante de velocidade (vide IV.1.1.).

À temperatura ambiente, foi mostrado que o grupo de compostos com $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$ e $n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ sofre oxidação eletroquímica monoeletrônica e reversível se a velocidade de varredura de potenciais estiver compreendida entre 10 e 50 V.s^{-1} . Acima de 50 V.s^{-1} detecta-se a influência da transferência de carga e abaixo de 10 V.s^{-1} , ao processo primário de eletrodo está acoplada uma reação química de pseudo-primeira ordem, de decomposição assistida pelo solvente, da forma oxidada. Os dados experimentais sobre estes compostos estão relatados em IV.1.1.. COSTA e col. (10) também constataram que as oxidações eletroquímicas dos derivados CH_3 , C_2H_5 e C_6H_5 eram reversíveis e monoeletrônicas a altas velocidades de varreduras de potenciais. Os potenciais de meia onda obtidos no presente trabalho concordam dentro de 10 mV com os obtidos naquele trabalho (10). Os $E_{1/2}$ para os derivados com $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, CH_3 e C_6H_5 são respectivamente 0,60; 0,65 e 0,84 (10) V vs. Ag/AgCl . Estes potenciais diminuem portanto, à medida que aumenta a habilidade do substituinte orgânico doar elétrons. Tais fatos indicam que quanto melhor doador de elétrons for o substituinte orgânico maior será a estabilização da forma oxidada comparada à da forma reduzida. A estabilidade termodinâmica dos complexos na

forma oxidada cresce portanto segundo a ordem: $C_2H_5 > CH_3 > C_6H_5$. Como os processos são reversíveis o $E_{1/2}$ pode ser considerado como o potencial padrão de eletrodo, pois os coeficientes de difusão das espécies oxidada e reduzida são praticamente idênticos.

Para os derivados CH_2Cl , $C_6H_5CH_2$, $p-CH_3C_6H_4CH_2$ e $p-NO_2C_6H_4CH_2$ à temperatura ambiente o processo de eletrodo é melhor descrito como monoeletrônico e quase-reversível acima de $0,2 \text{ V.s}^{-1}$ (vide Seção IV.1.3.). A baixo desta velocidade de varredura de potenciais percebe-se uma lenta reação química acoplada. O processo quase-reversível tem uma constante de velocidade de transferência de carga heterogênea de $8 \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Os potenciais de meia onda obtidos não são, como para os derivados acima mencionados, igualáveis aos potenciais padrão de eletrodo. Como entretanto, as velocidades de transferência de carga ainda são elevadas, e numa faixa de valores considerados como polarograficamente reversíveis, estes valores de $E_{1/2}$ não devem estar muito afastados do potencial padrão de eletrodo. É pois bastante claro que o efeito do grupo CH_2Cl , por exemplo, forte atraente de elétrons, é dificultar a oxidação eletroquímica, estabilizando mais a forma reduzida que a oxidada. O valor de $E_{1/2}$ de $0,91 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ em comparação com $0,65 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ para o derivado metila sem dúvida concorda com o efeito esperado para este substituinte.

Todas estas tendências são melhor traduzidas em termos de correlações de energia livre entre os $E_{1/2}$ e os parâmetros de Taft, característicos dos substituintes orgânicos. A tabela V.1. mostra os potenciais de meia onda para os compostos estudados e os parâmetros de Taft polares σ^* , parâmetros estes que apenas consideram efeitos indutivos dos grupos R. A tabela também contém os parâmetros de Taft estéricos para os mesmos grupos.

A Fig. V.1 apresenta o gráfico dos $E_{1/2}$ em função dos parâmetros polares de Taft. Como podemos ver, a correlação é linear dentro dos erros experimentais, com $\rho^* = 0,25 \pm 0,03$. O gráfico também ilustra que substituintes com efeitos estéricos mais pronunciados não se ajustam tão bem a esta correlação, que somente leva em consideração efeitos indutivos. Gráficos com parâmetros polares de Taft também excluem grupos que possam apresentar efeitos de ressonância como o grupo benzila. Como podemos ver pela Fig. V.1 o derivado benzila apresenta um potencial de meia onda muito maior do que se esperaria, mesmo considerando a possibilidade da atuação

TABELA V.1.

Potenciais de meia onda dos pares $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+ / (\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida contendo 0,2M em perclorato de tetraetilamônio a 25°C e logaritmos das constantes de dissociação de pseudo-primeira ordem de $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+$.

R	$E_{1/2}$ V vs. Ag/AgCl $\pm 0,01$	$\sigma^*(a)$	E_s (a)	$\log k_d$ $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+$ $(k_d \text{ em } s^{-1})$
CH_3	0,65	0	0	0,1
C_2H_5	0,60	-0,10	-0,07	0,3
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	0,61	-0,115	-0,36	0,4
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	0,65	-0,13	-0,39	1,0
$n\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$	0,64	-0,06	$\sim -0,4$	0,7
C_6H_5 (b)	0,84	+0,60	-	-
<hr/>				
CH_2Cl	0,91 ^(c)	+1,05	-0,24	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	0,91 ^(c)	+0,215	-0,38	
$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0,91 ^(c)	-	-	
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$	0,91 ^(c)	-	-	

(a) Referência (151); (b) Referência (10); (c) Processo de eletrodo quase-reversível.

Figura V.1 - Gráfico dos potenciais de meia onda para os pares redox $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+ / (\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida, 0,2M em perclorato de tetraetilamônio, em função do parâmetro polar de Taft, σ^* , sendo R: (1) CH_2Cl ; (2) C_6H_5 ; (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; (4) CH_3 ; (5) $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}_2$; (6) C_2H_5 ; (7) $n\text{-C}_3\text{H}_7$; (8) $n\text{-C}_4\text{H}_9$. Temperatura: 25°C.

de efeitos estéricos. Uma correlação semelhante foi observada para as organocobaloximas em HClO_4 1M (13). O valor de ρ^* neste meio foi cerca de três vezes menor que o da presente correlação em dimetilformamida. Esta diferença deve-se à mudança do ligante equatorial e também, certamente, à mudança do solvente, pois, a experiência tem mostrado que o efeito de ligantes R, torna-se mais pronunciado em solventes n-ao-aquosos, extendendo-se em um intervalo mais amplo de potenciais. A generalidade deste fato aguarda futura comprovação experimental. Um ponto interessante a considerar comparando-se as duas correlações é a posição do derivado benzílico. Os $E_{1/2}$ para as organocobaloximas com $R = \text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ e CH_2Cl (13) são respectivamente 0,885; 0,85 e 0,97 V vs. E.C.S. em HClO_4 1M. Para estes mesmos derivados de SALEN temos os $E_{1/2}$ iguais a 0,65; 0,91 e 0,91 V vs. Ag/AgCl. Como vemos, na correlação das cobaloximas o derivado benzílico com $\sigma^* = 0,215$ apresenta potencial de meia onda ainda inferior ao do derivado metila, indicando uma maior estabilização da forma oxidada comparada à da reduzida. Já na série do SALEN, com uma maior deslocalização eletrônica equatorial, o efeito é exatamente oposto. O derivado benzílico apresenta $E_{1/2}$ idêntico ao do derivado CH_2Cl com um valor de parâmetro polar de Taft cerca de cinco vezes maior.

O efeito dos substituintes sobre os potenciais de meia onda mostrado na Fig. V.1 sugere que elétrons de ligação Co-C estejam envolvidos na transferência eletrônica.

COSTA e col. (4) baseados no estudo do espectro de absorção na região do visível e ultravioleta dos derivados de SALEN em diversos solventes chegaram à conclusão que a simetria destes compostos deve ser mais baixa que D_{4h} , provavelmente C_{2v} ou mesmo C_2 . Pela teoria do campo cristalino para íons d^6 em campo forte, podem-se prever duas transições: ${}^1T_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (I) e ${}^1T_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ (II). Se a simetria fosse D_{4h} estas duas bandas seriam desdobradas em duas componentes cada, pois $T_{1g} \rightarrow E_g + B_{2g}$. Este espectro característico foi encontrado para o derivado trans-dicloro-(propileno-diamina)cobalto(III). Um desdobramento posterior das bandas I e II (exemplo, níveis E_g desdobrados em B_2 e B_1 na simetria C_{2v}) só pode significar uma simetria ainda mais baixa, C_{2v} ou mesmo C_2 .

Nestes compostos a mistura dos orbitais do metal e do ligante deve ser muito importante. A extensiva deslocalização eletrônica no ligante equatorial deve envolver elétrons do metal e implica na participação

dos orbitais d_{xz} , d_{yz} , p_z na formação dos orbitais moleculares π (forte back-donation). Na formação de ligações σ podem estar envolvidos os orbitais do metal d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , no plano xy , e em particular, d_{z^2} na formação de ligações σ com os ligantes axiais (ao longo do eixo z).

Ainda não foram realizados cálculos aproximados de orbitais moleculares para estes compostos, como existem para as organocobaloximas e organocobalaminas (102) (vide p. 29). É claro, entretanto, que enquanto nas cobaloximas os orbitais d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$ não interagem com orbitais do tipo π (por não haverem orbitais deste tipo com energia próxima), o que ocorre com as organocobalaminas, no caso dos derivados de SALEN esta interação deve ser muito forte.

Como a simetria dos derivados de SALEN é mais baixa, os níveis d devem estar desdobrados. É provável que a ordem energética nos orbitais d seja $d_{xz} \sim d_{yz} < d_{x^2-y^2} < d_{z^2} < d_{xy}$ e que os seis elétrons do metal ocupem os três primeiros orbitais.

Poderíamos pensar que o elétron a ser removido na oxidação seja um elétron do orbital de mais alta energia ocupado (essencialmente do metal, $3d_{x^2-y^2}$), e que poderíamos escrever para o composto: $(RCo(IV)(SALEN)DMF)^+$, de acordo com o sugerido por VOL'PIN e col. (12). A dependência dos $E_{1/2}$ com o ligante axial orgânico seria ditada pela participação dos orbitais $3d_{z^2}$ na formação das ligações σ equatoriais e axiais. O aumento da força da ligação σ axial com o grupamento orgânico diminuiria a participação de $3d_{z^2}$ na formação das ligações equatoriais no estado fundamental da forma reduzida. Quando da oxidação, remover-se-ia um elétron de $3d_{x^2-y^2}$. Pode-se imaginar uma compensação por deslocalização de carga dos orbitais $3d_{z^2}$ ao ligante equatorial. Os substituintes doadores de elétrons teriam maior habilidade de promover esta deslocalização, podendo estabilizar mais a forma oxidada. Os ligantes R atraentes de elétrons, quer por efeitos indutivos quer por efeitos mesoméricos, tornariam esta oxidação mais difícil, e teriam pouca habilidade de estabilizar as formas oxidadas.

Outra possível interpretação para a forma oxidada basear-se-ia na suposição de que o elétron seja removido do orbital molecular de mais alta energia ocupado, mais provavelmente formado de $3d_{z^2}$ e dos orbitais do ligante orgânico axial R . O produto de oxidação teria pois uma

contribuição de uma forma que seria essencialmente o íon de cobalto(III) ligado a um radical R. No estudo da oxidação das cobaloximas o efeito de p-substituição nos derivados benzílicos e fenílicos (13) levou a sugerir que espécies $(\text{RCo(III)(dmg)H}_2\text{O})^+$ fossem muito importantes para a descrição do estado fundamental da forma oxidada. Tal descrição foi confirmada por medidas de EPR de HALPERN e col. (14) sugerindo alguma deslocalização eletrônica por Co-C, sem porém quantificá-la.

No presente estudo o efeito de p-substituição não pode ser devidamente constatado, pois os processos de eletrodo observados foram quase -reversíveis. Embora os potenciais de meia onda observados para os três derivados estudados: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ fossem iguais, estes potenciais não podem ser igualados aos potenciais padrão de eletrodo, salvo com grande incerteza, o que impede de se aquilatar qualquer efeito de p-substituição que por ventura exista.

Para os demais derivados estudados com $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$ e $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ a reação química subsequente é demasiadamente rápida para se chegar ao processo eletroquímico primário isolado à temperatura ambiente (vide Seção IV.1.2.). Para obter dados sobre o comportamento eletroquímico destes derivados a temperatura foi abaixada a -20°C , pois as energias de ativação de reações químicas são geralmente duas a quatro vezes maiores que as envolvidas nas transferências de carga, tendo-se possibilidade de paralisar a reação química e estudar a transferência de carga. De fato, nestas condições o processo de eletrodo pode ser descrito como monoelétrônico e reversível para velocidades de varreduras superiores a 2 V.s^{-1} (vide Seção IV.2.1.). A tabela V.2. resume os potenciais de meia onda encontrados para estes derivados, bem como para os derivados CH_3 , C_2H_5 e $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ a -20°C . Para os três últimos compostos os processos de eletrodo foram verificados como monoelétrônicos e reversíveis, com reações químicas acopladas muito lentas para os dois primeiros compostos.

Os potenciais de meia onda da tabela V.2. para os derivados C_2H_5 , $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ e $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ referem-se a processos de eletrodo nos quais o correu adsorção (vide Seção IV.2.2.). Porisso tais potenciais não são igualáveis aos potenciais padrão de eletrodo. É muito provável que precedendo a reação de transferência de carga esteja uma reação na qual a espécie reagente é adsorvida, mas esta espécie reagente é provavelmente pentacoordenada e não hexacoordenada como nos demais casos. Este fato é bem

TABELA V.2.

Potenciais de meia onda dos pares $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+ / (\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})$ em dimetilformamida contendo 0,2M em perclorato de tetraetilamônio a -20°C e logaritmos das constantes de dissociação de pseudo-primeira ordem de $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+$.

R	$E_{1/2}$ V vs. Ag/AgCl	$E_{1/2}(25^\circ) - E_{1/2}(-20^\circ)$ mV vs. Ag/AgCl	$\sigma^*(a)$	$E_s(a)$	$\log k_d$ $(\text{RCo}(\text{SALEN})\text{DMF})^+$ $(k_d \text{ em } s^{-1})$
	$\pm 0,01$				
CH_3	0,64	10	0	0	-
C_2H_5	(0,56)	40	-0,10	-0,07	-
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	0,58		-0,125	-0,93	-0,8
$s\text{-C}_4\text{H}_9$	0,59		-0,21	-1,13	-0,6
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	(0,54)		$\sim -0,2$	$\sim -0,5$	0,3
$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$	(0,55)	90	-0,06	$\sim -0,38$	-1,3

(a) Referência (151).

conhecido para o derivado etila. Nos derivados de SALEN o grupamento etila tem grande habilidade trans-labilizante (4), e este derivado é bastante estável como pentacoordenado. Abaixando-se a temperatura a -20°C promove-se extensiva associação do solvente. Cerca de 90% do solvente encontra-se sob a forma de dímeros cíclicos [140]. Tem-se a esta temperatura uma concentração livre de dimetilformamida monômera de cerca de 0,1M, concentração esta inferior à de eletrólito suporte. Nestas condições de temperatura o equilíbrio:

deve estar extremamente dirigido à direita.

Estes argumentos sugerem que o derivado etila esteja pentacoordenado a esta temperatura. A forma pentacoordenada possivelmente se adsorve no eletrodo de platina e o processo de transferência de carga pode ser muito rápido:

É possível que os dois outros derivados que sofrem adsorção a -20°C também sejam pentacoordenados a esta temperatura. Evidências adicionais para a mudança da espécie eletroativa a -20°C são as diferenças dos potenciais de meia onda $E_{1/2}(25^{\circ}\text{C}) - E_{1/2}(-20^{\circ}\text{C})$. Enquanto para o derivado metila a diferença é de apenas 10 mV, para os derivados que apresentam adsorção é de 40 e 90 mV respectivamente para os derivados etila e $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$, sendo estes derivados mais facilmente oxidáveis que à temperatura ambiente. Como a espécie eletroativa à temperatura ambiente é hexacoordenada não se pode realmente avaliar a diferença dos potenciais caso a espécie fosse pentacoordenada a 25°C . Pode-se supor que, como há adsorção a baixa temperatura, a 25°C os potenciais deveriam ser bem menores.

No caso das espécies pentacoordenadas é muito provável que a adsorção se dê pelo lado oposto ao do ligante axial orgânico, agora vacan

* É muito provável que a natureza da dupla camada elétrica seja diferente a -20°C que à temperatura ambiente.

te. Esta seria uma racionalização interessante para explicar a existência de adsorção apenas para alguns compostos a -20°C , e também que não se verifica adsorção para nenhum destes compostos à temperatura ambiente.

A velocidade da reação química acoplada à oxidação eletroquímica monoeletrônica dos derivados de SALEN é também influenciada pela natureza do ligante axial. A tabela V.1. mostra os valores para as constantes de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem de dissociação de $(\text{RCo}(\text{IV})(\text{SALEN})\text{DMF})^+$ à temperatura ambiente. Vê-se que quanto maior for a habilidade de doação de elétrons do substituinte mais rápida é a dissociação. Esta mesma tendência foi verificada para as organocobaloximas (13). A -20°C pode-se medir as constantes de velocidade destas dissociações para os derivados que apresentam ligações Co-C secundário. Os valores são mostrados na tabela V.2.. Efeitos indutivos e estéricos devem determinar estes valores. É importante ressaltar que os valores para os dois últimos derivados da tabela, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ e $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ são muito aproximados pois não levam em consideração que o processo de eletrodo envolve adsorção.

Baseados nos valores das constantes de dissociação do derivado $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ a 25°C e a -20°C , estima-se uma energia de ativação de cerca de 60 kJ/mol, valor este razoável para uma simples dissociação. Esta energia de ativação é da ordem das energias de ativação encontradas para a etapa química análoga de dissociação das organocobaloximas oxidadas (152).

Para os derivados com $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ a -20°C observa-se que a transferência de carga torna-se muito mais lenta como ilustra a Fig. IV.13, à medida que se diminui a temperatura o processo de eletrodo, quase-reversível à temperatura ambiente, vai se tornando mais irreversível (vide Seção IV.2.3.).

Os valores do coeficiente de transferência αn_{α} são próximos de 0,5 para todos os compostos e é possível calcular a constante de velocidade heterogênea a cada potencial (vide Seção IV.2.3.). Para estimar a energia de ativação do processo de transferência de carga é preciso conhecer a constante de velocidade heterogênea no potencial padrão de eletrodo, k^0 . Como o processo é quase-reversível à temperatura ambiente, o valor de E^0 utilizado foi o próprio valor do potencial de meia onda. Como a variação de $E_{1/2}$ observada para o derivado metila foi de apenas 10 mV, utilizou-se uma constante calculada para o próprio $E_{1/2}$ a temperatura ambiente $k(0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl})$ para estimar a energia de ativação do processo de

transferência de carga. O valor obtido foi $(21 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$ ($5 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$) para o derivado CH_2Cl . Este valor é bastante razoável para este tipo de processo de eletrodo (153).

Tem-se, portanto, nos derivados de SALEN não só a estabilidade de termodinâmica alterada pela substituição do ligante orgânico axial, como também uma sensível dependência da própria velocidade de transferência de carga para certos grupamentos. É importante enfatizar a existência de um paralelo: os derivados mais difíceis de serem oxidados são também os que têm transferência de carga mais lenta. É possível que esta transferência se torne lenta por haver necessidade de se atingir uma dada configuração do ligante orgânico axial antes que se dê a transferência de elétrons. É possível que nos ligantes $\text{R} = \text{CH}_2\text{Cl}$, e derivados benzílicos, o ligante orgânico axial medie a transferência de carga. Tal situação explicaria que a transferência de carga seja a etapa determinante do processo de eletrodo. Para os derivados com rápida velocidade de transferência de carga heterogênea, é possível associar-se a espécie ativada, no caso da reação heterogênea, a um intermediário análogo aos encontrados nos mecanismos de reações homogêneas de óxido-redução por esfera externa. Para os derivados benzílicos e CH_2Cl , pode-se associar as espécies ativadas, a intermediários encontrados nas reações homogêneas por esfera interna. Comportamento análogo foi observado em derivados de Co(III) com ligantes SCN^- , Br^- , I^- , etc.. (154). Graças à habilidade de trans-labilização de alguns grupos R sugere-se também que haja possibilidade de, à baixa temperatura, os complexos com $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ e $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ serem pentacoordenados e poderem sofrer adsorção ao eletrodo de trabalho.

VI. SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

A complementação deste trabalho pode compreender:

1 - Determinação dos valores dos coeficientes de difusão por métodos não eletroquímicos;

2 - Medidas das constantes de velocidade da reação química a coplada a etapa eletroquímica por métodos químicos, efetuando então a oxidação química do composto e também analisando os produtos da reação de oxidação;

3 - Um estudo de EPR a fim de obter maior informação sobre a espécie oxidada;

4 - Um estudo sistemático de outras séries de compostos-modelo do coenzima B_{12} , bem como o próprio e a vitamina B_{12} , com o objetivo de acumular informações sobre a natureza da ligação cobalto-carbono e possivelmente, extrapolar às reações de interesse biológico;

5 - O levantamento de curvas de capacidade da dupla camada elétrica, bem como o estudo detalhado dos compostos que provavelmente apresentam adsorção, procurando verificar sua relação com possíveis espécies pentacoordenadas;

6 - Procurar substituir o parâmetro empírico "x", relativo a natureza do ligante equatorial, utilizado por COSTA e col. (10) na correlação com os potenciais de meia onda. Este parâmetro empírico "x" seria substituído por uma grandeza física, qual seja a frequência da ligação Co-C ou mesmo Co-N.

VII. RESUMO

No presente trabalho estuda-se sistematicamente a influência do ligante orgânico axial R nos complexos $(\text{RCo(III)})(\text{SALEN})\text{DMF}$ onde

R = CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$, $i\text{-C}_4\text{H}_9$, CH_2Cl , $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$, na oxidação eletroquímica destes compostos em dimetilformamida (DMF), 0,2M em perclorato de tetraetilamônio, à temperatura ambiente e a -20°C . O método da voltametria cíclica foi utilizado, sendo os eletrodos de disco de platina, Ag/AgCl e fio de platina, empregados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente.

Pode-se agrupar os compostos acima em três conjuntos, de acordo com o comportamento eletroquímico:

A - Os compostos com R = CH_3 , C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2$ são oxidados monoelétronicamente e reversivelmente em velocidades de varredura de potenciais de 10 a 50 V.s^{-1} . A velocidades de varredura mais baixas constata-se que uma reação química de pseudo-primeira ordem de decomposição da forma oxidada segue a etapa primária eletroquímica. A baixa temperatura, a velocidade da reação química é diminuída e observa-se essencialmente a etapa monoelétrica e reversível.

B - Os compostos com R = CH_2Cl , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ e $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$ são oxidados monoelétronicamente e quase-reversivelmente à temperatura ambiente. Abaixando-se a temperatura, a reação eletroquímica torna-se irreversível. São calculados os parâmetros cinéticos para as quatro reações.

C - Os compostos com R = $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $s\text{-C}_4\text{H}_9$ e $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$ são oxidados monoelétronicamente e reversivelmente a -20°C . À temperatura ambiente a reação química que segue a etapa eletroquímica é rápida demais para poder

-se isolar a etapa primária.

Analisando-se o efeito do ligante orgânico axial R sobre os potenciais de meia onda $E_{1/2}$, idênticos aos potenciais padrão de eletrodo (para os compostos que sofrem oxidação reversível) pois os coeficientes de difusão das formas oxidada e reduzida são iguais, verifica-se que os $E_{1/2}$ são tanto menores quanto maior o poder de doação de elétrons do substituinte. Dentro do erro experimental obtém-se uma correlação linear entre os $E_{1/2}$ e os parâmetros polares de Taft, σ^* , com $\rho^* = (0,25 \pm 0,03)$ para os grupos R apropriados. O mesmo tipo de correlação foi obtido para as organocobaloximas em HClO_4 1M com um valor de ρ^* três vezes menor. Esta menor inclinação é parcialmente devida ao efeito do ligante equatorial e sem dúvida à mudança do solvente.

Enquanto no estudo das vinte e sete organocobaloximas todos os compostos eram oxidados monoeletrônica e reversivelmente, nos derivados de SALEN o efeito dos grupos R reflete-se também sobre a velocidade do processo de transferência de carga heterogênea. Para os derivados benzílicos e os dotados de baixa habilidade de doação de elétrons (CH_2Cl) a etapa dominante da velocidade é a de transferência de carga heterogênea (a baixa temperatura). Propõe-se um paralelo entre os mecanismos de reações redox homogêneas de esfera externa e interna aos de eletrodo reversível e quase-reversível (a irreversível) respectivamente. Portanto, para os derivados de SALEN o efeito do ligante orgânico axial R reflete-se tanto na termodinâmica quanto na cinética da oxidação eletroquímica.

VIII. SUMMARY

The influence of the axial organic ligand R on the electrochemical oxidation of the complexes $[RCo(III)(SALEN)DMF]$, where

R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, s-C₄H₉, i-C₄H₉, CH₂Cl, o-C₆H₁₁CH₂, o-C₆H₁₁, C₆H₅CH₂, p-CH₃C₆H₄CH₂ and p-NO₂C₆H₄CH₂, was studied by means of cyclic voltammetry in dimethylformamide (DMF) containing 0,2M in tetraethylammonium perchlorate at room temperature and at -20°C. A platinum disk, Ag/AgCl, and a platinum wire were employed as the working, reference, and auxiliary electrodes, respectively.

The above-mentioned compounds can be classified according to their electrochemical behavior:

A) The complexes with R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, n-C₄H₉, o-C₆H₁₁CH₂ undergo a reversible one-electron oxidation in the 10-50 V.s⁻¹ potential scan rate range. At slower scan rates, the oxidized product decomposes chemically, following the electrochemical step, via a solvent-assisted pseudo-first order reaction. At -20°C, this chemical is slow and reversible one-electron electrochemical oxidation is observed.

B) The compounds with R = CH₂Cl, C₆H₅CH₂, p-CH₃C₆H₄CH₂, and p-NO₂C₆H₄CH₂ undergo a quasi-reversible one-electron electrochemical oxidation at room temperature. At -20°C the electrochemical process becomes totally irreversible. Kinetic parameters are calculated for the heterogeneous electron transfers.

C) The compounds with R = i-C₄H₉, s-C₄H₉, and o-C₆H₁₁ undergo a reversible one-electron oxidation at -20°C. At room temperature, the irreversible chemical reaction following the electron transfer step is too fast to allow the isolation of the electrochemical step.

The effect of the organic ligands R on the half-wave potentials,

$E_{1/2}$, was studied. For the compounds which exhibit reversible electrochemical oxidation, the $E_{1/2}$ are identical to the standard electrode potentials, the diffusion coefficients of the reduced and oxidized species being identical. The $E_{1/2}$ decreases with increasing electron-donating ability of the ligands R. Within the experimental error, a linear free-energy relationship between $E_{1/2}$ and the Taft polar parameters σ^* is obtained with $\rho^* = 0.25 \pm 0.03$. The same type of correlation was previously obtained for organocobaloximes in 1M HClO_4 , but with a ρ^* value three times smaller. The different slopes are attributable in part to the effect of the equatorial ligand and, of course, to the change of solvent.

Whereas all 27 of the organocobaloximes previously studied exhibited reversible one-electron electrooxidation, the electrochemical behavior of the SALEN derivatives depends on the nature of the axial organic ligand R. At low temperatures, the rate determining step for the benzyl derivatives and the CH_2Cl (electron withdrawing group) derivative is a heterogeneous charge transfer reaction. A parallel between the homogeneous outer- and inner-sphere redox mechanisms and reversible and quasi-reversible (to irreversible) electrochemical mechanisms is proposed. Therefore, for the SALEN derivatives, the axial organic ligand R exerts its influence on both the thermodynamic and kinetic aspects of the electrochemical oxidation.

IX. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) LENHERT, P.G. e HODGKIN, D.C., Nature, 1961, 9, 937.
- (2) DODD, D. e JOHNSON, M.D., J. Organomet. Chem., 1973, 52, 1.
- (3) BROWN, D.G., Progress Inorg. Chem., 1973, 18, 177.
- (4) COSTA, G., MESTRONI, G. e STEFANI, L., J. Organomet. Chem., 1967, 7, 493.
- (5) COSTA, G., PUXEDDU, A. e TAUZHER, G., Inorg. Nucl. Chem. Letts., 1968, 4, 319.
- (6) COSTA, G., PUXEDDU, A. e REISENHOFER, E., Experientia Suppl., 1971, 18, 235.
- (7) COSTA, G., PUXEDDU, A. e REISENHOFER, E., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 993.
- (8) COSTA, G., Pure Appl. Chem., 1972, 30, 335.
- (9) COSTA, G., Coord. Chem. Rev., 1972, 8, 63.
- (10) COSTA, G., PUXEDDU, A. e REISENHOFER, E., J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 1519.
- (11) MESTRONI, G., COCEVAR, C. e COSTA, G., Gazz. Chim. Italiana, 1973, 103, 273.
- (12) LEVITIN, I.YA., SIGAN, A.L. e VOL'PIN, M.E., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1975, 469.
- (13) CHUM, H.L., DOCKAL, E.R. e RABOCKAI, T., J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1975, 63, 197.
- (14) HALPERN, J., CHAN, M.S., HANSON, J., ROCHE, T.S. e TOPICH, J.A., J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 1606.
- (15) MINOT, G.R. e MURPHY, W.P., J. Am. Med. Assoc., 1926, 87, 470.
- (16) RICKES, E.L., BRINK, N.G., KONIUSZY, F.R., WOOD, T.R. e FOLKERS, K., Science, 1948, 107, 396.

- (17) SMITH, E.L. e PARKER, L.F.J., J. Biochem., 1948, 43, VIII.
- (18) ARMITAGE, J.B., CANNON, J.R., JOHNSON, A.W., PARKER, L.F.J. e SMITH, E.L., J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 3849.
- (19) HODGKIN, D.C., PICKWORTH, J., ROBERTSON, J.H., TRUEBLOOD, K. N. , PROSEN, R.J. e WHITE, J.G., Nature, 1955, 176, 325.
- (20) DIEHL, H., HAAR, R.W.V. e SEALOCK, R.R., J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 5312.
- (21) WALLMANN, C., CUNNINGHAM, B.B. e CALVIN, M., Science, 1951, 113 , 55.
- (22) JASELSKIS, B. e DIEHL, H., J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 2147.
- (23) TOKEL, N.E., tese de doutoramento, Ohio State University, Ohio , U.S.A., 1970, p. 1-4.
- (24) BARKER, H.A., TOOHEY, J.I. e SMITH, R.D., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 1959, 45, 521.
- (25) Vide referência 23, p. 61-69.
- (26) BIGOTTO, A., COSTA, G., MESTRONI, G., PELLIZER, G., PUXEDDU, A. , REISENHOFER, E., STEFANI, L. e TAUZHER, G., Inorg. Chim. Acta. Rev., 1970, 4, 41.
- (27) KENYHERCZ, T.M. e MARK, H.B. JR., Anal. Letts., 1974, 7, 1.
- (28) CLARKE, D.A., GRIGG, R., JOHNSON, A.W. e PINNOCK, H.A., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1967, 309.
- (29) SCHRAUZER, G.N. e HOLLAND, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 4060.
- (30) HOGENKAMP, H.P.C. e OIKAWA, T.G., J. Biol. Chem., 1964, 239, 1911.
- (31) SCHRAUZER, G.N. e DEUTSCH, E., J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 3341.
- (32) SCHRAUZER, G.N. e WINDGASSEN, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89 , 143.
- (33) SCHRAUZER, G.N. e WINDGASSEN, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1966, 88 , 3738.

- (34) SCHRAUZER, G.N., Ann. N.Y. Acad. Sci., 1969, 158, 526.
- (35) SCHRAUZER, G.N. e WINDGASSEN, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89 , 1999.
- (36) SCHRAUZER, G.N., Inorg. Syntheses, 1968, 11, 61.
- (37) NAUMBERG, M., DUONG, K.N.V. e GAUDEMER, A., J. Organomet. Chem. , 1970, 25, 231.
- (38) COSTA, G. e MESTRONI, G., Tetrahedron Letts., 1967, 41, 4005.
- (39) COSTA, G., MESTRONI, G. e SAVORGNANI, E. DE, Inorg. Chim. Acta , 1969, 3, 323.
- (40) COSTA, G., MESTRONI, G. e TAUZHER, G., J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 450.
- (41) COSTA, G., MESTRONI, G., TAUZHER, G. e STEFANI, L., J. Organomet. Chem., 1966, 6, 181.
- (42) COSTA, G. e MESTRONI, G., J. Organomet. Chem., 1968, 11, 325.
- (43) COSTA, G., PUXEDDU, A. e REISENHOFER, E., J. Chem. Soc. Dalton , 1973, 2034.
- (44) CALDERAZZO, F. e FLORIANI, C., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1967 , 139.
- (45) COSTA, G. e MESTRONI, G., Tetrahedron Letts., 1967, 1783.
- (46) COSTA, G., MESTRONI, G. e PELLIZER, G., J. Organomet. Chem., 1968, 11, 333.
- (47) FLORIANI, C., PUPPIS, M. e CALDERAZZO, F., J. Organomet. Chem. , 1968, 12, 209.
- (48) MESTRONI, G., ZASSINOVICH, G., GAMUS, A. e COSTA, G., J. Organomet. Chem., 1975, 92, C35.
- (49) NAST, R. von e LEWINSKY, H., Z. Anorg. Allg. Chem., 1955, 282 , 210.

- (50) HIEBER, W. von, VOHLER, O. e BRAUN, G., Z. Naturforsch., 1958 ,
136, 192.
- (51) HECK, R.F. e BRESLOW, D.S., J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 750.
- (52) CHATT, J. e SHAW, B.L., J. Chem. Soc., 1961, 285.
- (53) Vide referência 23, p. 60.
- (54) SCHRAUZER, G.N., Acc. Chem. Res., 1968, 1, 97.
- (55) HILL, H.A.O., PRATT, J.M. e WILLIAMS, R.J.P., Disc. Faraday Soc. ,
1969, 47, 165.
- (56) GREEN, M., SMITH, J. e TASKER, P.A., Disc. Faraday Soc., 1969 ,
47, 163.
- (57) Vide referência 23, p. 40-53 e 70-96.
- (58) FANTES, K.H., PAGE, J.E., PARKER, L.F.J. e SMITH, E.L., Proc. Roy.
Soc. B, 1949, 136, 592.
- (59) DIEHL, H., SEALOCK, R.R. e MORRISON, J.I., Iowa State Coll. J. Sci.,
1950, 24, 433.
- (60) KACZKA, E.A., WOLF, D.E., KUEHL, F.A. JR. e FOLKERS, K., Science ,
1950, 112, 354.
- (61) JASELSKIS, B. e DIEHL, H., J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4345.
- (62) KACZKA, E.A., WOLF, D.E. e FOLKERS, K., J. Am. Chem. Soc., 1949 ,
71, 1514.
- (63) SCHINDLER, O., Helv. Chim. Acta, 1951, 34, 1356.
- (64) BOOS, R.N., CORR, J.E. e CONN, J.B., Science, 1953, 117, 603.
- (65) Vide referência 23, p. 17.
- (66) TACKETT, S.L., COLLAT, J.W. e ABBOTT, J.C., Biochem., 1963, 2, 919.
- (67) COLLAT, J.W. e ABBOTT, J.C., J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 2308.

- (68) DAS, P.K., HILL, H.A.O., PRATT, J.M. e WILLIAMS, R.J.P., Biochem. Biophys. Acta, 1967, 141, 644.
- (69) DAS, P.K., HILL, H.A.O., PRATT, J.M. e WILLIAMS, R.J.P., J. Chem. Soc. (A), 1968, 1261.
- (70) HOGENKAMP, H.P.C. e HOLMES, S., Biochem., 1970, 9, 1886.
- (71) DIEHL, H., MORRISON, J.I. e SEALOCK, R.R., Experientia Suppl. 1951, 7, 60.
- (72) TACKETT, S.L. e IDE, J.W., J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1971, 30, 510.
- (73) YAMADA, R., SHIMIZU, S. e FUKUI, S., Biochem., 1968, 7, 1713.
- (74) HALPERN, J. e MAHER, J.P., J. Am. Chem. Soc., 1965, 87, 5361.
- (75) BIRKE, R.L., BRYDON, G.A. e BOYLE, M.F., J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1974, 52, 237.
- (76) KENYHERCZ, T.M. e MARK, H.B. JR., J. Electrochem. Soc., 1976 , 123, 1656.
- (77) SWETIK, P.G. e BROWN, D.G., J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 1974, 51, 433.
- (78) NICHOLSON, R.S., Anal. Chem., 1965, 37, 1351.
- (79) WOPSCHALL, R.H. e SHAIN, I., Anal. Chem., 1967, 39, 1514.
- (80) SCHRAUZER, G.N. e LEE, L.P., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 6541.
- (81) COCKLE, S.A., HILL, H.A.O., PRATT, J.M. e WILLIAMS, R.J.P., Biochem. Biophys. Acta, 1969, 177, 686.
- (82) KENYHERCZ, T.M., YACYNYCH, A.M. e MARK, H.B. JR., Anal. Letts. , 1976, 9, 203.
- (83) BEAVEN, G.H. e JOHNSON, E.A., Nature, 1955, 176, 1264.
- (84) SCHRAUZER, G.N., DEUTSCH, E. e WINDGASSEN, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 2441.

- (85) RÜDIGER, H., Eur. J. Biochem., 1971, 21, 264.
- (86) HEYROVSKÝ, J. e KŮTA, J., "Principles of Polarography", Academic Press, New York, 1966, 168 e 175-6.
- (87) BERNHAUER, K. e MÜLLER, O., Biochem. Z., 1961, 335, 44.
- (88) MÜLLER, O. e MÜLLER, G., Biochem. Z., 1962, 336, 299.
- (89) BERNHAUER, K., MÜLLER, O. e WAGNER, F., Adv. in Enzymol., 1964 , 26, 233.
- (90) Vide referência 23, p. 54-6.
- (91) KRATOCHVIL, B. e DIEHL, H., Talanta, 1966, 13, 1013.
- (92) BRODIE, J.D., Proc. Nat. Acad. Sci., U.S., 1969, 62, 461.
- (93) HOHOKABE, Y. e YAMAZAKI, N., Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, 44 , 1563.
- (94) COSTA, G., MESTRONI, G., PUXEDDU, A. e REISENHOFER, E., J. Chem. Soc. (A), 1970, 2870.
- (95) VLČEK, A.A., Electrochim. Acta, 1968, 13, 1063.
- (96) DESSY, R.E., KITCHING, W., PSARRAS, T. e SALINGER, R., J. Am. Chem. Soc., 1966, 88, 460.
- (97) ALTI, G. DE, GALASSO, V., BIGOTTO, A. e COSTA, G., Inorg. Chim. Acta, 1969, 3, 533.
- (98) ALTI, G. DE, GALASSO, V. e BIGOTTO, A., Inorg. Chim. Acta, 1972, 6, 153.
- (99) VLČEK, A.A., Rev. Chim. Miner., 1968, 5, 299.
- (100) MAKI, N., KAGAKU, 1961, 16, 202.
- (101) MAKI, N., Nature, 1960, 188, 227.
- (102) SCHRAUZER, G.N., LEE, L.P. e SIBERT, J.W., J. Am. Chem. Soc. , 1970, 92, 2997.

- (103) LEVASON, W. e MC AULIFFE, C.A., Coord. Chem. Rev., 1974, 12, 151.
- (104) ANDERSON, S.N., BALLARD, D.H., CHRZASTOWSKI, J.Z., DOOD, D. e JOHNSON, M.D., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 685.
- (105) ABLEY, P., DOCKAL, E.R. e HALPERN, J., J. Am. Chem. Soc., 1972, 94, 659.
- (106) LEVITIN, I. YA., SIGAN, A.L. e VOL'PIN, M.E., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1974, 1205.
- (107) NICHOLSON, R.S. e SHAIN, I., Anal. Chem., 1964, 36, 706.
- (108) CHUM, H.L., DOCKAL, E.R. e RABOCKAI, T., comunicação particular.
- (109) Vide referência 23, p. 24-40.
- (110) STADMAN, T.C., Science, 1971, 171, 859.
- (111) PRINCE, R.H. e STOTTER, D.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, 321.
- (112) HALPERN, J., Ann. N.Y. Acad. Sci., 1974, 239, 2.
- (113) BABIOR, B.M., Acc. Chem. Res., 1975, 8, 376.
- (114) SCHRAUZER, G.N. e WINDGASSEN, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 3607.
- (115) MC BRIDE, B.C., WOOD, J.M., SIBERT, J.W. e SCHRAUZER, G.N., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 5276.
- (116) COSTA, G., MESTRONI, G., PELLIZER, G., TAUZHER, G. e LICARI, T., Inorg. Nucl. Chem. Letts., 1969, 5, 515.
- (117) SCHRAUZER, G.N., SIBERT, J.W. e WINDGASSEN, R.J., J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 6681.
- (118) SIBERT, J.W. e SCHRAUZER, G.N., J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1421.
- (119) ADIN, A. e ESPENSON, J.H., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 653.
- (120) COSTA, G., MESTRONI, G. e COCEVAR, C., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 706.

- (121) VOL'PIN, M.E., VOLKOVA, L.G., LEVITIN, I. YA., BOROMINA, N.N. e YURKEVICH, A.M., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 849.
- (122) AGNES, G., BENDLE, S., HILL, H.A.O., WILLIAMS, F.R. e WILLIAMS, R. J.P., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1971, 850.
- (123) IUMURA, N., SUKEGAWA, E., PAN, S.K., KWAN, T. e UKITA, T., Science, 1971, 172, 1248.
- (124) ABLEY, P., DOCKAL, E.R., e HALPERN, J., J. Am. Chem. Soc., 1973 , 95, 3166.
- (125) COSTA, G., PUXEDDU, A. e REISENHOFER, E., Tetrahedron Letts. , 1972, 2167.
- (126) COSTA, G., MESTRONI, G. e COCEVAR, C., Tetrahedron Letts., 1971 , 1869.
- (127) TAUZHER, G., DREOS, R., COSTA, G. e GREEN, M., J. Organomet. Chem., 1974, 81, 107.
- (128) LEWIS, J., PRINCE, H. e STOTTER, D.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35, 341.
- (129) JOHNSON, A.W., SHAW, N. e WAGNER, F., Biochim. Biophys. Acta, 1963, 72, 107.
- (130) BERTILSON, L. e NEUJAHN, H.Y., Biochem., 1971, 10, 2805.
- (131) WOOD, J.M., KENNEDY, F.S. e ROSEN, C.G., Nature, 1968, 220, 173.
- (132) ESSEMBERG, M.K., FREY, P.A. e ABELES, R.H., J. Am. Chem. Soc., 1971, 93, 1242.
- (133) SILVERMAN, R.B., DOLPHIN, D. e BABIOR, B.M., J. Am. Chem. Soc. , 1972, 94, 4028.
- (134) SCHRAUZER, G.N. e SIBERT, J.W., J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 1022.
- (135) SCHRAUZER, G.N., HOLLAND, R.J. e SECK, J.A., J. Am. Chem. Soc. , 1971, 93, 1503.
- (136) VICKREY, T.M., KATZ, R.N. e SCHRAUZER, G.N., J. Am. Chem. Soc. , 1975, 97, 7248.

- (137) SILVERMAN, R.B. e DOLPHIN, D., J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 1686.
- (138) MOURA, D.R. DE, tese de mestrado, Departamento de Química do I.C. E_x. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1974.
- (139) REINMUTH, W.H., Anal. Chem., 1960, 32, 1891.
- (140) Van DUYNE, R.P. e REILLEY, C.N., Anal. Chem., 1972, 44, 142.
- (141) Van DUYNE, R.P. e REILLEY, C.N., Anal. Chem., 1972, 44, 153.
- (142) Van DUYNE, R.P. e REILLEY, C.N., Anal. Chem., 1972, 44, 158.
- (143) RABINOVITZ, M. e PINES, A., J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 1585.
- (144) MARCUS, R.A., Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, 15, 155.
- (145) BRUMMER, S.B., J. Chem. Phys., 1965, 42, 1636.
- (146) NICHOLSON, R.S., Anal. Chem., 1966, 38, 1406.
- (147) BAILEY, N.A., HIGSON, B.M. e MCKENZIE, E.D., Inorg. Nucl. Chem. Letts., 1971, 7, 591.
- (148) KARLSSÖN, R., ENGELHARDT, L.M. e GREEN, M., J. Chem. Soc. Dalton, 1972, 2463.
- (149) BROWN, E.R. e LARGE, R.F., "Cyclic Voltammetry, AC Polarography and Related Techniques". In: WEISSBERGER, A. & ROSSITER, B.W., "Techniques of Chemistry - Physical Methods of Chemistry - Electrochemical Methods". Willey Interscience, New York, 1971, vol. I, pt. II-A, p. 423.
- (150) OSTERYOUNG, R.A., LAUER, G. e ANSON, F.C., Anal. Chem., 1962, 34, 1833.
- (151) SHORTER, J., in "Correlation Analysis in Organic Chemistry" Clarendon Press, Oxford, 1973.
- (152) CHUM, H.L., DOCKAL, E.R., RABOCKAI, T., resultados não publicados.
- (153) DELAHAY, P., "Double Layer and Electrode Kinetics". Interscience Publishers Inc., New York, 1965, 167.
- (154) VLČEK, A.A., Progress. Inorg. Chem., 1963, 5, 345.