



Universidade Federal do ABC
Centro de Ciências Naturais e Humanas
Bacharelado em Química



Andressa Vidal Müller

Estudo da teoria de Marcus aplicada a complexos *tris-* bidentados de cobalto(II/III)

Trabalho de Conclusão de Curso em Química

Santo André - SP

Novembro de 2014

Andressa Vidal Müller

**Estudo da teoria de Marcus aplicada a complexos *tris-*
bidentados de cobalto(II/III)**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química

Trabalho apresentado à Universidade
Federal do ABC, como pré-requisito para
obtenção de grau de Bacharel em
Química

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Santo André - SP

Novembro de 2014

Estudo da teoria de Marcus aplicada a complexos *tris-* bidentados de cobalto(II/III)

Santo André – SP, 26 de novembro de 2014

Aluna: Andressa Vidal Müller

Orientador: Prof. Dr. André Sarto Polo

Resumo

Este trabalho tem como objetivo geral a verificação da existência de mecanismos de transferência eletrônica de esfera interna e/ou esfera externa, por meio de uma série de experimentos envolvendo compostos de coordenação *tris*-bidentados de cobalto(II)/(III). Foram sintetizados quatro compostos de coordenação, $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5 H_2O$, $Na[Co(ox)_2(en)] \cdot H_2O$, $[Co(ox)(en)_2]Cl \cdot H_2O$ e $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$, nos quais ox = oxalato e en = etilenodiamina, e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, a partir da comparação de bandas de estiramento e deformação específicas. Utilizando espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, foi possível averiguar uma maior separação nos orbitais t_{2g} e e_g dos centros metálicos de Co(III) proporcional ao número de ligantes etilenodiamina nos complexos. A reação de transferência eletrônica entre $[Co(en)_3]^{2+}$ e $[Co(ox)_2(en)]^-$, a partir da realização de testes cinéticos, permitiu a constatação da ocorrência tanto de mecanismos de esfera externa quanto de esfera interna. A constante de esfera externa pôde ser determinada como sendo $7,4 \times 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1}$, enquanto que a constante obtida utilizando a teoria de Marcus foi de $7,5 \times 10^{-2} L mol^{-1} s^{-1}$, confirmando a ocorrência do mecanismo de esfera externa.

1. Introdução

Compostos de coordenação têm sido um desafio na química inorgânica desde sua identificação no século 19, formando uma classe de substâncias de grande interesse, principalmente devido às suas diversas aplicações, como por exemplo, em processos de fotossíntese artificial [1, 2], como corantes sensibilizadores para células solares [3-5], OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*, Diodos Emissores de Luz Orgânicos) [6, 7], catalisadores [8, 9], interruptores moleculares [10], polímeros [11, 12], marcadores celulares [13, 14], e em aplicações medicinais e bioquímicas [15, 16].

Reações envolvendo transferência de elétrons são fundamentais em sistemas químicos e biológicos [17-19], e compreendem uma das maiores classes de reações para compostos de coordenação [20]. Elas são uma etapa chave em muitos processos importantes envolvendo moléculas, íons, fases condensadas, superfícies e interfaces, sistemas eletroquímicos, biológicos, entre outros [18]. Na natureza, a ocorrência dessas reações está relacionada a vários processos de transferência de energia, como por exemplo, na fotossíntese, na fosforilação oxidativa, e na cadeia respiratória, onde várias etapas de transferência eletrônica se acoplam [17], o que torna a compreensão desse tipo de reação crucial para o entendimento de fenômenos fundamentais, constituindo uma das áreas de pesquisa mais amplas e ativas na ciência molecular moderna [21].

Basicamente, há duas classes de processos de transferência eletrônica, definidas por Henry Taube [22, 23]: mecanismos de esfera externa e mecanismos de esfera interna. Em suma, as reações de transferência eletrônica que ocorrem com base em um mecanismo de esfera externa seguem sem a quebra ou formação de uma ligação química. As reações que ocorrem via mecanismo de esfera interna procedem a partir da conexão dos grupos doador e acceptor de elétrons por meio de um ligante ponte, com a formação de um complexo binuclear durante a transferência eletrônica [17, 24-26].

No mecanismo de transferência eletrônica de esfera externa, as esferas de coordenação das espécies envolvidas permanecem invioladas [24]. Esse tipo de reação foi estudado por Rudolph Marcus, que em 1992, recebeu o prêmio Nobel em Química pelos seus trabalhos, nos quais derivou relações que conectam os parâmetros termodinâmicos e cinéticos de reações de transferência eletrônica de esfera externa [27-30].

Em seu modelo, Marcus propõe que esse tipo de reação se dá por cinco etapas: 1) Os reagentes se aproximam, formando um complexo de esfera externa, onde as esferas de coordenação de ambos os metais não se modificam; 2) Distâncias e ângulos de ligação ao redor dos núcleos metálicos se reorganizam, de maneira a ficarem mais semelhantes aos produtos; 3) A camada de solvente ao redor do complexo de esfera externa se reorganiza; 4) O elétron é transferido; e 5) Os produtos se afastam [24].

Um exemplo da ocorrência desse tipo de mecanismo é em um sistema $M^n(L)_6 + M^{n+1}(L)_6$, onde M é um íon metálico, e L é um ligante. Os produtos da reação de transferência eletrônica entre essas espécies são $M^{n+1}(L)_6 + M^n(L)_6$. Esse tipo de reação é chamado de reação de auto-troca, e como os reagentes e produtos são os mesmos, não há variação de energia livre entre eles ($\Delta G_R^0 = 0$), Figura 1a. Entretanto, nesse processo, a energia de ativação (ΔG^\ddagger) é diferente de zero, pois para que a transferência ocorra, pelo princípio de Franck-Condon, as energias dos orbitais envolvidos na troca devem ser as mesmas [31], para que a transferência em si ocorra mais rapidamente do que as mudanças envolvendo o solvente ao redor das espécies reagentes, e como os comprimentos de ligação nos complexos de M^n e M^{n+1} são diferentes, deve haver uma reorganização interna nos reagentes para que ocorra essa equalização das energias. Além do mais, também há a reorganização da esfera de solvatação. Todos esses termos contribuem para a existência de um ΔG^\ddagger não nulo [25].

A curva de energia potencial da reação de auto-troca é simétrica, pois os reagentes e produtos são idênticos. A transferência eletrônica ocorre quando a curva de energia dos produtos intercepta a curva de energia para os reagentes, o que ocorre em um ponto onde a energia não é mínima. Assim que a coordenada de reação se aproxima do estado de transição, ocorre acoplamento dos estados vibracionais e eletrônicos (sobreposição de funções de onda para os reagentes e produtos), e a transferência ocorre. Se o acoplamento é forte, o que ocorre quando as reorganizações internas nos reagentes são pequenas, a transferência eletrônica é mais favorável. A distância $2H_{AB}$ é uma medida desse grau de acoplamento [24, 25].

Essas considerações também são válidas para reações entre espécies de natureza estrutural diferentes, Figura 1b, onde é possível notar que o valor de ΔG^\ddagger é dependente de ΔG_R^0 . Portanto, a velocidade de uma reação pode ser relacionada com estes parâmetros.

Para reações envolvendo espécies de natureza estrutural distinta, cada núcleo também passa pelos mesmos processos de reorganização descrito para reações de auto-troca. É natural, portanto, relacionar um valor de ΔG^\ddagger para reações de transferência eletrônica de esfera externa entre espécies distintas como dependente do valor de ΔG^\ddagger para as reações de auto-troca individuais.

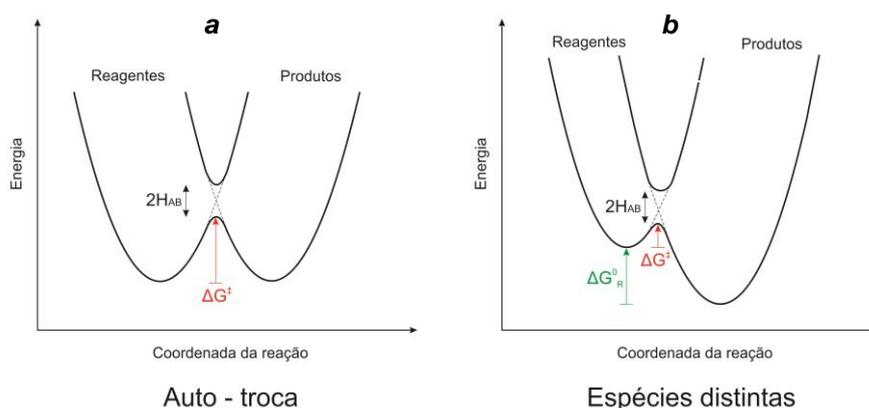


Figura 1 – Diagrama de energia potencial a) para uma reação de transferência eletrônica de auto-troca; b) para uma reação exergônica de transferência eletrônica entre espécies distintas. A transferência eletrônica ocorre na intersecção entre as retas pontilhadas, onde a energia dos orbitais envolvidos é igual

Uma condição suficiente para a ocorrência de um mecanismo de esfera externa é que a velocidade de redução ou oxidação seja muito maior que a velocidade de substituição no centro metálico [24].

Por outro lado, o estudo dos mecanismos de transferência eletrônica de esfera interna levaram Taube a receber o prêmio Nobel da Química em 1983 [32]. Mecanismos de esfera interna são geralmente mais complicados do que os de esfera externa, pois além da transferência eletrônica, há a quebra e formação de ligações químicas [25]. No mecanismo de esfera interna, os orbitais dos dois complexos se interpenetram no estado de transição, com um ligante ponte ligado covalentemente tanto ao agente oxidante quanto ao agente redutor, fazendo parte da esfera de coordenação de cada um, formando um intermediário binuclear [24].

O mecanismo geral para as reações de transferência eletrônica de esfera interna envolve três etapas individuais: A primeira consiste na substituição de um dos ligantes do reagente lábil (geralmente o redutor) pelo ligante ponte, para formação do complexo precursor binuclear. Em seguida, o complexo precursor sofre o mesmo tipo de reorganização descrito para o mecanismo de

esfera externa, seguido pela transferência eletrônica, levando ao complexo sucessor. Na última etapa o complexo sucessor se quebra para a formação dos produtos. No geral, a maioria das reações de transferência eletrônica de esfera interna exibe comportamento cinético de segunda ordem [26], sendo que, a princípio, qualquer uma das etapas pode ser determinante de velocidade, e irá depender do sistema em estudo [24].

Uma condição suficiente para a ocorrência de um mecanismo de esfera interna é que um dos produtos seja inerte perante substituição, e retenha o ligante ponte inicialmente coordenado ao outro núcleo metálico. Em outras palavras, o agente oxidante e o agente redutor devem ser tais que um deles seja inerte, e o outro lábil, enquanto que os produtos obedecem a relação oposta [24].

A reação de transferência eletrônica entre $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$, sendo en = etilenodiamina e ox = oxalato, consiste em um bom modelo para a investigação dos mecanismos de esfera externa e interna, a partir da realização de testes cinéticos, pois é um sistema já discutido na literatura, com comportamento muito bem definido, onde os dois mecanismos são atuantes [33-35], o que permite a correlação adequada de parâmetros experimentais com teóricos.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral a verificação da existência de mecanismos de transferência eletrônica de esfera interna e/ou esfera externa, por meio de uma série de experimentos envolvendo compostos de coordenação *tris*-bidentados de cobalto(II)/(III).

Os objetivos específicos envolvem a síntese de quatro compostos de coordenação, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Figura 2, sua caracterização por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, assim como investigações a respeito das transições eletrônicas, utilizando espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.

Também são objetivos específicos a obtenção de parâmetros cinéticos para a reação de transferência eletrônica entre $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ a partir de dados de medidas realizadas por espectroscopia eletrônica, bem como sua determinação pela teoria de Marcus, para que se comparem valores teóricos com experimentais, permitindo uma avaliação dos mecanismos envolvidos na transferência eletrônica entre as duas espécies.

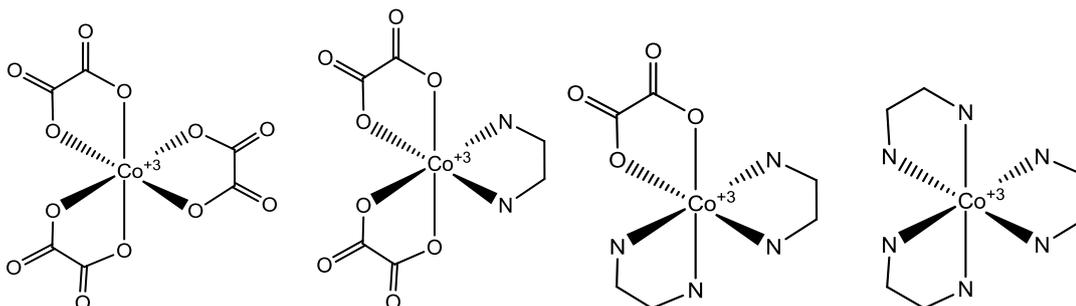


Figura 2 – Estruturas dos quatro complexos sintetizados (omitindo os contra-íons e águas de hidratação). Da esquerda para a direita, $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5 H_2O$, $Na[Co(ox)_2(en)] \cdot H_2O$, $[Co(ox)(en)_2]Cl \cdot H_2O$ e $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$

3. Metodologia

3.1. Preparação de compostos

3.1.1. Síntese de $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5 H_2O$

O composto foi preparado conforme descrito na literatura [36]. Carbonato de cobalto ($2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2 \cdot nH_2O$, 11,9 g, 0,1 mol) foi dissolvido em 250 mL de uma solução contendo ácido oxálico diidratado ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$) e oxalato de potássio ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$) a 70°C . Após dissolução, a solução foi resfriada a 40°C . Com agitação vigorosa, foram adicionados 12,0 g de óxido de chumbo(IV) (PbO_2 , 0,05 mol), seguidos por 12,5 mL de ácido acético glacial, gota a gota. A mistura resultante foi agitada por 1h, onde a coloração se alterou de vermelha para verde.

O PbO_2 restante foi retirado por filtração e o complexo $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5 H_2O$ foi precipitado pela adição de 250 mL de etanol ao filtrado.

O produto foi recristalizado pela dissolução de 33,1 g do sólido obtido em 210 mL de água gelada, e posterior adição de 210 mL de etanol gelado. A solução foi colocada no gelo por alguns minutos e os cristais verdes resultantes foram filtrados. Rendimento: 27,3 g (54%).

3.1.2. Síntese de $Na[Co(ox)_2(en)] \cdot H_2O$

Foi adotado o procedimento descrito na literatura [20, 37], com pequenas modificações. Inicialmente, foi feito o preparo de $en \cdot 2HCl$. À 10,1 mL de etilendiamina 99% (0,07 mol), em banho de gelo e com agitação constante, foram adicionados cuidadosamente, gota a gota, 25,3 mL de HCl

concentrado (0,15 mol). O produto branco cristalino obtido foi filtrado, lavado com quantidade mínima de água, e seco no filtro, por sucção, e depois no dessecador. Rendimento: 7,8 g (79%).

Em seguida, $\text{Ca}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ foi preparado utilizando 100 mL de uma solução de oxalato de potássio ($1,4 \text{ mol L}^{-1}$) em um béquer, aquecida e agitada até a dissolução de todo o sólido. Então, 10 g de acetato de cobalto(II) tetraidratado (0,04 mol) foram adicionados a essa solução lentamente. Assim que todo o sal de cobalto dissolveu, 5,76 g de $\text{en}\cdot 2\text{HCl}$ (0,04 mol) foram adicionados com cuidado. A mistura foi levada à ebulição, e após alguns minutos, 25g de PbO_2 (0,11 mol) foram adicionados vagarosamente. A solução borbulhou vigorosamente, um vidro de relógio foi colocado sobre o béquer, e a solução foi levada novamente à ebulição e agitada por mais 30 minutos.

Após esse tempo, a solução quente e alcalina foi filtrada para remover o PbO_2 da solução, que foi lavado com várias porções pequenas de água destilada até que o filtrado saísse incolor. O filtrado coletado, de cor roxa viva, foi diluído para um total de 200 mL, e colocado em um béquer limpo.

À esta solução, adicionou-se ácido oxálico diidratado lentamente até que a solução alcançasse $\text{pH}\sim 4,5$. Um vidro de relógio foi colocado sobre o béquer, e a solução foi levada à ebulição por 15 minutos. A solução foi removida do aquecimento, e deixada esfriar naturalmente.

Imediatamente após atingir a temperatura ambiente, 30 mL de uma solução de CaCl_2 hidratado ($3,8 \text{ mol L}^{-1}$) previamente preparada foi adicionada rápida e uniformemente à mistura, sob agitação. A mistura tornou-se leitosa. A agitação foi desligada, deixou-se a cristalização proceder por 4 minutos, e a mistura foi filtrada à vácuo, com cuidado para não deixar o papel filtro entupir. O sólido roxo escuro que permaneceu no filtro foi reservado, e o filtrado leitoso, ainda roxo, foi novamente filtrado em novo papel filtro mais duas vezes. As porções de sólido roxo escuro foram juntadas, e lavadas com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente com etanol.

Recristalizou-se o produto ao suspendê-lo em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (40°C) e filtrando a suspensão ainda quente. O sólido resultante foi lavado com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, água destilada, etanol e acetona, e seco por sucção.

Finalmente, a conversão ao sal de sódio $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ foi realizada pela suspensão de 2,0 g do $\text{Ca}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]\cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ obtido em 40 mL de uma solução de oxalato de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

65°C), com agitação rápida e contínua. Levou-se a mistura à ebulição por 15-20 minutos. A mistura foi então resfriada, filtrada, e o filtrado foi evaporado até 15 mL utilizando banho-maria. Após resfriar, a mistura foi filtrada e, ao filtrado, etanol foi adicionado gradualmente até cristalização completa.

O produto foi recristalizado pela dissolução do sólido roxo obtido em quantidade mínima de água, seguida pela adição de etanol. Rendimento: 1,7 g (12%).

3.1.1. Síntese de $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

A síntese foi executada de acordo com procedimento descrito na literatura [37, 38]. À 100 mL de uma solução de acetato de cobalto(II) tetraidratado (0,8 mol L⁻¹) a 60°C, foram adicionados 100 mL de uma solução de ácido oxálico diidratado (1,2 mol L⁻¹) e etilenodiamina (2,2 mol L⁻¹) a 70°C. O sistema foi rapidamente aquecido até 80°C, com agitação contínua, e então, 10 g de PbO₂ (0,04 mol) foram adicionados. A mistura resultante foi levada à ebulição suave por 30 minutos, sendo que após 10 minutos de ebulição, mais 2 g de PbO₂ foram adicionados, seguidos de mais 2 g após 20 minutos.

Após resfriar até temperatura ambiente, adicionou-se 10 mL de H₂SO₄ 10 mol L⁻¹ e a solução foi filtrada. Ao filtrado, adicionou-se 25 mL de HCl 10 mol L⁻¹ e evaporou-se o líquido até um volume final de aproximadamente 100 mL, utilizando banho-maria e um fluxo constante de ar.

A solução foi resfriada em banho de gelo e filtrada para obter cristais vermelhos, que foram lavados com metanol 80%, metanol, éter etílico, e secos no próprio funil, por sucção. O produto foi recristalizado pela dissolução de 13,5 g do complexo em 160 mL de água quente e 55 mL de HCl concentrado. A solução foi resfriada em banho de gelo e os cristais vermelhos-rosados foram lavados com metanol 80%, metanol, éter etílico, e secos no próprio funil, por sucção. Rendimento: 11,1 g (43%).

3.1.2. Síntese de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

Foi adotado o procedimento descrito na literatura [39]. Primeiramente, 30,5 g de uma solução de etilenodiamina 30% m/m (0,15 mol) foram parcialmente neutralizados com 8,5 mL de HCl 6 mol L⁻¹. A mistura resultante foi adicionada a 37,5 mL de uma solução de cloreto de cobalto (CoCl₂·6H₂O, 0,05 mol) em 37,5 mL de água. O cobalto(II) foi então oxidado a cobalto(III) ao borbulhar um fluxo vigoroso de ar na solução por 3h.

A mistura foi transferida para um béquer e o líquido foi parcialmente evaporado em banho-maria, até que uma camada de produto sólido começasse a se formar na superfície. Então, foram adicionados 7,5 mL de HCl concentrado e 15 mL de metanol à mistura, que foi resfriada em banho de gelo. Os cristais de $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram filtrados, e lavados com etanol e éter etílico e secos na estufa à 70°C.

O produto foi recristalizado dissolvendo-se 8,8 g dos cristais obtidos em aproximadamente 80 mL de água quente. Então, 160 mL de metanol gelado foram adicionados lentamente. A solução foi resfriada em banho de gelo, os cristais amarelos foram filtrados, lavados com éter, e secos na estufa a 70°C. Rendimento: 4,1 g (23%).

3.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais dos compostos sintetizados e seus precursores foram obtidos no espectrômetro Perkin Elmer Spectrum Two L160000A, empregando-se acessório de reflectância total atenuada (*Attenuated Total Reflectance*, ATR), com varredura de 4000 a 500 cm^{-1} .

3.3. Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis para caracterização dos compostos e acompanhamento de reações foram obtidos no espectrofotômetro modelo 8453 da Agilent. O equipamento realiza varreduras de 190 a 1100 nm utilizando um detector de arranjo de diodos. Os espectros foram obtidos em cubetas de quartzo fundido de 1,000 cm.

3.4. Reações de transferência eletrônica

As reações de transferência eletrônica foram realizadas seguindo procedimento descrito na literatura [20, 33].

Primeiramente, uma solução de $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ (solução 1) foi preparada em um balão volumétrico equipado com um septo de borracha, uma agulha de teflon e agulha para seringa para permitir um fluxo de gás inerte. A solução foi purgada com N_2 por aproximadamente 10 minutos, e após esse período, um fluxo lento do gás inerte foi mantido, para formar uma atmosfera de N_2 sobre a solução.

Separadamente, foi preparada uma solução de nitrato de cobalto(II) e de nitrato de potássio, de maneira a manter a força iônica da reação em $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ (solução 2), assim como uma terceira solução (solução 3) de etilenodiamina e HNO_3 , ambas utilizando a mesma técnica de atmosfera inerte da solução 1.

Utilizando uma seringa, 1,25 mL da solução 1 foi transferido para uma cubeta de quartzo equipada com septo de borracha e agulhas de teflon para manter um fluxo de N_2 cuidadosamente controlado e constante durante toda a injeção e período de reação, Figura 3. Utilizando outra seringa, 0,625 mL da solução 2 e 0,625 mL da solução 3 foram misturados e transferidos para a cubeta, onde se misturaram com a solução 1. Os espectros de absorção da reação começaram a ser acompanhados nesse momento da mistura, de 190 até 1100 nm. A análise dos dados foi realizada pelo monitoramento da reação em 541 nm, onde ocorre um máximo de absorção da espécie $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]$. Foram utilizadas três condições reacionais diferentes, para as quais as concentrações das soluções estoque preparadas são descritas na Tabela I. Todas as transferências de material utilizando seringas foram precedidas por purga do instrumento três vezes com N_2 .



Figura 3 – Esquema da montagem do aparato para leituras espectrofotométricas para acompanhamento cinético das reações de transferência eletrônica

Tabela I – Concentrações dos reagentes para as soluções estoque preparadas, em unidades de mol L^{-1}

	Solução 1	Solução 2		Solução 3		Tempo de reação / s
	$\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	KNO_3	Etilenodiamina	HNO_3	
Reação 1	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$8,7 \times 10^{-1}$	$7,2 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-3}$	5000
Reação 2	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-1}$	$6,9 \times 10^{-1}$	$9,0 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-3}$	1600
Reação 3	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-0}$	$8,0 \times 10^{-3}$	1200

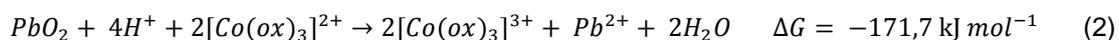
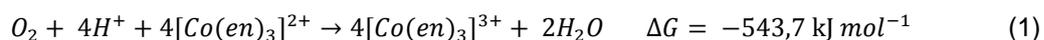
4. Resultados e discussão

4.1. Síntese dos compostos

As rotas sintéticas adotadas exigiram uma série de cuidados especiais, para garantir a obtenção dos produtos desejados, com a maior pureza possível.

Nos quatro procedimentos de síntese executados, partiu-se de um precursor derivado de Co(II), e após a adição dos ligantes apropriados, o complexo formado foi oxidado a Co(III). Ao adicionar os sais de Co(II) em água, há a formação do complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, que é um composto d^7 extremamente lábil, com constante de troca de água da ordem de 10^6 s^{-1} [26]. Não se parte de um composto de Co(III) para as sínteses, pois em solução aquosa o Co(III) é instável, formando $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, um forte oxidante ($E_0 = +1,92 \text{ V}$), que se decompõe prontamente a Co(II) [26]. Com a adição dos ligantes, há a troca das moléculas de água coordenadas ao centro metálico pelos novos substituintes, e, por fim, oxidação do centro metálico a um composto de Co(III) estabilizado pela presença dos ligantes.

A espontaneidade das reações de síntese pode ser avaliada pela variação de energia livre de Gibbs, calculada a partir da diferença de potencial da reação. Para as duas reações que envolvem apenas um tipo de ligante, por exemplo, a variação de energia livre para as reações, dada pelas Equações 1 e 2, é extremamente negativa, indicando alta exergonicidade.



Na síntese do complexo $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, um controle rigoroso de pH, temperatura e tempo de execução dos experimentos foi necessário para o sucesso da síntese, devido ao oxalato de cálcio, formado na etapa de precipitação do $\text{Ca}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, possuir solubilidade nas condições usadas muito similar à do composto de interesse. Como no meio reacional há excesso de íons oxalato, um ajuste adequado de pH foi essencial para ajustar a co-precipitação do $\text{Ca}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ácido oxálico e oxalato de cálcio [20].

4.2. Espectros vibracionais dos complexos de cobalto(III)

Os espectros vibracionais das quatro moléculas sintetizadas, mostrados na Figura 4, exibem bandas relevantes, como estiramentos de carbonila (ν C=O) na região de 1700 cm^{-1} , estiramentos das ligações N—H de aminas (ν N—H) na região de 1580 cm^{-1} , e deformações angulares simétricas das ligações N—H de aminas (δ_s N—H) em 1150 cm^{-1} .

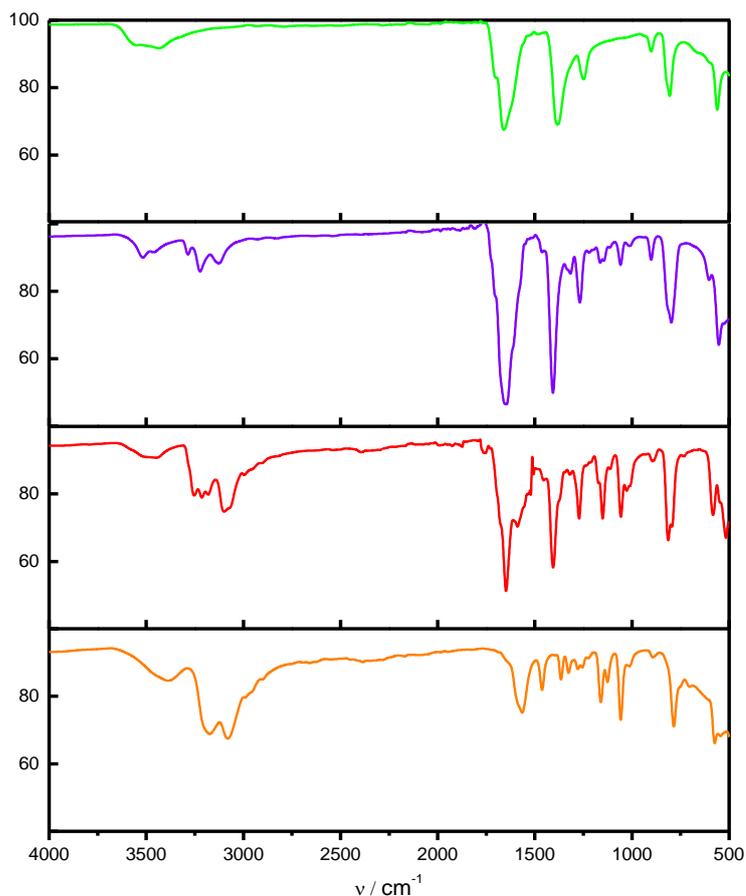


Figura 4 – Espectros vibracionais dos compostos $\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

É possível relacionar características desses espectros diretamente aos ligantes oxalato ou etilenodiamina presentes nos complexos. Para os compostos onde há a presença de etilenodiamina como ligante, na região entre $3300\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ podem ser observadas bandas (ν N—H) relacionadas à presença de aminas secundárias. Na região entre $1580\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, bandas de intensidade média (δ_s N—H) também são observadas. Várias bandas de baixa intensidade na região entre $1150\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ estão presentes devido à diferentes deformações (δ C—N). Além do mais, na região entre $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$, podem ser observadas bandas de média intensidade relacionadas a estiramentos (ν C—H) da

etilenodiamina. Nenhuma dessas bandas pode ser observada no espectro do composto $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5H_2O$, que contém apenas oxalato como ligante.

Já para os compostos que contém oxalato como ligante, observam-se bandas intensas na região entre $1700-1650\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C=O}$) referentes às carbonilas dos oxalatos. Bandas na região de $1410-1380\text{ cm}^{-1}$ também são observadas, referentes à deformação axial ($\delta\text{ C—O}$). Essas bandas não podem ser observadas no espectro do $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$.

A banda ($\nu\text{ O—H}$) de intensidade baixa na região de $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ pode ser associada às águas de hidratação dos complexos.

4.3. Espectros de absorção eletrônica dos complexos de cobalto(III)

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos de cobalto(III) sintetizados, Figura 5, foram obtidos a partir de soluções de concentração $5 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, em triplicata, de 250 a 800 nm, e as absorvidades molares foram calculadas utilizando a lei de Lambert-Beer, Equação 3, onde A é a absorvância medida, ϵ é a absorvidade molar do composto no comprimento de onda medido, b é o caminho óptico, e c é a concentração da amostra.

$$A = \epsilon b c \quad (3)$$

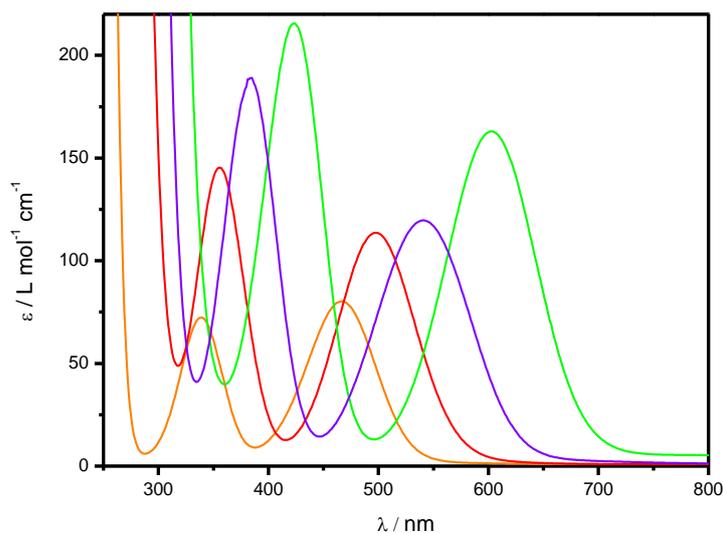


Figura 5 – Espectros de absorção eletrônica dos compostos $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5H_2O$, $Na[Co(ox)_2(en)] \cdot H_2O$, $[Co(ox)(en)_2]Cl \cdot H_2O$ e $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$. As bandas nos menores comprimentos de onda são relacionadas a transições ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$, e as bandas nos maiores comprimentos de onda são relacionadas a transições $A_1 \rightarrow {}^1T_1$

As absorptividades molares dos compostos dependem da natureza da transição eletrônica que está ocorrendo, e tais transições são governadas por regras de seleção que refletem as restrições nas mudanças de estado possíveis para um átomo ou molécula. A regra de seleção de Laporte determina que somente são permitidas transições onde há mudança na simetria dos orbitais. A regra de seleção de spin determina que apenas transições que não envolvem mudança no estado de spin do sistema são permitidas. Quando uma transição é totalmente permitida pelas regras de seleção de spin ($\Delta S=0$) e de Laporte ($\Delta l=\pm 1$), o valor de absorptividade no centro da banda de absorção é elevado, da ordem de $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ou superior [40], devido à alta probabilidade de ocorrência da transição. Entretanto, também é possível observar transições atreladas a menores valores de ϵ , devido à existência de vários mecanismos que permitem o relaxamento das regras de seleção, o que permite que transições proibidas possam ocorrer, mesmo que em menor intensidade [25], onde valores de $\epsilon \approx 10 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ correspondem a transições proibidas apenas pela regra de seleção de Laporte, ou $\epsilon \approx 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ quando há a quebra de ambas as regras de seleção [40].

Para os quatro complexos preparados, os valores de ϵ nos máximos de absorção na região do visível, Tabela II, se encontram em uma faixa próxima de $10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o que indica que as transições observadas são relativas a transições $d-d$ no centro metálico. A existência desse tipo de transição pode ser explicada pela teoria do campo ligante, que mesmo tratando os ligantes como simples cargas eletrostáticas, desconsiderando o caráter de covalência das ligações metal-ligante, fornecem uma boa aproximação para um tratamento quantitativo de vários aspectos das estruturas eletrônicas dos complexos, mais simples que a teoria dos orbitais moleculares [41]. A interação dos ligantes ao redor dos centros metálicos de cobalto com os cinco orbitais d é diferente, acarretando em uma quebra da degenerescência desses orbitais pela sua divisão em orbitais t_{2g} , triplamente degenerados, e de menor energia que os orbitais d originais, e orbitais e_g duplamente degenerados, de maior energia. Em complexos octaédricos, a energia que separa esses orbitais é denotada Δ_o .

A magnitude da separação Δ_o para os complexos preparados depende exclusivamente da natureza dos ligantes, uma vez que o centro metálico e o número de coordenação são comuns a todos. De acordo com a série espectroquímica [41], a etilenodiamina é um ligante de campo mais forte que o oxalato, o que implica em uma maior separação dos orbitais t_{2g} e e_g do metal. Portanto, espera-se que maiores energias de excitação sejam necessárias para a ocorrência de uma transição

$t_{2g}^6 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^5 e_g^1$ quando há a substituição de ligantes oxalato por etilenodiaminas (os compostos preparados são todos de spin baixo [20]).

Os valores de Δ_o podem ser deduzidos a partir dos espectros eletrônicos dos complexos preparados, por meio de tratamento quantitativo utilizando os diagramas de Tanabe-Sugano [25, 42-44]. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela II, e vão de acordo com o esperado: maiores energias de separação relacionadas com o maior grau de coordenação pelo ligante de campo mais forte. Além do mais, os valores obtidos são muito próximos àqueles encontrados na literatura.

Tabela II – Máximos de absorção, absortividades molares, energia de separação dos orbitais t_{2g} e e_g e parâmetro de Racah B para os complexos preparados e disponíveis na literatura

Complexo	λ_1 / nm	$\epsilon_1 / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	λ_2 / nm	$\epsilon_2 / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\Delta_o / \text{cm}^{-1}$	B / cm^{-1}	Referência
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	424	216	603	163	18123	526	
	420	204	605	169	18429*	562*	[45]
$\text{Na}[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	385	189	541	120	20135	558	
	-	-	541	109	-	-	[33]
$[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	355	145	497	114	21897	597	
	354	134	498	105	21893*	606*	[45]
$[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	339	72	466	80	23243	589	
	338	82	468	86	23185*	605*	[45]

* Valores determinados a partir dos comprimentos de onda de absorção máxima fornecidos na literatura.

Além da separação entre os orbitais d, o valor do parâmetro de Racah B também foi determinado. O parâmetro B é, em linhas gerais, uma medida de repulsão intereletrônica. Para o íon livre gasoso Co^{3+} , $B=1100$ [46]. Entretanto, para os compostos sintetizados, os valores de B se encontram na faixa de 600, aproximadamente 55% do valor para o íon livre. Essa diferença é uma evidência do compartilhamento de orbitais entre metal e ligante, indicando que a repulsão intereletrônica é menor em complexos, pois o tamanho efetivo da nuvem eletrônica dos orbitais metálicos expande-se, devido à formação de um orbital molecular pela combinação com os orbitais dos ligantes, constituindo o chamado efeito nefelauxético. A razão entre o valor de B para o íon livre e no complexo pode ser estimada pelo produto direto entre dois parâmetros tabelados: h, que depende do ligante, e k, que depende do metal [26]. Os valores de B obtidos para todos os complexos são muito próximos pois a capacidade de delocalização dos elétrons dos metais pelos

ligantes, medida pelo parâmetro nefelauxético h , é muito similar para o oxalato e para a etilenodiamina [25, 26].

Observa-se também que valores maiores de absorvidade podem ser relacionados com o aumento no número de ligantes oxalato nos complexos. Esse efeito pode estar relacionado com a maior disponibilidade de elétrons nos ligantes oxalato, delocalizados devido à presença de estruturas de ressonância, responsáveis por um relaxamento nas regras de seleção, e aumento na probabilidade de ocorrência das transições $d-d$ proibidas.

4.4. Reações de transferência eletrônica

A execução dos testes cinéticos foi realizada em duplicata, por meio do acompanhamento da reação de transferência eletrônica entre $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, sendo que o agente redutor foi gerado *in situ*, por meio de formação quantitativa (>99%), mantendo sempre atmosfera inerte para evitar oxidação [33].

Em geral, para uma reação de transferência eletrônica bimolecular de uma única etapa, envolvendo os complexos $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$, a Equação 4 pode ser escrita, onde k é a constante cinética global da reação e k_{SO} é a constante de segunda ordem da reação.

$$k = k_{SO} [[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-] [[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}] \quad (4)$$

Para simplificação das análises dos experimentos, as reações foram executadas em condições de pseudo primeira ordem, mantendo excesso de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ e variando sua concentração, de maneira a ser possível determinar uma lei cinética na forma da Equação 5, sendo k_{obs} a constante cinética obtida diretamente nos experimentos. Para três condições reacionais diferentes, onde variou-se o excesso de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$, o consumo do agente oxidante $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ foi monitorado pela absorbância da reação em 541 nm, Figura 6, até que não fossem mais observadas alterações nos espectros de absorção. Pelo fato de as condições serem de pseudo primeira ordem, os valores das constantes k_{obs} podem ser determinados a partir do coeficiente angular das retas obtidas ao plotar $-\ln(A - A_\infty)$ versus tempo, onde A é a absorbância da mistura reacional em um tempo t , e A_∞ é a absorbância da amostra em um tempo suficientemente grande tal que a reação não avance mais significativamente, Figura 7 e Tabela III. Devido ao excesso de etilenodiamina no meio, a concentração do agente redutor é mantida sempre constante no meio durante todo o período da

reação, pois a regeneração deste pela incorporação de duas moléculas de etilenodiamina pela espécie $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^{2-}$, com liberação de dois oxalatos, é rápida [34].

$$k = k_{obs}[[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-], \text{ onde } k_{obs} = k_{SO}[[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}] \quad (5)$$

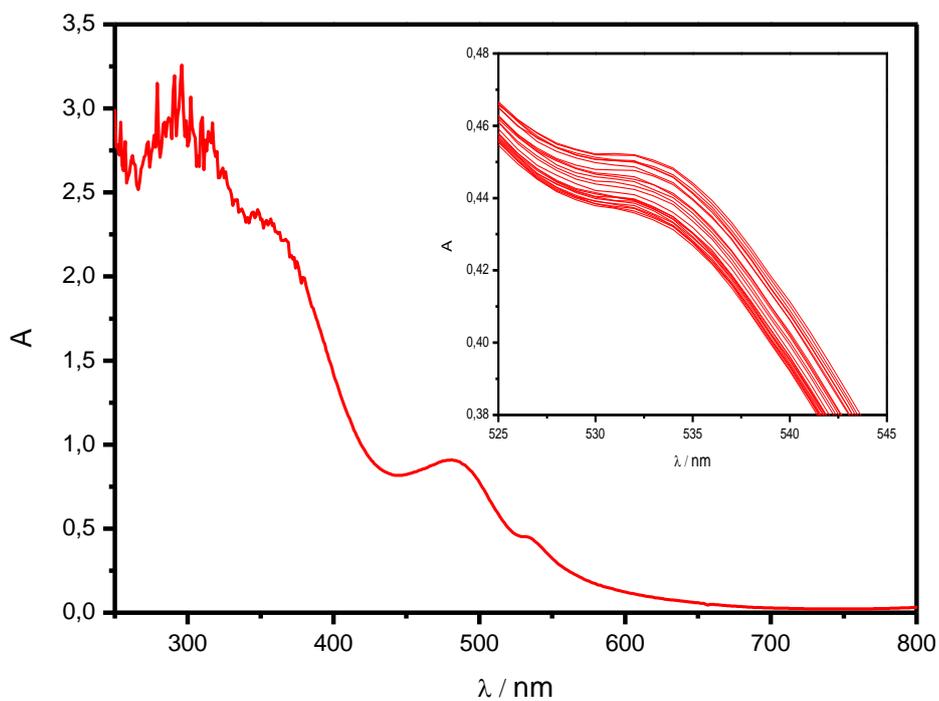


Figura 6 – Espectro de absorção na região do UV-Vis típico para a o sistema reacional em estudo, com região de monitoramento em destaque

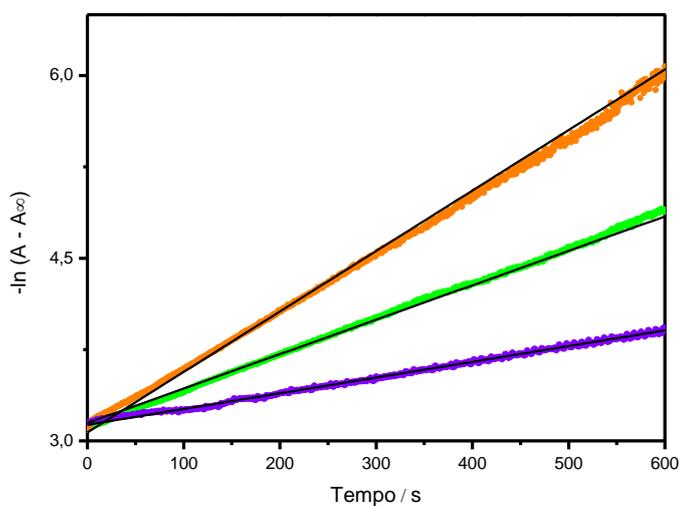


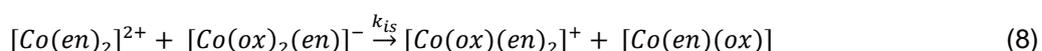
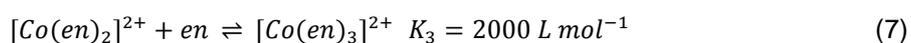
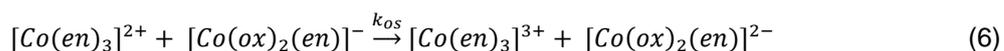
Figura 7 – Relação entre $-\ln(A - A_{\infty})$ para as três condições reacionais testadas, até 600 s. **Reação 1:** $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, **Reação 2:** $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e **Reação 3:** $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Tabela III – Valores de k_{obs} obtidos nos experimentos executados em condições de pseudo primeira ordem.

Reação	$[Co(en)_3]^{2+} / mol\ L^{-1}$	k_{obs} / s^{-1}	R^2 (reta média)
1	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-3}$ $1,4 \times 10^{-3}$ $(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	0,99826
2	$2,5 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-3}$ $2,4 \times 10^{-3}$ $(2,8 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	0,99676
3	$5,0 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$ $5,3 \times 10^{-3}$ $(5,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	0,99168

Entretanto, reações entre compostos de coordenação usualmente seguem mecanismos mais complexos do que apenas uma única etapa bimolecular, o que não é exceção para a reação de transferência eletrônica entre $[Co(en)_3]^{2+}$ e $[Co(ox)_2(en)]^-$ [20, 33-35]. Essa reação apresenta como dois produtos principais $[Co(en)_3]^{3+}$ e $[Co(ox)(en)_2]^+$, com rendimentos de 80% e 20%, respectivamente, baseados no reagente limitante (condições: $[Co(en)_2]^{2+} = 1,0 \times 10^{-2} mol\ L^{-1}$, $[en] = 2,5 \times 10^{-1} mol\ L^{-1}$, $[Co(ox)_2(en)]^- = 1,0 \times 10^{-3} mol\ L^{-1}$ e $\mu = 0,1 mol\ L^{-1}$ (KNO_3) [20]), o que é um indício de que a reação ocorre seguindo pelo menos esses dois caminhos diferentes.

A presença de $[Co(en)_3]^{3+}$ como produto majoritário sugere que a reação siga por um mecanismo de transferência eletrônica de esfera externa, Equação 6, enquanto que $[Co(ox)(en)_2]^+$ é formado por meio da transferência direta de um oxalato do $[Co(ox)_2(en)]^-$ para a espécie em equilíbrio $[Co(en)_2]^{2+}$, formada a partir da perda de um dos ligantes etilenodiamina a partir do agente redutor, Equação 7 [33], a partir de um mecanismo concorrente de esfera interna, Equação 8 [33, 34]. É proposto na literatura que o mecanismo de esfera interna se dê a partir da formação de uma ponte a partir de um dos oxalatos do oxidante e a espécie $[Co(en)_2]^{2+}$ [35].



Dessa maneira, k_{SO} pode ser substituída pela Equação 9, que relaciona os dois tipos de mecanismo ocorrendo na reação, onde k_{os} é a constante cinética da reação de esfera externa, e k_{is} é a constante cinética da reação de esfera interna.

$$k_{obs} = k_{os}[[Co(en)_3]^{2+}] + k_{is} [[Co(en)_2]^{2+}] \quad (9)$$

Reescrevendo a relação em termos da concentração total de espécies de Co(II) no meio, $[Co(II)_T]$, e utilizando a Equação 7, obtém-se uma nova expressão para k_{obs} , Equação 10, onde $[en]$ pode ser considerada a concentração inicial de etilenodiamina no meio, pois esta é adicionada em excesso.

$$k_{obs} = \frac{k_{os} K_3 [Co(II)_T] [en] + k_{is} [Co(II)_T]}{K_3 [en] + 1} \quad (10)$$

Substituindo-se a Equação 10 na Equação 5, obtém-se uma expressão geral para k_{SO} , Equação 11, que não depende da concentração total de cobalto (II) no meio, mas apenas da concentração de etilenodiamina.

$$k_{SO} = \frac{k_{os} K_3 [en] + k_{is}}{K_3 [en] + 1} \quad (11)$$

Ao substituir a Equação 11 na Equação 4, obtém-se então uma lei geral de velocidade para a reação de transferência eletrônica entre $[Co(en)_3]^{2+}$ e $[Co(ox)_2(en)]$, Equação 12.

$$k = \left(\frac{k_{os} K_3 [en] + k_{is}}{K_3 [en] + 1} \right) [Co(II)_T] [[Co(ox)_2(en)]^-] \quad (12)$$

A partir dos valores de k_{obs} obtidos, Tabela III, é possível obter o valor de k_{SO} , que é o coeficiente angular da reta de k_{obs} versus $[Co(II)_T]$, Figura 8, sendo igual a $1,04 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

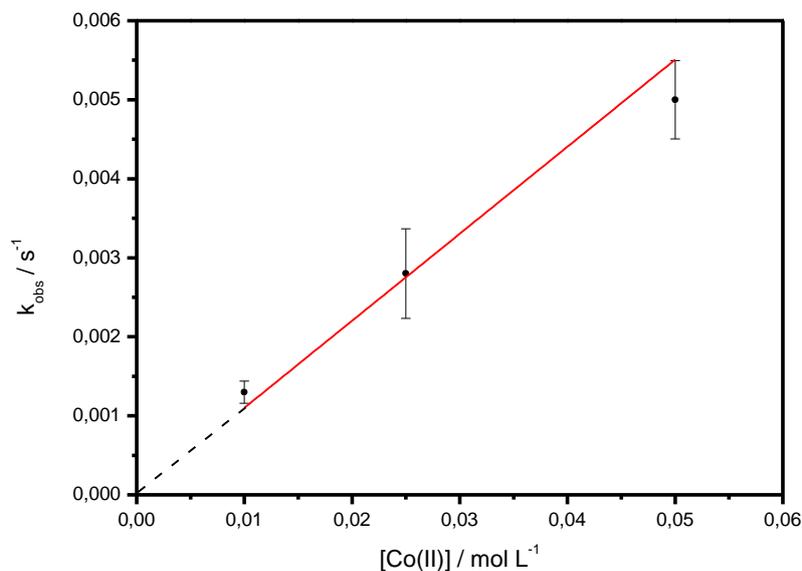


Figura 8 – Gráfico de k_{obs} versus $[Co(II)]_T$, cujo coeficiente angular é a constante de segunda ordem da reação, k_{SO} . $R^2 = 0,99816$.

Substituindo o valor de k_{SO} na Equação 9, assim como a concentração de excesso de etilenodiamina no meio reacional, sabendo-se que o valor da constante cinética de esfera interna para essa reação é de $9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [33], obtém-se o valor para a constante cinética de esfera externa da reação como sendo $k_{os} = 7,4 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para mesmas condições, o valor descrito na literatura é de $1,6 \times 10^{-1} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [35], sendo próximo ao valor obtido.

O valor da constante cinética de transferência eletrônica de esfera externa obtido é aproximadamente 140 vezes maior do que o valor da constante de esfera interna. Para ocorrência da transferência eletrônica por esfera externa, é necessária uma reorganização das ligações químicas metal-ligante dos dois complexos envolvidos, para que estas apresentem comprimentos semelhantes, e ocorra a troca. Os complexos $[Co(ox)_2(en)]^-$ e $[Co(en)_3]^{2+}$ apresentam comprimentos de ligação metal-ligantes muito distintos entre si, o que dificulta o processo de reorganização das ligações químicas, e o acoplamento entre as funções de onda dos produtos e reagentes é baixo, o que acarreta em maiores energias para que os orbitais envolvidos alcancem mesma energia, e, conseqüentemente, a reação se torna lenta [25]. Por outro lado, os oxalatos presentes no $[Co(ox)_2(en)]^-$, devido à grande disponibilidade de elétrons nos átomos de oxigênio, servem como um bom ligante-ponte, explicando a maior constante cinética de transferência eletrônica de esfera interna.

4.5. Cálculos teóricos da constante de esfera externa utilizando teoria de Marcus

A teoria de Marcus, cuja forma simples é dada pela Equação 13, onde K_{AB} é a constante de equilíbrio da reação de transferência eletrônica; e k_{AA} e k_{BB} são as constantes cinéticas de auto-troca para os reagentes A e B, permite o cálculo das constantes cinéticas de reações de transferência eletrônica de esfera externa.

$$k_{AB} = (k_{AA}k_{BB}K_{AB}f_{AB})^{1/2} \quad (13)$$

As reações de auto-troca podem ser definidas como sendo do tipo mostrado nas Equações 14 e 15, onde X^{red} denota a espécie X na forma reduzida, e X^{ox} denota a espécie X na forma oxidada:



O fator f é determinado pela Equação 16, onde Z^2 é um fator de colisão, que para partículas eletricamente neutras, é igual a $10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [20].

$$\log f = \frac{(\log K_{AB})^2}{4 \log \left(\frac{k_{AA}k_{BB}}{Z^2} \right)} \quad (16)$$

No entanto, as espécies envolvidas não são eletricamente neutras, sendo estas $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ (espécie A) e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$ (espécie B), tornando necessária a inclusão nos cálculos de um termo relacionado ao trabalho de aproximar os dois reagentes, $\omega(r)$, dependente da distância r entre os centros metálicos, sendo geralmente considerada, como aproximação, a soma dos raios iônicos dos complexos, a . A expressão para o trabalho é dada pela Equação 17, onde z_i é a carga da espécie i , e é a carga do elétron, D_s é a constante dielétrica estática do meio, e β é dado pela Equação 18, onde N é o número de Avogadro, e k é a constante de Boltzmann.

$$\omega(r) = \frac{z_A z_B e^2}{D_s r (1 + \beta r)} \quad (17)$$

$$\beta = \left(\frac{8\pi N e^2}{D_s k T} \right)^{1/2} \quad (18)$$

Com base em valores fornecidos na literatura para as constantes de auto-troca k_{AA} e k_{BB} [20], as variações de energia livre de ativação relacionadas à essas reações, ΔG_{AA}^\ddagger e ΔG_{BB}^\ddagger podem ser calculadas, utilizando a teoria do estado de transição, Equação 19, sendo h a constante de Planck e R a constante universal dos gases ideais.

$$k = \frac{RT}{Nh} e^{(-\Delta G^\ddagger/RT)} \quad (19)$$

O valor da variação de energia livre ΔG_{AB}^0 entre reagentes e produtos é necessário para obtenção da constante cinética da reação de transferência eletrônica de esfera externa, então, primeiramente, é necessário prever o potencial padrão de redução da reação, seguido pelo cálculo mostrado na Equação 20 :

$$\Delta G_{AB}^0 = -nF\Delta E^0 \quad (20)$$

Substituindo-se as Equações 17-20 na Equação 13, com os devidos rearranjos, chega-se a uma expressão corrigida com a função trabalho, e a constante k_{AB} poderá ser determinada a partir da Equação 21, aplicando a teoria do estado de transição [20]:

$$\Delta G_{AB}^* = \frac{1}{2} (\Delta G_{AA}^* + \Delta G_{BB}^*) + \frac{1}{2} (\Delta G_{AB}^0 + \omega_{AB} + \omega_{BA})(1 + \alpha) \quad (21)$$

Onde o valor de α é dado pela Equação 22:

$$\alpha = \frac{(\Delta G_{AB}^0 + \omega_{AB} + \omega_{BA})}{4[(\Delta G_{AA}^\ddagger - \omega_{AA}) + (\Delta G_{BB}^\ddagger - \omega_{BB})]} \quad (22)$$

Por outro lado, como as relações dadas pela Equação 23 são válidas,

$$\begin{aligned} \Delta G_{AB}^* &= \Delta G_{AB}^\ddagger - \omega_{AB} \\ \Delta G_{AA}^* &= \Delta G_{AA}^\ddagger - \omega_{AA} \\ \Delta G_{BB}^* &= \Delta G_{BB}^\ddagger - \omega_{BB} \end{aligned} \quad (23)$$

Então, a variação de energia livre de ativação da reação de transferência eletrônica ΔG_{AB}^\ddagger é dada pela Equação 24.

$$\Delta G_{AB}^{\ddagger} - \omega_{AB} = \frac{1}{2} [(\Delta G_{AA}^{\ddagger} - \omega_{AA}) + (\Delta G_{BB}^{\ddagger} - \omega_{BB})] + \frac{1}{2} [(\Delta G_{AB}^0 + \omega_{AB} + \omega_{BA})(1 + \alpha)] \quad (24)$$

Em posse dos valores determinados pelas Equações 17-24, assim como os potenciais padrão de redução das espécies envolvidas, a Tabela IV pode ser preenchida, e a constante cinética de transferência eletrônica de esfera externa determinada. O valor obtido para a constante de esfera externa foi de $7,5 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, enquanto que o valor experimental foi de $7,4 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$. São valores muito próximos, da mesma ordem de grandeza, mostrando o poder da teoria de Marcus para prever as constantes cinéticas de esfera externa, permitindo a conexão de parâmetros cinéticos com parâmetros termodinâmicos.

Tabela IV – Dados e resultados para os cálculos utilizando teoria de Marcus

A: $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^-$ B: $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^{-/2-}$	$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$	$[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^- / [\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$
E^0 (V) vs NHE	+0,32	-0,18 [25]	+0,50
ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	0	0	-48,2
a (Å)	5,0 [20]	4,0 [20]	9,0
k (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	1×10^{-9} [20]	$7,7 \times 10^{-5}$ [20]	$7,5 \times 10^{-2}$
ΔG^{\ddagger} (kJ mol ⁻¹)	121,3	94,1	69,2
ω (kJ mol ⁻¹)	0,88	4,86	-2,05 / -6,11

* O primeiro valor corresponde a ω_{AB} , e o segundo valor corresponde a ω_{BA}

Não há valores na literatura para o potencial padrão de redução do par $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^{-/2-}$, porém, uma estimativa desse valor pode ser feita. O potencial de redução do par $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-/4-}$ é de +0,57 V [25]. Considerando a série de ligantes sintetizados, uma boa aproximação é supor que os potenciais para as espécies $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^{-/2-}$ e $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]^{+/0}$ estejam em intervalos regulares entre os potenciais dos pares $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-/4-}$ e $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/4+}$. Assim, estima-se, para o par $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^{-/2-}$, $E^0 = 0,32 \text{ V}$, assim como $E^0 = 0,07 \text{ V}$ para o par $[\text{Co}(\text{ox})(\text{en})_2]^{+/0}$.

As constantes de auto-troca do par $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$ são quatro ordens de grandeza mais elevadas que as constantes do par $[\text{Co}(\text{ox})_2(\text{en})]^{-/2-}$, pois a energia de reorganização das ligações químicas do par $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+/2+}$ é menor devido à maior simetria dos compostos D_3 em relação aos compostos C_1 .

5. Conclusões

Foi possível, através da preparação de quatro compostos de Co(III), $K_3[Co(ox)_3] \cdot 3,5 H_2O$, $Na[Co(ox)_2(en)] \cdot H_2O$, $[Co(ox)(en)_2]Cl \cdot H_2O$ e $[Co(en)_3]Cl_3 \cdot H_2O$, verificar a correlação entre a estrutura dos complexos e suas propriedades eletrônicas, relacionadas à separação dos orbitais d dos centros metálicos de Co(III), explicadas pelas teorias do campo cristalino e ligante. Propriedades estruturais também foram confirmadas a partir da análise dos espectros vibracionais dos compostos.

A partir da realização de testes cinéticos, foi possível derivar uma lei de velocidade para a reação, e verificar que tanto mecanismos de esfera externa quanto de esfera interna atuam durante o processo de transferência eletrônica, levando a diferentes produtos. A magnitude das constantes cinéticas para ambos mecanismos são diferentes, resultado de condições de simetria propostas pela teoria de Marcus, necessárias para ocorrência da transferência.

A partir do cálculo teórico da constante de esfera externa pela teoria de Marcus, foi possível confirmar que este mecanismo atua majoritariamente no sistema em estudo, provando o poder desta teoria e sua aplicabilidade prática.

6. Referências

- [1] SOUZA, S.S., PATROCINIO, A.O.T. A química de coordenação e a produção de combustíveis solares. *Química Nova*, v. 37, n. 5, p. 886-895, 2014.
- [2] SONG, W.J., CHEN, Z.F., BRENNAMAN, M.K., CONCEPCION, J.J., PATROCINIO, A.O.T., IHA, N.Y.M., MEYER, T.J. Making solar fuels by artificial photosynthesis. *Pure Appl. Chem.*, v. 83, n. 4, p. 749-768, 2011.
- [3] GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiol., C*, v. 4, n. 2, p. 145-153, 2003.
- [4] GRÄTZEL, M. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorg. Chem.*, v. 44, n. 20, p. 6841-6851, 2005.
- [5] CARVALHO, F., LIANDRA-SALVADOR, E., BETTANIN, F., SOUZA, J.S., HOMEM-DE-MELLO, P., POLO, A.S. Synthesis, characterization and photoelectrochemical performance of a tris-heteroleptic ruthenium(II) complex having 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline. *Inorg. Chim. Acta*, v. 414, n. 0, p. 145-152, 2014.
- [6] WONG, K.M.C., CHAN, M.M.Y., YAM, V.W.W. Supramolecular assembly of metal-ligand chromophores for sensing and phosphorescent OLED applications. *Adv. Mater.*, v. 26, n. 31, p. 5558-5568, Aug 2014.
- [7] FANTACCI, S., DE ANGELIS, F. A computational approach to the electronic and optical properties of Ru(II) and Ir(III) polypyridyl complexes: Applications to DSC, OLED and NLO. *Coord. Chem. Rev.*, v. 255, n. 21-22, p. 2704-2726, Nov 2011.

- [8] ZENG, J., SU, F., HAN, Y.-F., TIAN, Z., POH, C.K., LIU, Z., LIN, J., LEE, J.Y., ZHAO, X.S. Pt nanoparticles supported on sandwiched Ru/carbon nanocomposite as a bimetallic catalyst for methanol electrooxidation. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 40, p. 15908-15914, 2008.
- [9] PRIER, C.K., RANKIC, D.A., MACMILLAN, D.W.C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis. *Chem. Rev.*, v. 113, n. 7, p. 5322-5363, Jul 2013.
- [10] GUTLICH, P., GARCIA, Y., WOIKE, T. Photoswitchable coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.*, v. 219, p. 839-879, Sep-Oct 2001.
- [11] ROBIN, A.Y., FROMM, K.M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coord. Chem. Rev.*, v. 250, n. 15-16, p. 2127-2157, Aug 2006.
- [12] JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. *Dalton Trans.*, n. 14, p. 2781-2804, 2003.
- [13] ZHANG, S.J., HOSAKA, M., YOSHIHARA, T., NEGISHI, K., IIDA, Y., TOBITA, S., TAKEUCHI, T. Phosphorescent light-emitting iridium complexes serve as a hypoxia-sensing probe for tumor imaging in living animals. *Cancer Res.*, v. 70, n. 11, p. 4490-4498, Jun 2010.
- [14] WU, Y.Q., JING, H., DONG, Z.S., ZHAO, Q., WU, H.Z., LI, F.Y. Ratiometric phosphorescence imaging of Hg(II) in living cells based on a neutral iridium(III) complex. *Inorg. Chem.*, v. 50, n. 16, p. 7412-7420, Aug 2011.
- [15] SANNA, D., SERRA, M., MICERA, G., GARRIBBA, E. Uptake of potential anti-diabetic (VO)-O-IV compounds of picolinate ligands by red blood cells. *Inorg. Chim. Acta*, v. 420, p. 75-84, Aug 2014.
- [16] LI, L., WONG, Y.-S., CHEN, T., FAN, C., ZHENG, W. Ruthenium complexes containing bis-benzimidazole derivatives as a new class of apoptosis inducers. *Dalton Trans.*, v. 41, n. 4, p. 1138-1141, 2012.
- [17] ROCHA, R.C., TOMA, H.E. Electron transfer in inorganic mixed-valence systems. *Quimica Nova*, v. 25, n. 4, p. 624-638, Jul-Aug 2002.
- [18] LIKHTENSHEIN, G. Electron transfer theories. In: (Ed.). *Solar energy conversion: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 2012. p.1-44.
- [19] MARCUS, R.A. Electron transfer reactions in chemistry: Theory and experiment (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 32, n. 8, p. 1111-1121, 1993.
- [20] MARUSAK, R.A., DOAN, K., CUMMINGS, S.D. Electron transfer reactions—Structure, properties and reactivity of tris(bidentate chelate)cobalt(II/III) complexes. In: (Ed.). *Integrated Approach to Coordination Chemistry: John Wiley & Sons, Inc.*, 2006. p.111-139.
- [21] BARBARA, P.F., MEYER, T.J., RATNER, M.A. Contemporary issues in electron transfer research. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 31, p. 13148-13168, Aug 1996.
- [22] TAUBE, H., MYERS, H. Evidence for a bridged activated complex for electron transfer reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 76, n. 8, p. 2103-2111, 1954.
- [23] TAUBE, H., MYERS, H., RICH, R.L. Observations on the mechanism of electron transfer in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 75, n. 16, p. 4118-4119, 1953.
- [24] DOUGLAS, B.E., MCDANIEL, D.H., ALEXANDER, J.J. *Concepts and models of inorganic chemistry*. Wiley, 1994.
- [25] HUHEEY, J.E. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Harper & Row, 1983.
- [26] HOUSECROFT, C.E., SHARPE, A.G. *Inorganic chemistry*. Pearson Prentice Hall, 2005.
- [27] MARCUS, R.A. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, v. 24, n. 5, p. 966-978, 1956.

- [28] MARCUS, R.A. n the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. II. Applications to data on the rates of isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 26, n. 4, p. 867-871, 1957.
- [29] MARCUS, R.A. n the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. III. Applications to data on the rates of organic redox reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 26, n. 4, p. 872-877, 1957.
- [30] MARCUS, R.A. On the theory of electron-transfer reactions. VI. Unified treatment for homogeneous and electrode reactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 43, n. 2, p. 679-701, 1965.
- [31] LEWIS, N.A. Potential energy diagrams: A conceptual tool in the study of electron transfer reactions. *Journal of Chemical Education*, v. 57, n. 7, p. 478, 1980/07/01 1980.
- [32] TAUBE, H. Electron transfer between metal complexes — A retrospective view (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, v. 23, n. 5, p. 329-339, 1984.
- [33] WARREN, R.M.L., TATEHATA, A., LAPPIN, A.G. Effects of hydrogen bonding in electron-transfer reactions of tris(ethylenediamine)cobalt(2+). *Inorg. Chem.*, v. 32, n. 7, p. 1191-1196, 1993/03/01 1993.
- [34] TATEHATA, A., OOTA, H., FUKAGAWA, T., WARREN, R.M.L., LAPPIN, A.G. Solvent effects in the reductions of Co(en)(ox)_2^- and $\text{Co(gly)(ox)}_2^{2-}$ by Co(en)_3^{2+} . *Inorg. Chem.*, v. 32, n. 11, p. 2433-2436, May 1993.
- [35] MARUSAK, R.A., OSVATH, P., KEMPER, M., LAPPIN, A.G. Stereoselectivity in the reduction of Co(ox)_3^{3-} by Co(en)_3^{2+} and its derivatives. *Inorg. Chem.*, v. 28, n. 8, p. 1542-1548, Apr 1989.
- [36] BAILAR, J.C., JONES, E.M., BOOTH, H.S., GRENNERT, M. Trioxalato salts (trioxalatoaluminate, -ferriate, -chromiate, and -cobaltiate). In: (Ed.). *Inorganic Syntheses: John Wiley & Sons, Inc.*, 2007. p.35-38.
- [37] DWYER, F.P., REID, I.K., GARVAN, F.L. Oxalato- and malonato-ethylenediaminecobalt(III) complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 83, n. 6, p. 1285-1287, 1961/03/01 1961.
- [38] JORDAN, W.T., FROEBE, L.R., HAINES, R.A., LEAH, T.D. The resolution of bis(ethylenediamine)-oxalatocobalt(II) ion and its use as a cationic resolving agent. In: (Ed.). *Inorganic Syntheses: John Wiley & Sons, Inc.*, 2007. p.96-102.
- [39] WORK, J.B. Tris-(ethylenediamine)cobalt(III)chloride. *Inorganic Syntheses*, v. 2, p. 221-222, 1946.
- [40] PORTER, G.B. Introduction to inorganic photochemistry: Principles and methods. *Journal of Chemical Education*, v. 60, n. 10, p. 785, 1983/10/01 1983.
- [41] COTTON, F.A. *Advanced inorganic chemistry*. Wiley, 1999.
- [42] TANABE, Y., SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 9, n. 5, p. 766-779, 1954/09/15 1954.
- [43] TANABE, Y., SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions, III The calculation of the crystalline field strength. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 11, n. 8, p. 864-877, 1956/08/15 1956.
- [44] TANABE, Y., SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions. I. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 9, n. 5, p. 753-766, 1954/09/15 1954.
- [45] MEAD, A. Absorption spectra, in aqueous solution, of co-ordination compounds of chromium and cobalt. *Transactions of the Faraday Society*, v. 30, n. 0, p. 1052-1058, 1934.
- [46] LEVER, A.B.P. *Inorganic electronic spectroscopy*. Elsevier, 1984.