
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ESTUDOS SOBRE A EXISTÊNCIA DE ONDA POLAROGRÁFICA
CATALÍTICA NO SISTEMA ENVOLVENDO COMPLEXO
DE COBALTO MONOVALENTE E BIPYRIDINA EM
MEIO AQUOSO E NÃO AQUOSO**

DENISE ALVES FUNGARO

Prof. Dr. Roberto Tokoro
Orientador

SÃO PAULO
1993

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

***ESTUDOS SOBRE A EXISTÊNCIA DE ONDA
POLAROGRÁFICA CATALÍTICA NO
SISTEMA ENVOLVENDO COMPLEXO DE
COBALTO MONOVALENTE E BIPYRIDINA EM
MEIO AQUOSO E NÃO AQUOSO***



Denise Alves Fungaro

*Prof. Dr. Roberto Tokoro
Orientador*

**São Paulo
1993**

I N D I C E

RESUMO	
ABSTRACT	
GLOSSARIO	
I. INTRODUÇÃO	1
I.1. ASPECTOS GERAIS DA POLAROGRAFIA	2
I.2. REAÇÕES QUÍMICAS ACOPLADAS AO PROCESSO DE ELETRODO	5
I.2.1. Ondas Catalíticas Polarográficas	5
I.3. POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL E REVERSO	12
I.4. AVANÇOS DA VOLTAMETRIA	16
I.5. OBJETIVOS DO TRABALHO	18
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE OS COMPLEXOS DE COBALTO E 2,2'-BIPYRIDINA	21
II.1. COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM BIPYRIDINA	22
II.2. COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO COMPLEXO DE COBALTO E BIPYRIDINA	24
II.3. COMPORTAMENTO CATALÍTICO DO COMPLEXO DE COBALTO E BIPYRIDINA	36
II.4. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO COMPLEXO DE COBALTO E BIPYRIDINA	49
II.5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A 2,2'-BIPYRIDINA	61
II.6. COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DA 2,2'-BIPYRIDINA	65
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
III.1. ESTUDOS POLAROGRÁFICOS SOBRE O COMPLEXO $[\text{Co(II)(BIPY)}_3]^{2+}$	70
III.1.1. Caracterização do Processo de Eletrodo de Solução Aquosa de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$	70
III.1.2. Algumas Observações do Processo de Adsorção	78
III.2. ESTUDOS COULOMÉTRICOS A POTENCIAL CONTROLADO DE SOLUÇÃO AQUOSA DE $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$	83
III.3. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO CATALÍTICO POLAROGRÁFICO NO SISTEMA $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}/\text{H}^+$	94

III.3.1.	Avaliação da Constante de Velocidade Correspondente à Etapa Química	100
III.4.	ESTUDOS POLAROGRÁFICOS E ESPECTROFOTOMÉTRICOS SOBRE O COMPLEXO $[\text{Co}(\text{BIPY})_3]^{2+}$ NA PRESENÇA DE BOROHIDRETO	103
III.4.1.	Escolha das Condições Experimentais Químicas Adequadas	104
III.4.2.	Polarografia do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na Presença de Borohidreto	106
III.4.3.	Caracterização do Processo de Eletrodo do Sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$	116
III.4.4.	Polarografia do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na Presença de Borohidreto em Meio Aprótico	132
III.4.5.	Estudos Espectrofotométricos	133
III.5.	ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DO $[\text{Co}(\text{BIPY})_3]^{2+}$ NA PRESENÇA DE HALETOS DE ALQUILA	143
III.5.1.	Estudos Polarográficos na Ausência de Borohidreto	144
III.5.2.	Estudo Polarográfico na Presença de Borohidreto	150
III.6.	CONCLUSÕES FINAIS	160
IV.	PERSPECTIVAS FUTURAS	163
V.	PARTE EXPERIMENTAL	166
V.1.	SOLUÇÕES E REAGENTES	167
V.2.	APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS	169
V.2.1.	Polarografia	169
V.2.2.	Coulometria	170
V.2.3.	Curvas Corrente vs. Tempo	171
V.2.4.	Espectrofotometria	171
V.2.5.	Espectroeletrólise	172
V.2.6.	Preparação do Complexo	172
V.2.7.	Mercúrio	172
V.2.8.	Argônio	173
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174

GLOSSARIO DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

bipy	2,2'-bipiridina
BTEA	brometo de tetra-etil-amônio
C	concentração ou coulombs
DMF	N,N'-dimetilformamida
E.C.S.	eletrodo de calomelano saturado
E_{ref}	eletrodo de referência
E.G.Hg	eletrodo gotejante de mercúrio
E	potencial
E°	potencial de eletrodo padrão
E_i	potencial inicial
E_{lim}	potencial no limite da onda
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda
$E_{1/4}$	potencial de um quarto de onda
$E_{3/4}$	potencial de três quartos de onda
E_p	potencial de pico
ITBA	iodeto de tetra-butil-amônio
i	corrente
mM	milimolar
mm	milímetro
nm	nanômetro
nA	nanoampère
PPN	polarografia de pulso normal
PPR	polarografia de pulso reverso
PTBA	perclorato de tetra-butil-amônio

PTEA	perclorato de tetra-etil-amônio
Q	quantidade de eletricidade
Q _T	quantidade de eletricidade total
s	segundo
sol.	solução
t.g.	tempo de gotejamento
t (ou t _m)	tempo de amostragem na técnica PPN/PPR
vs.	versus
V	volt
μA	microampère
λ	comprimento de onda

R E S U M O

A onda catódica referente ao processo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ apresenta caráter catalítico na presença de próton. O aspecto catalítico foi caracterizado por estudos polarográficos DC Tást e Pulso Normal e por Coulometria a Potencial Controlado. Os dados experimentais permitiram encontrar o valor de $2,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a constante de velocidade da reação homogênea $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$ em meio de NaCl/HCl.

Estudos polarográficos indicaram o processo catalítico catódico envolvendo o sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ em meio aprótico (dimetilformamida). Os valores das constantes de velocidade da reação $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+ + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{HCl}_2\text{C}^{\cdot}$ encontrados foram $4,55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $44,4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a solução na ausência e presença de borohidreto de sódio, respectivamente.

A redução eletroquímica do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de borohidreto de sódio em meio de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) mostrou a formação de intermediários hidreto complexos em equilíbrio na solução. Um mecanismo envolvendo etapas químicas e eletroquímicas foi proposto e verificou-se a existência de onda anódica catalítica. A espécie reduzida quimicamente com borohidreto a partir do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ é diferente da espécie reduzida eletroquimicamente no E.G.Hg.

A B S T R A C T

The cathodic wave in the process $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ shows catalytic character in the presence of proton. The catalytic criteria were performed by polarography studies DC Tast, normal pulse and by controlled-potential coulometry. The value of $2,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ was found for the homogeneous rate constant of reaction $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{OH}^- + 1/2 \text{H}_2$ in NaCl/HCl media.

The system $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ in aprotic media (dimethylformamide) showed also catalytic behavior. The value of rate constant for the reaction $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+ + \text{CHCl}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + \text{Cl}^- + \text{HCl}_2$ found is $4,55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in absence of NaBH_4 and $4,43 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ in the presence of NaBH_4 .

The reduction of $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ was performed electrochemically. The intensely blue complex obtained by these two procedure showed different behavior. The reduced form by NaBH_4 has catalytic anodic behavior.

Dedico este trabalho com
muito amor aos meus pais,
ANGELO E VIOLANTE, pelo
apoio incondicional a mim
oferecido em todos os
momentos de minha vida.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Mestre Prof. Roberto Tokoro, o meu reconhecimento pelo valioso convívio social e profissional de tantos anos, os quais tive a hora de contar também no trabalho de Mestrado. Reitero e reforço os meus sentimentos sobre a importância do trabalho deste orientador para minha formação em todos os sentidos. Chamo a atenção, especialmente, à amizade e ao interesse do Prof. Tokoro em momentos difíceis que tornaram o término deste trabalho possível.

Aos meus amigos com quem dividi o laboratório e o "chefe", agradeço pelo relacionamento sempre construtivo de tantos anos: Solange, Claudia, Simone, Yoshie, Paulo, Silvio e Mauro.

Agradeço a Dora pelo capricho na digitação do trabalho e pela paciência nas "quase infinitas" correções. A confiança e a amizade, acima de tudo, contribuíram muito na confecção deste trabalho.

Agradeço à D. Eliana o capricho na confecção das figuras.

À FAPESP agradeço o suporte financeiro deste trabalho.

Aos professores do Instituto de Química da USP que ajudaram com valiosas sugestões e acesso à laboratórios e reagentes.

Aos meus amigos da Analítica, especialmente os da sala 271, agradeço o convívio agradável e o companheirismo. Lamento que os afazeres diários não permitiram uma maior aproximação com todas as pessoas.

À amizade especial de Adalgiza e Silvia.

Agradeço a todos os seres que contribuíram de forma direta ou indireta durante o período deste trabalho com muita LUZ para que eu pudesse prosseguir o meu projeto.

I. INTRODUÇÃO

I.1. ASPECTOS GERAIS DA POLAROGRAFIA

O método polarográfico consiste em uma eletrólise sobre um microeletrodo (eletrodo gotejante de mercúrio) acoplado a outro eletrodo de referência, aos quais se aplica uma tensão crescente ao mesmo tempo que é medida a corrente circulante entre eles. A obtenção e interpretação das curvas tensão-corrente (ou polarogramas) constitui a base do método, podendo ser visto como um caso particular da voltametria a potencial controlado. A técnica foi inventada por Heyrovsky em 1922, o qual introduziu o termo "polarografia" conforme descreve detalhadamente o artigo de Koryta⁽¹⁾.

Os fundamentos teóricos da técnica polarográfica, bem como, os aspectos analíticos podem ser encontrados em um grande número de livros texto como, por exemplo, nas referências (2) a (6).

As técnicas voltamétricas têm aplicações extremamente variadas. Com o propósito de discussão, pode-se dividir as aplicações em três grupos:

1. Aplicações do potencial de meia-onda relacionado: com quantidades termodinâmicas; na determinação de parâmetros cinéticos; na determinação de constantes de estabilidade, etc.
2. Aplicações analíticas: determinação qualitativa e

quantitativa de substâncias inorgânicas e orgânicas em meio aquoso e não aquoso. É a aplicação mais importante historicamente e tem sido a motivação para o desenvolvimento das técnicas voltamétricas.

3. Estudos mecanísticos: dados eletroquímicos são usados para deduzir o mecanismo de processo de eletrodo ou as reações, as quais ocorrem juntamente com a oxidação ou a redução do despolarizador.

O estudo da formação dos compostos de coordenação, utilizando-se o método polarográfico, pode ser destacado como um dos exemplos de sua aplicação. Estes compostos usualmente contém metais, os quais podem sofrer óxido-redução no eletrodo. O fenômeno de óxido-redução, entretanto, pode não se limitar ao átomo central ocorrendo também com os ligantes.

O comportamento polarográfico dos complexos é determinado em parte pela estabilidade cinética dos mesmos. Para complexos inertes, a transferência de elétrons é freqüentemente seguida por etapas químicas rápidas. Para a maioria dos complexos lábeis, é necessário considerar os equilíbrios entre as várias espécies diferentes antes da transferência de elétrons, onde somente as espécies mais facilmente reduzíveis participarão desta etapa.

Os dados polarográficos poderão fornecer as

constantes de estabilidade e o número de ligantes de complexos lábeis por meio de cálculos como o método de DeFord e Hume⁽⁷⁾. O conhecimento do mecanismo de processo de eletrodo juntamente com dados termodinâmicos, os quais descreverão o processo de óxido-redução de um dado composto de coordenação representam a base para obter-se informação a respeito da estrutura ou mudanças estruturais do complexo estudado.

Os trabalhos de Vl ek⁽⁸⁾, Mašek⁽⁹⁾ e Crow⁽¹⁰⁾ apresentam uma abordagem detalhada do comportamento polarográfico dos compostos de coordenação.

Um dos mais importantes pré-requisitos para a utilização de métodos polarográficos é a habilidade para classificar os processos de eletrodo como reversíveis ou não e definir o que significa reversível em relação a uma técnica particular. Métodos polarográficos diferentes envolvem diferentes tempos de medição e, conseqüentemente, diferentes respostas nos processos de eletrodo. Assim sendo, é possível encontrar na literatura os critérios de caracterização específicos para cada técnica polarográfica⁽¹¹⁾.

I.2. REAÇÕES QUÍMICAS ACOPLADAS AO PROCESSO DE ELETRODO

As reações de eletrodo podem ser consideradas reações químicas heterogêneas que acontecem na interface de um metal e um eletrólito acompanhada pela transferência de elétrons através desta interface. Em alguns processos de eletrodo a intensidade de corrente é afetada pela cinética de reações químicas acopladas.

As reações químicas acopladas podem ocorrer antes, após ou paralelamente ao processo eletródico. Os diferentes tipos de mecanismos observados são convenientemente classificados pelo uso de letras, as quais significam a seqüência das etapas: E significa uma etapa de transferência de carga heterogênea e C significa uma etapa química homogênea⁽¹²⁾. A classificação e as características dos diversos tipos de mecanismos cinéticos podem ser encontrados em vários trabalhos^(11,13-15) bem como a utilização de métodos eletroquímicos no estudo das reações químicas homogêneas acopladas ao processo de transferência de carga⁽¹⁶⁻¹⁹⁾. O mecanismo catalítico é um exemplo de reação química a posteriori e paralela ao processo eletródico.

I.2.1. Ondas Catalíticas Polarográficas

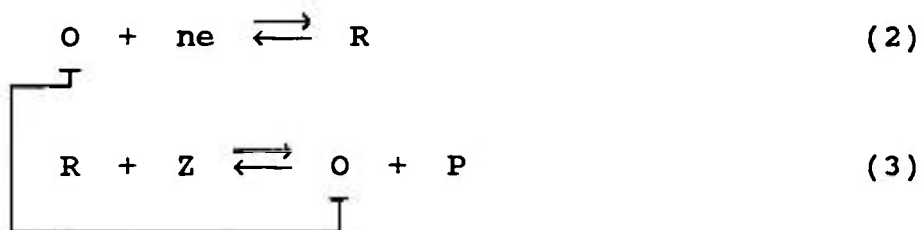
As correntes limitadas cineticamente foram

primeiro observadas em processos catalíticos. Nos processos catalíticos, o produto da reação eletródica reage quimicamente com as espécies em solução regenerando o despolarizador original. Se este processo ocorre suficientemente rápido, a altura da corrente limite será maior do que o valor esperado para a redução do despolarizador controlada por difusão. O aumento observado é uma função da constante de velocidade da etapa química homogênea. O mecanismo geral para processo catalítico é:



Segundo Mark e Rehnitz⁽²⁰⁾, as ondas catalíticas podem apresentar os seguintes mecanismos:

a) Mecanismo Redox

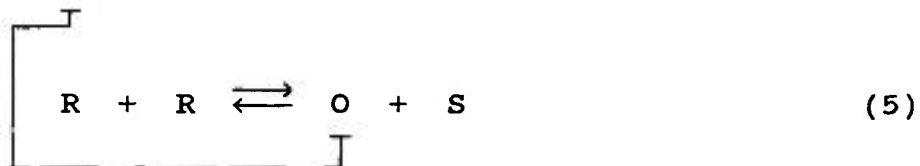


Envolve a redução eletroquímica (ou oxidação) da espécie O na superfície do eletrodo seguida pela rápida re-oxidação (ou re-redução) do produto R, pela espécie Z presente em solução. A

espécie Z não deve sofrer reação eletroquímica no mesmo potencial da espécie O.

Os primeiros casos de corrente catalítica observados em polarografia, por Wiesner⁽²¹⁾ e Brdicka e Wiesner⁽²²⁾, constituíam-se do mecanismo redox. Este mecanismo é o tipo mais comumente encontrado nos estudos polarográficos.

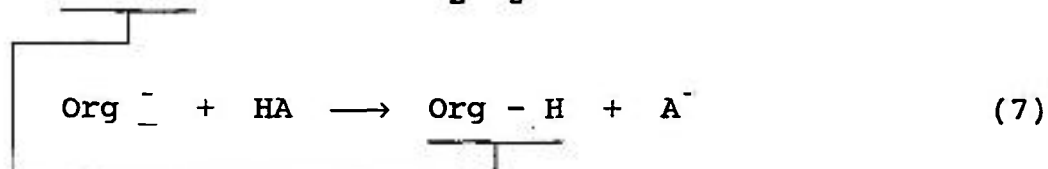
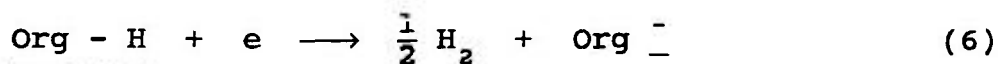
b) Mecanismo de Desproporcionamento



O produto da redução eletroquímica, R, se desproporciona regenerando a espécie inicial O. O produto S não é eletroativo no potencial de redução da espécie O.

A redução eletroquímica do U(VI) em meio ácido⁽²³⁾ pode ser citada como um exemplo.

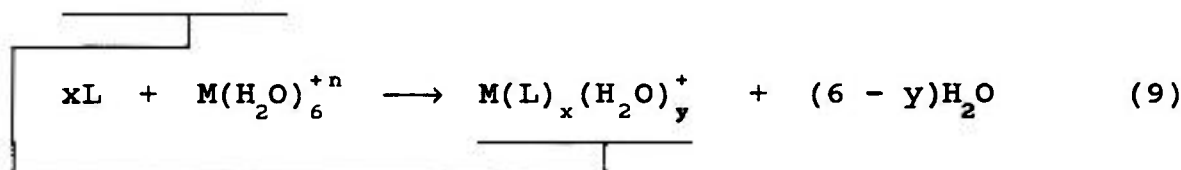
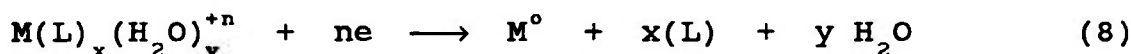
c) Mecanismo de Descarga de Íon Hidrogênio



Algumas classes de substâncias orgânicas, contendo grupos funcionais capazes de serem protonados, deslocam o potencial de redução de cátions hidrogênio para valores mais positivos. Ocorre também a regeneração da espécie inicial por causa da reação química entre o produto da redução eletroquímica com doadores de próton presentes em solução. A idéia da regeneração foi desenvolvida no trabalho de Brdicka⁽²⁴⁾ com soluções de proteína contendo sais de cobalto.

A diminuição da sobretensão do hidrogênio originando ondas catalíticas foi observada também com metais do grupo da platina^(25,26).

d) Mecanismo com Formação de Complexos



A redução polarográfica de alguns íons metálicos (M) pode ser catalisada por ligantes (L) resultando em pré-onda devido à formação de complexo. A reação cíclica do ligante dá origem à corrente catalítica, a qual pode ser utilizada como um meio sensível e seletivo para a determinação de ligantes.

Um caso típico foi mostrado por Mark e Reilley⁽²⁷⁾ na redução polarográfica de solução aquosa de Ni(II) na

presença de piridina.

Houve prosseguimento dos estudos sobre as ondas catalíticas polarográficas após os primeiros trabalhos da década de 30 conforme indica o grande número de exemplos encontrados para cada um dos mecanismos anteriormente citados, bem como apresentam-se outros mecanismos catalíticos^(2,4,20,28-30).

A caracterização dos processos catalíticos pode ser efetuada utilizando-se diversos critérios, os quais dependem do método polarográfico empregado. Em polarografia DC, há os trabalhos de Vl ek⁽⁸⁾ e Ramaswamy et al.⁽³¹⁾.

As ondas catalíticas polarográficas podem apresentar o formato normal, de pico ou de corcova. A análise dos fatores, os quais influenciam a forma da onda catalítica foi discutida por Milyavskii⁽³²⁾.

Milyavskii^(33,34) propôs também um esquema alternativo para o mecanismo catalítico redox fundamentado na formação de um complexo intermediário entre o substrato e a espécie gerada no eletrodo. No complexo, o substrato é reduzido com menos sobretensão em razão de uma ativação do catalisador que o tornaria mais reativo. A etapa determinante do processo catalítico segue o mecanismo de substituição nucleofílica.

Posteriormente, a proposta foi criticada por causa da falta de evidências para a redução eletroquímica do substrato no complexo. Também não haveria uma significativa variação na reatividade do substrato, pois o complexo formado seria provavelmente fraco⁽³⁵⁾.

A intensidade da corrente catalítica é

determinada pela constante de velocidade da reação química, ou seja, é função da reatividade da forma reduzida para com o substrato. Não foi observada correlação entre os potenciais padrão do eletrodo e a cinética da reação química.

O primeiro tratamento matemático sobre as correntes catalíticas polarográficas constituiu-se de um método aproximado proposto por Brdicka e Wiesner⁽³⁶⁾. Vários autores, posteriormente, formularam equações descrevendo melhor os fenômenos experimentais⁽³⁷⁻³⁹⁾. Uma solução rigorosa, a qual levava em consideração o crescimento da gota de mercúrio, foi apresentada por Koutecky⁽⁴⁰⁾. Henke e Hans⁽⁴¹⁾ por meio da transformação de Laplace obtiveram resultados praticamente idênticos àqueles de Koutecky. Após estes estudos iniciais, inúmeros trabalhos matemáticos sobre as ondas cinéticas surgiram na literatura⁽⁴²⁻⁵⁰⁾.

Uma importante aplicação analítica das ondas catalíticas polarográficas é aquela que permite a detecção e determinação de concentrações extremamente baixas da substância eletroativa. O limite de detecção pode chegar a 10^{-8} ou 10^{-9} M nos casos favoráveis⁽⁵¹⁾. Nesta faixa de detecção, as ondas catalíticas de hidrogênio podem ser utilizadas no estudo de compostos de interesse biológico, os quais geralmente contém enxofre e nitrogênio na forma de amino grupos^(28,52).

A combinação de processo catalítico com a pré-concentração adsorptiva seguida por medição cronocoulométrica da carga foi utilizada para a determinação de U(VI) em níveis de ppt na presença de nitrato⁽⁵³⁾.

Zaitsev⁽³⁵⁾ apresentou uma revisão das aplicações

das correntes catalíticas no desenvolvimento de métodos altamente sensíveis.

A maioria das determinações catalíticas descritas na literatura são altamente sensíveis e reprodutíveis, mas não são seletivas. A não especificidade do mecanismo catalítico foi demonstrado no estudo da onda catalítica do tungstênio na presença de H_2O_2 ⁽⁵⁴⁾. Entretanto, a seletividade pode ser melhorada por modificações: no pH, na temperatura, na concentração de reagentes, etc⁽⁵⁵⁾.

O estudo das ondas polarográficas catalíticas pode ser encontrado na área de Química Analítica do Instituto de Química da USP nos trabalhos de Neves⁽⁵⁶⁾, Tokoro⁽⁵⁷⁾, Macedo⁽⁵⁸⁾ e Bertotti⁽⁵⁹⁾.

I.3. POLAROGRAFIA DE PULSO NORMAL E REVERSO

O desenvolvimento de técnicas polarográficas ocorreu devido aos esforços para melhorar a sensibilidade e os limites de detecção alcançados pelos métodos polarográficos clássicos.

A polarografia DC TAST ou polarografia de corrente amostrada^(11,14) mede a corrente que flui na cela no fim da vida da gota de mercúrio. Há uma otimização da relação entre corrente faradaica e corrente capacitiva e, conseqüentemente, um aumento da sensibilidade do método em relação à polarografia DC. Nos polarogramas TAST não são observadas as oscilações bruscas devido à caída das gotas de mercúrio, mesmo quando não é usado amortecimento. O aumento da sensibilidade, no entanto, é prejudicado, pois o registro da corrente é feito somente no final da vida da gota e a corrente faradaica que flui antes do período de amostragem fica sem utilidade.

Outros métodos polarográficos foram desenvolvidos mostrando-se superiores por melhorar a razão corrente faradaica - corrente capacitiva. As técnicas de pulso são um excelente exemplo disto.

A polarografia de pulso é uma técnica voltamétrica originariamente introduzida por Barker^(60,61) como uma extensão de seu trabalho em polarografia de onda quadrada.

A principal idéia acerca da técnica de pulso leva

em consideração que a corrente capacitiva, a qual flui em um eletrodo em resposta ao pulso de potencial, decai rapidamente enquanto a corrente faradaica decai com velocidade mais lenta. A corrente pode ser medida após um tempo da aplicação do pulso, tempo este suficiente para que a corrente capacitiva seja negligenciável, mas a corrente faradaica é ainda apreciável. Os pulsos de potencial são aplicados no fim da vida da gota, onde a área do eletrodo é praticamente constante. Todos estes pontos foram discutidos em detalhes por Barker e Gardner⁽⁶²⁾, Christie e Osteryoung⁽⁶³⁾ e livros texto^(11,14,64).

Na polarografia de pulso normal, pulsos de potencial de amplitude gradualmente crescente são aplicados ao eletrodo, começando de um potencial inicial onde não flui corrente faradaica. Os pulsos de potencial tem duração de 40 a 60 milisegundos, mas o potencial sempre retorna ao valor inicial. A corrente é medida em um tempo fixo, usualmente no fim da aplicação do pulso e representa basicamente a corrente faradaica proporcional à concentração do despolarizador. A onda polarográfica tem a forma "normal" sigmóide semelhante àquela obtida nos métodos polarográficos DC e DC TAST, originando-se daí o nome da técnica.

A corrente instantânea da onda polarográfica de pulso normal é dada pela equação de Cottrell⁽⁶⁵⁾:

$$i_{(t)} = n.F.A.C \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad (10)$$

onde i é a corrente (μA), n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é o Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão do despolarizador ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), C é a concentração do despolarizador na solução (mM) e t_m é o tempo (s). O tempo, t_m , pode ser melhor definido como a soma do tempo de espera, o qual vai do início da aplicação do pulso até o início da medição da corrente, com a metade do tempo de amostragem média da corrente.

Uma das principais aplicações da polarografia de pulso, a qual auxilia a caracterização dos processos de eletrodo é a polarografia de pulso com varredura reversa⁽⁶⁶⁾, também comumente conhecida como polarografia de pulso reverso⁽⁶⁷⁾.

Na polarografia de pulso reverso, o potencial inicial é fixado no patamar do processo de redução (ou oxidação). Durante o tempo de espera entre os pulso, o produto da reação do eletrodo acumula-se perto do mesmo. A aplicação de pulsos de potencial com varredura anódica (ou catódica) determina o comportamento eletroquímico deste produto.

Oldham e Parry⁽⁶⁶⁾ demonstraram que a relação entre a altura da corrente catódica e a altura da corrente anódica é cerca de 1:1 para processos difusionais (para substâncias solúveis em Hg) e 7:1 para processos totalmente reversíveis. Para processos reversíveis, os potenciais de meia-onda do polarograma de pulso normal e do polarograma de pulso reverso são iguais, tomando-se o devido cuidado para corrigir a queda ôhmica. Outro critério de caracterização de processo de eletrodo examinado pelos autores foi o comportamento da corrente com o tempo (t_m) onde: para processos reversíveis, a corrente é diretamente proporcional à $t_m^{-1/2}$ em todos

os pontos da onda polarográfica; para processos irreversíveis, a linearidade ocorre apenas no potencial limite e uma família de curvas é obtida com os pontos ao longo da curva.

A potencialidade da polarografia de pulso normal e reverso pode ser avaliada pela grande quantidade de aplicações destas técnicas publicadas^(11,68-78). A polarografia de pulso reverso pode ser comparada à voltametria cíclica, no entanto, alguns autores^(67,69) consideram a técnica de pulso superior sob determinados aspectos.

I.4. AVANÇOS DA VOLTAMETRIA

A polarografia foi a primeira técnica analítica instrumental automatizada e capaz de realizar análises rotineiras em níveis de milimolar. Como tal, provocou um tremendo impacto na química analítica e foi bastante utilizada após 1930.

O desenvolvimento de outros métodos instrumentais com maior sensibilidade e especificidade (por exemplo: espectroscopia de absorção atômica) causou o declínio das aplicações analíticas da polarografia por volta de 1960.

O renascimento da voltametria analítica ocorreu com o aperfeiçoamento na instrumentação e o surgimento de técnicas, as quais diminuíram os limites de detecção consideravelmente devido à supressão da corrente capacitiva⁽⁷²⁾. Os métodos analíticos da polarografia clássica evoluíram com técnicas modernas apresentando melhores sensibilidade e resolução como: técnicas de pulso, voltametria cíclica, voltametria com eletrodo de mercúrio de gota estática, etc⁽¹¹⁾.

Brainina⁽⁷³⁾ apresenta uma revisão das possibilidades da polarografia e voltametria como fonte de informação em medicina, bioquímica, biologia molecular, monitoramento de águas e investigação de sólidos. Uma atenção especial foi dada ao uso de correntes catalíticas, adsorção, voltametria stripping, eletrodos sólidos e eletrodos modificados.

Bersier e Bersier⁽⁷⁴⁾ selecionaram aplicações inorgânicas e orgânicas práticas da polarografia moderna e

voltametria para resolver problemas reais em campos diversos como: alta tecnologia, sínteses orgânicas, proteção e análises ambientais. Estes experimentos foram usados para ilustrar a utilidade destas técnicas em laboratórios técnicos ou industriais no dia-a-dia.

O estado-de-arte da voltametria analítica é apresentado em recente livro texto⁽⁷⁵⁾ com vistas à teoria e instrumentação. As aplicações práticas das técnicas voltamétricas modernas em biologia, farmacêutica e química ambiental também são abordadas, bem como o desenvolvimento de eletrodos modificados, eletrodos biológicos e sensores químicos e biológicos.

I.5. OBJETIVOS DO TRABALHO

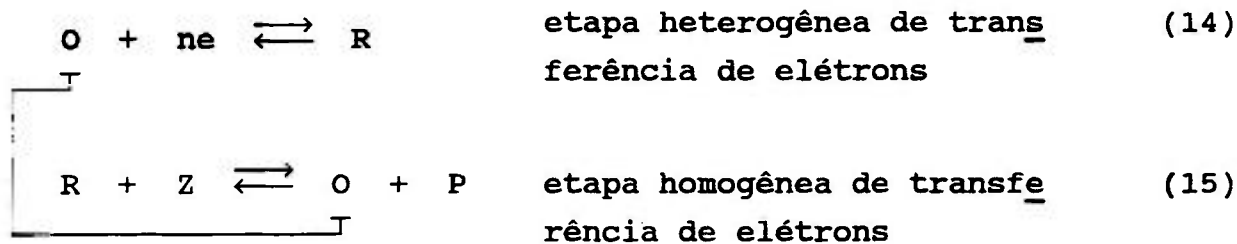
Os compostos de coordenação insaturados contendo ligantes moles e configuração eletrônica d^8 ou d^{10} coordenam e ativam pequenas moléculas produzindo reações de adição oxidativa e reações de inserção, como por exemplo: a formação de ligação metal-carbono e metal-hidrogênio⁽⁷⁶⁻⁷⁷⁾. Tais reações apresentam um papel muito importante no estudo de catálise homogênea. Em particular, o complexo de Co(I), estabilizado por vários sistemas quelatos tetradentados com nitrogênio ou nitrogênio e oxigênio como átomos doadores, comporta-se como uma poderosa espécie nucleofílica⁽⁷⁸⁻⁷⁹⁾. Como exemplo, pode-se destacar o estudo de compostos de interesse biológico como a vitamina B₁₂, a qual contém uma ligação estável Co-C em seus complexos derivados.

Os compostos de cobalto com ligantes quelantes como a 2,2'-bipiridina apresentam um comportamento similar ao dos compostos organometálicos de interesse bioquímico e são, portanto, de particular importância no campo das catálises homogêneas⁽⁸⁰⁾. Neste sentido, a técnica polarográfica pode ser utilizada para elucidar o mecanismo catalítico envolvendo o complexo de cobalto e mostrar a formação de possíveis espécies intermediárias de vida relativamente curta. Dentro deste contexto procurou-se desenvolver o trabalho no sentido de caracterizar o complexo de cobalto monovalente e bipiridina.

O complexo de cobalto monovalente e bipiridina pode ser gerado em solução a partir do complexo de Co(II) ou Co(III)

realizando-se a coulometria a potencial controlado, onde o potencial de trabalho é fixado no limite da onda catódica referente ao processo $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+} + e \longrightarrow [\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$. O complexo pode também ser preparado quimicamente pela redução do complexo $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ pela ação de redutores como o borohidreto de sódio. O presente trabalho propõe estudar o comportamento químico e eletroquímico do intermediário formalmente representado por $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ obtido pelas duas vias.

Uma propriedade marcante do complexo $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ é seu forte caráter redutor, o qual possibilita a sua re-oxidação a $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ por agente químico oxidante. Em um processo catalítico polarográfico típico representado pelo esquema:



O poderia representar o $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$, R o intermediário $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ e Z a substância química de natureza oxidante adequada, possibilitando a existência de ciclo catalítico. A caracterização deste processo catalítico e a determinação de parâmetros cinéticos por polarografia fazem parte do escopo do trabalho.

O intermediário $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ eventualmente

poderia apresentar onda anódica referente ao processo de oxidação a $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ no E.G.Hg. A presença de substâncias redutoras em solução, como por exemplo o borohidreto de sódio, poderia regenerar o complexo de cobalto monovalente constituindo um processo catalítico polarográfico de natureza anódica. A constatação de tal evento é uma das preocupações do presente trabalho. A elucidação do envolvimento do $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ como intermediário da redução de haletos de alquila por borohidreto em meio não aquoso na presença de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ é outro fim a ser atingido no trabalho.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE
OS COMPLEXOS DE COBALTO
E 2,2'-BIPIRIDINA

II.1. COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM BIPYRIDINA

Os complexos de metais de transição com 2,2'-bipiridina têm sido estudados por muitos autores porque eles são interessantes sob o ponto de vista da estabilização de estados de oxidação baixos pelo campo ligante.

É reconhecido que o tipo de molécula quelato da 2,2'-bipiridina é rival em versatilidade com a etilenodiamina, não somente pela estabilidade de seus complexos e suas cores freqüentemente intensas, mas também, pelo número de metais que pode formar quelatos. Com excessão das Terras Raras, são conhecidos numerosos exemplos de compostos de bipiridina com cada elemento da Tabela Periódica incluindo os alcalinos e alcalino-terrosos.

A primeira reação entre sais de Fe(II) e bipiridina com a formação de substâncias vermelhas fortes foi observada por Blau em 1888^(81,82). Ele isolou uma série de sais de fórmula $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]\text{X}_2$ e demonstrou que a cor residia no cátion comum.

A resolução do cátion $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em suas formas opticamente ativas foi realizada por Werner⁽⁸³⁾ em 1912.

Esses compostos ficaram esquecidos durante vinte anos, sendo este interesse revivido pela descoberta de Hammett, Walden e Chapman⁽⁸⁴⁾, onde os complexos de Fe(II) foram utilizados como valiosos indicadores redox. As pesquisas preparativas de Morgan e Burstall, Barbieri e Pfeiffer, e Jaegger⁽⁸⁵⁾ contribuíram igualmente no reavivamento do interesse sobre os compostos de

bipiridina.

Os complexos de Fe(II) com bipiridina são atualmente bastante utilizados na extração de ânions com solventes e sua posterior determinação colorimétrica. São aplicados como indicadores de óxido-redução em volumetria, perceptível pela mudança de coloração vermelha (Fe(II)) para azul (Fe(III)) ou vice-versa. Korita⁽⁸⁶⁾ usou estes complexos como trocadores iônicos em fase líquida e na elaboração de eletrodos específicos para ânions.

Os complexos metálicos de bipiridina apresentam atividade biológica. Os seguintes aspectos foram demonstrados: toxidez para ratos⁽⁸⁷⁾ e para sapos e coelhos⁽⁸⁸⁾; propriedades bactericidas e bacteriostáticas⁽⁸⁷⁾; ação em enzimas^(87,89,90) e ação em transmissão neuromuscular⁽⁹¹⁾. As observações indicaram que esta atividade biológica é devida ao cátion como um todo e não dissociado em fragmentos. Os complexos são fortemente adsorvidos em proteínas e em sítios negativos podendo bloquear pontos ativos de enzimas.

No caso do cobalto, o primeiro composto foi descrito por Blau⁽⁸²⁾ como sendo do tipo $[\text{Co(II)(bipy)}_3]X_2$.

II.2. COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO COMPLEXO DE COBALTO E BIPIRIDINA

O método eletroquímico, especialmente a técnica polarográfica, tem apresentado um papel relevante na investigação dos estados de oxidação mais baixos dos complexos metálicos coordenados com ligantes do tipo da 2,2'-bipiridina⁽⁹²⁾. Poucos trabalhos, entretanto, encontram-se reportados sobre as investigações eletroquímicas dos complexos de cobalto(I) e bipiridina, especialmente em soluções aquosas.

O comportamento polarográfico do complexo tris(bipiridina)Co(II) ou Co(III) na presença de excesso de ligante foi primeiramente estudado por Martin e Waing⁽⁹³⁾ em 1957. A redução eletroquímica do complexo envolvendo um ou dois elétrons respectivamente, resultou no tris(bipiridina)Co(I). Quando não há excesso de bipiridina, o complexo de bis(bipiridina)Co(I) é estável.

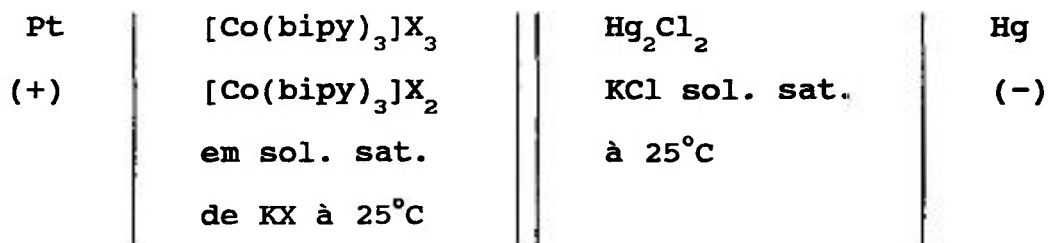
Os autores também prepararam os percloratos de bis(bipy)Co(I) e tris(bipy)Co(I) pela redução química do tris(bipy)Co(III) em solução aquosa com amálgama de sódio ou NaBH_4 . As soluções dos complexos de cobalto monovalente apresentaram as seguintes características: são azuis-escuras; são rapidamente oxidadas ao ar; são insolúveis em água, mas solúveis em nitrobenzeno; não são estáveis a menos que excesso de agente redutor esteja presente. A velocidade de descoloramento do azul e a velocidade de decréscimo do poder

reductor dessas soluções instáveis mostrou-se altamente dependente do pH.

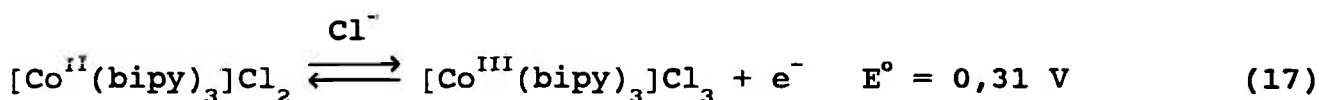
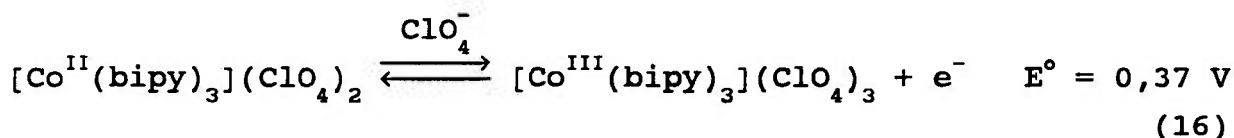
No mesmo ano Vl ek⁽⁹⁴⁾ publicou a descoberta de um novo composto de cobalto monovalente. O estudo polarográfico dos íons $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mostrou que estes são reversivelmente reduzidos no eletrodo gotejante de mercúrio para o complexo de Co(I), o qual não se decompõe em solução aquosa neutra ou etanólica. O potencial redox medido como potencial de meia-onda do par Co(I) - Co(II) no complexo com bipyridina foi de - 0,91 V (vs. E.C.S.) em solução etanólica de LiCl e - 1,24 V (vs. E.C.S.) em solução aquosa de LiCl.

O autor testou também muitos agentes químicos redutores e provou que o borohidreto de sódio era o mais adequado para a preparação química do composto $[\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_2]\text{ClO}_4$ pela redução do complexo $[\text{Co}(\text{III})(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O complexo de Co(I) mostrou-se ligeiramente solúvel em água e muito mais em etanol produzindo uma solução azul-escura altamente sensível à oxidação. O composto azul foi isolado e apresentou onda anódica de oxidação no E.G.Hg no mesmo potencial no qual o íon $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ era reduzido; a altura bem como a forma da onda correspondem ao processo de um elétron, mostrando que aquele composto continha cobalto monovalente. O produto da oxidação do íon $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^+$ na presença de excesso de bipyridina era $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. O mesmo produto foi obtido pela oxidação do composto de cobalto monovalente pelo oxigênio.

Paglia e Sironi⁽⁹⁵⁾ determinaram o potencial de oxi-redução dos complexos de cobalto e bipyridina com eletrodo de platina, conforme o seguinte esquema:

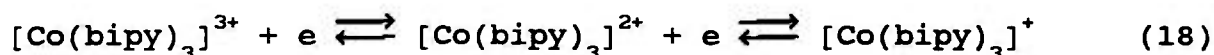


Os potenciais encontrados foram:



Martin e Waing⁽⁹⁶⁾ realizaram a polarografia dos complexos de [Co(bipy)₃](ClO₄)₃.3H₂O e [Co(bipy)₃](ClO₄)₂ em solução aquosa de KNO₃ 0,1 M na presença de excesso de bipyridina e temperatura de 17°C. O polarograma da solução do complexo de Co(III) apresentou duas ondas de igual altura, reversíveis e correspondentes aos processos de um elétron cada. Os potenciais de meia-onda eram independentes da concentração do

ligante, mostrando não haver mudança no número de coordenação durante a redução. Os dois patamares do polarograma correspondiam às seguintes reduções:



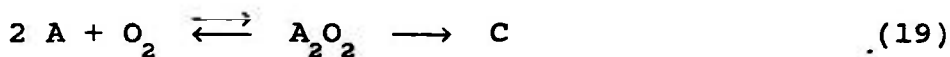
com potenciais de meia-onda iguais a $-0,14$ V (vs. E.C.S.) e $-1,32$ V (vs. E.C.S.), respectivamente. Na polarografia da solução do complexo de Co(II) observou-se somente a segunda onda.

A polarografia do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa de NaNO_3 $0,1$ M apontou três ondas e foi estudada por Vl ek⁽⁹⁷⁾. A primeira onda, $E_{1/2} = +0,09$ V (vs. E.C.S.), tinha uma corrente limite que mostrou duas pequenas ondas de adsorção em $-0,85$ V e $-1,03$ V (vs. E.C.S.). Ela correspondia à redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ à $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e não era completamente reversível. A segunda onda, $E_{1/2} = -1,16$ V (vs. E.C.S.), correspondia à redução reversível do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ formado na primeira etapa para $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$. A terceira onda, $E_{1/2} = -1,34$ V (vs. E.C.S.), foi atribuída à provável redução do cobalto monovalente a cobalto zero.

Silvestroni e Ceciarelli⁽⁹⁸⁾ investigaram a polarografia dos complexos de bipyridina com Co(III) e Co(II). O potencial de meia-onda para a redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ foi $+0,065$ V (vs. E.C.S.) para pH 6 a 8. O produto da reação, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, estava em equilíbrio com $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Acima de pH 10, uma

onda mais negativa aparecia atribuída à hidrólise do íon $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ para a forma $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ou $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{OH})_2]^+$ catalisada pelo Hg da superfície do eletrodo. O processo no eletrodo do par $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foi considerado como quase reversível e $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ comporta-se como um carregador de oxigênio no pH 7, mas é rapidamente oxidado pelo ar em meio fortemente alcalino.

A ação do oxigênio em solução aquosa de Co(II) e bipyridina foi examinada por estudos polarográficos de Cabani⁽⁹⁹⁾. Em pH neutro, o complexo de Co(II) e bipyridina reage com oxigênio molecular segundo o seguinte esquema:

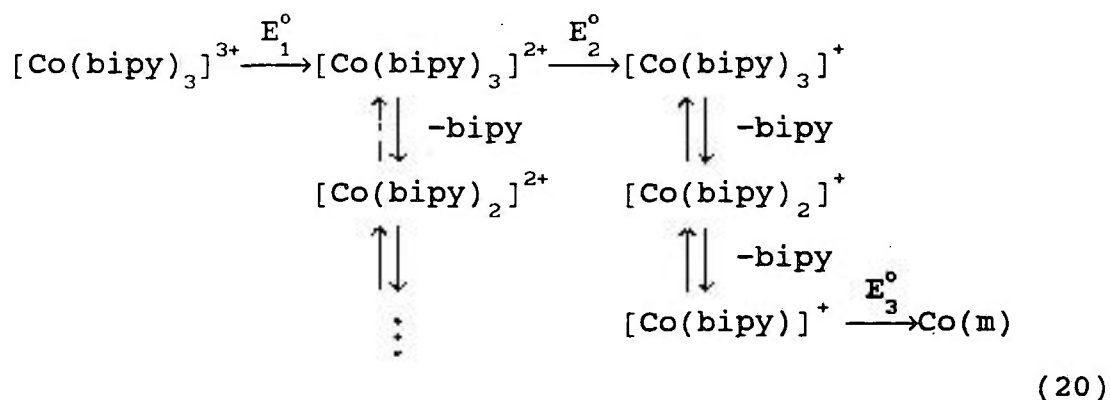


Há um primeiro processo reversível que resulta na formação do composto peróxido A_2O_2 , o qual age como um transportador de oxigênio. A faixa de pH 6,5 a 8 e uma razão ligante/metal de 2,5 são mais favoráveis para a formação do composto peróxido. À seguir, ocorre uma segunda reação irreversível produzindo o hidroxocomplexo de cobalto trivalente (C). Nos estudos polarográficos realizados entre + 0,33 e - 0,5 V (vs. E.C.S.) da solução aquosa de $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ em KNO_3 0,1 M, após um certo período de absorção de O_2 , o autor encontrou uma onda com $E_{1/2}$ entre + 0,07 e - 0,08 V e uma segunda catódica com $E_{1/2}$ em cerca de - 0,10 V. A primeira onda referia-se ao par $[\text{Co}(\text{bipy})_n]^{3+} + e \xrightleftharpoons{\quad} [\text{Co}(\text{bipy})_n]^{2+}$ e a segunda

devia-se à redução do composto peróxido. Notou-se que a parte irreversível do processo é bastante lenta e, portanto, é possível efetuar-se ciclo completo de oxigenação-desoxigenação sem aumentar consideravelmente a concentração do hidroxo complexo de Co(III). Em solução fortemente ácida, a oxidação bastante lenta da solução de Co(II) e bipyridina levou ao complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$.

Martin, McWhinnie e Waind⁽¹⁰⁰⁾ retomaram os estudos dos complexos de bipyridina de baixa valência e afirmaram que o cátion tris(bipyridina)Co(I) é formado quando os correspondentes complexos de Co(III) ou Co(II) são reduzidos homogeneamente com borohidreto. Já a redução heterogênea destes complexos com amálgama de sódio leva ao bis(bipyridina)Co(I) paramagnético.

Vl ek⁽¹⁰¹⁾ apresentou o seguinte esquema pelo qual a redução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ ocorre:



onde: \updownarrow indica rápido equilíbrio químico
 \longrightarrow indica reação química redox

Três ondas polarográficas são observadas nas soluções quando biperidina não está em excesso. A adição de biperidina causa um decréscimo e finalmente um desaparecimento da onda mais negativa e somente duas ondas de um elétron são, então, obtidas.

Osipova e colaboradores⁽¹⁰²⁾ usaram a polarografia AC para investigar os processos de redução de cobalto (II) na presença de 2,2'-biperidina. Eles observaram uma pré-onda em potenciais entre - 1,05 V a - 1,15 V (vs. E.C.S.) nos polarogramas de Co(II) em solução tampão de acetato de amônia na faixa de pH de 2,2 a 9,2 (KCl 0,5 M). As investigações provaram ser a pré-onda de natureza catalítica e ocorrer devido à redução do cobalto complexado com simultânea regeneração do ligante. Foram selecionadas condições para o uso analítico desta pré-onda para a determinação de cobalto na presença de Ni, Mn, Fe, Cr, Al, Mo, W e Ti. O procedimento desenvolvido foi testado com amostras padrões de aço e ligas metálicas.

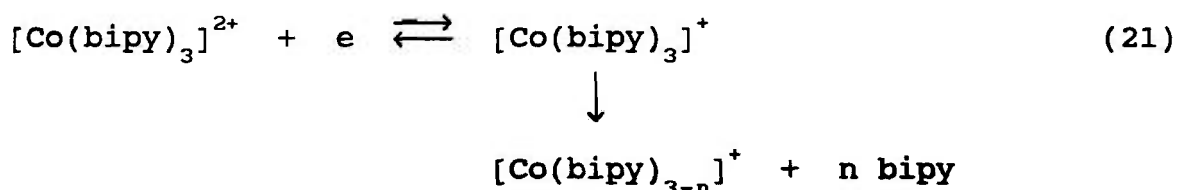
Kamau e colaboradores⁽¹⁰³⁾ investigaram a eletroredução dos complexos de tris(biperidina)Co(II) em micelas aquosas de dodecilsulfato de sódio e brometo de cetiltrimetilamônio. Os resultados da voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo associadas com dados de U.V. e R.N.M. mostraram que o complexo estava ligado aos agregados micelares e esta interação pode ser usada para modificar a eletroquímica dos complexos metálicos e projetar sistemas micelares eletrocatalíticos.

Hanzlík e colaboradores⁽¹⁰⁹⁾ estudaram a voltametria cíclica do cátion $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em meio de água:

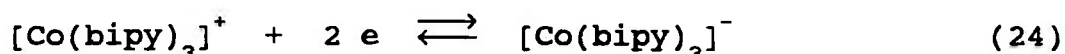
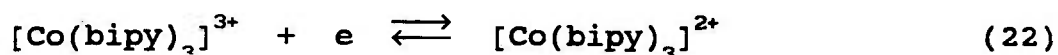
1,2-dicloroetano para obter informações sobre a transferência de elétrons na interface entre as duas soluções eletrolíticas imiscíveis. Parâmetros termodinâmicos e de transporte caracterizando a transferência dos íons $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ da água para o 1,2-dicloroetano foram determinados.

Os estudos eletroquímicos dos complexos de cobalto e bipyridina também foram realizados em solventes apróticos, os quais tem menor poder oxidante do que a água. Os solventes apróticos mais comumente utilizados são acetonitrila e N,N'-dimetilformamida (DMF).

A investigação do complexo de cobalto (II) com 2,2'-bipyridina em dimetilformamida (PTEA 0,1 M) por meio de polarografia oscilográfica foi descrita por Budnikov, Kozitsyna e Mikhailov⁽¹⁰⁵⁾. Encontrou-se dois pares de picos, onde os picos catódicos ocorriam em - 1,25 e - 1,85 V (vs. poço de Hg) e apresentavam relação das alturas igual a 1:2. O primeiro pico catódico era predominantemente difusional e o correspondente pico anódico mostrou fenômeno de adsorção. Os resultados confirmaram o envolvimento de três elétrons na redução em etapas do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^-$ no E.G.Hg e mostraram que a descarga do complexo era acompanhada por reação química. Tal reação, a dissociação do complexo intermediário, pode ser vista de acordo com o seguinte esquema:



Dhar e Kurcz⁽¹⁰⁶⁾ descreveram a redução polarográfica de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMF com NaClO_4 0,05 M, 0,005% cloreto de polivinila e bipy 0,05 M. Observou-se duas ondas catódicas em - 0,87 V e - 1,58 V (vs. poço de Hg). O polarograma de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ em condições experimentais idênticas apresentou as mesmas ondas e uma onda adicional em - 0,04 V. As três ondas polarográficas correspondiam às seguintes reações:



A análise das ondas indicaram que os processos de redução eram controladas por difusão e não havia mudança do número de coordenação dos complexos. Foi detectada provável adsorção dos íons complexos no eletrodo gotejante de mercúrio.

Sato⁽¹⁰⁷⁾ descreveu a redução envolvendo duas etapas do complexo de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ no eletrodo de Ag em meio de carbonato de propileno. Os espectros de absorção devido aos produtos de redução instáveis, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^-$, foram obtidos a partir de medidas de reflectância.

A voltametria cíclica de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ em DMF e PTBA 0,1 M foi estudada por Saji e Aoyagi⁽¹⁰⁸⁾. O

voltamograma exibiu duas ondas de redução com potenciais de meia-onda em - 0,88 e - 1,46 V (vs. E.C.S.). A primeira etapa da redução envolvia um elétron e era reversível. A segunda etapa envolvia dois elétrons. O sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mostrou $E_{1/2} = - 0,31$ V (vs. E.C.S.). Em meio de acetonitrila foram obtidos voltamogramas similares. Uma correlação entre os potenciais de oxidação e as frequências de transferência de carga do complexo tris(bipiridina)Co(II) foi realizada. A bipirina livre apresentou $E_{1/2} = - 2,10$ V e $- 2,12$ V (vs. E.C.S.) em DMF e acetonitrila, respectivamente.

Estudos de voltametria cíclica em acetonitrila e PTBA 0,1 M mostraram os $E_{1/2} = - 0,011$ V e $- 1,261$ V (vs. Ag/Ag^+ 0,01 M) para os pares $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, respectivamente. A bipiridina livre apresentou $E_{1/2} = - 2,36$ V. O estudo mostrou também as bandas de absorção e o momento magnético dos complexos de Co(II) e Co(I) em acetonitrila⁽¹⁰⁹⁾.

O artigo de Rao, Hughes e Macero⁽¹¹⁰⁾ reporta a investigação do comportamento eletroquímico do complexo de cobalto(II) e bipiridina em meio de acetonitrila utilizando polarografia DC, voltametria cíclica e polarografia AC. Observou-se, independente da técnica, três processos eletroquímicos envolvendo os pares Co(II)-Co(III), Co(II)-Co(I) e Co(I)-Co(-I). A polarografia DC da bipiridina livre em acetonitrila mostrou três ondas catódicas com potenciais de meia-onda mais negativos do que aqueles observados para a bipiridina complexada.

A forte adsorção da 2,2'-bipiridina no eletrodo

de mercúrio e de seu complexo com Fe(II) foi observada primeiramente por Sawamoto⁽¹¹¹⁾.

Os extensos estudos polarográficos de Anson e Neves⁽¹¹²⁾ revelaram a adsorção dos complexos de Cd(II) com bipyridina no eletrodo de mercúrio.

Pospíšil e Kuta⁽¹¹³⁾ estudaram as propriedades de adsorção dos complexos de tris(bipyridina)Co(II) em solução aquosa. O polarograma DC em meio de perclorato apresentou uma onda principal em - 1,2 V (vs. Ag/AgCl), a qual correspondia à redução para o complexo monovalente. Observou-se pré-ondas em - 0,2 V e -0,5 V (vs. Ag/AgCl) relacionadas à interação do complexo adsorvido com ânions especificamente adsorvidos do eletrólito indiferente (ClO_4^- ou Cl^-). A pré-onda mais negativa em - 0,9 V (vs. Ag/AgCl), a qual precedia a onda principal, correspondia à pré-onda de adsorção do produto. A onda principal apresentou-se distorcida devido aos efeitos da adsorção. Os mesmos autores mostraram os fortes efeitos da adsorção, os quais acompanham a etapa de transferência de carga heterogênea do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em acetonitrila nas polarografia DC e AC⁽¹¹⁴⁾.

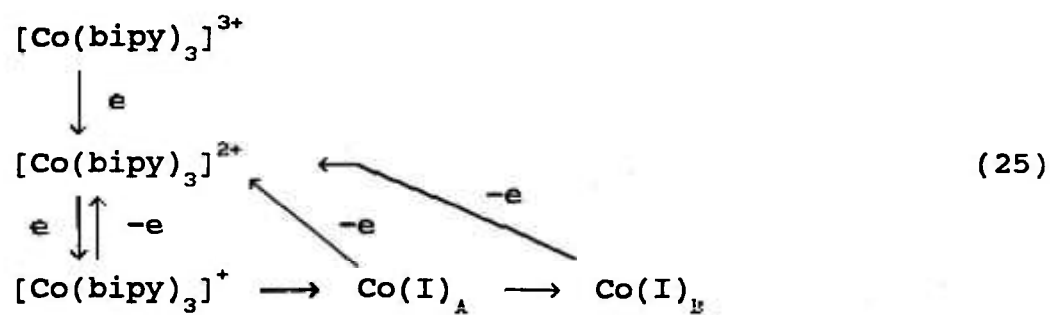
Um trabalho posterior de Pospíšil⁽¹¹⁵⁾ complementou as informações sobre adsorção obtidas na polarografia DC, utilizando o método cronocoulométrico em solução aquosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ na presença de bipyridina em NaClO_4 0,1 M.

A adsorção do complexo 1:3 de Co(II) com 2,2'-bipyridina no eletrodo gotejante ou pendente de Hg em KCl 0,5 M foi estudada por polarografia AC. Sawamoto⁽¹¹⁶⁾ obteve um primeiro pico do tipo adsorção-desorção. Um segundo pico apresentou um comportamento anômalo provavelmente

relacionado com a orientação das moléculas adsorvidas. O segundo pico foi usado para determinar cobalto em concentração menor ou igual a 5×10^{-6} M na presença de bipyridina em concentração maior ou igual a 10^{-4} M.

A polarografia AC foi aplicada na investigação do crescimento de um filme compacto do perclorato de tris(bipyridina)Co(II) na interface mercúrio-solução aquosa por Pospíšil^(117,118). A adsorção do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ no eletrodo de mercúrio resultou na formação de dois tipos de camadas compactas. Foi sugerido um modelo para o mecanismo nucleação/crescimento, o qual governa a formação das camadas.

Kato e colaboradores^(119?) examinaram a polarografia DC do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ em solução tampão de $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH 8,9) e Na_2SO_4 0,2 M como eletrólito suporte. Obtiveram duas ondas, sendo que a primeira se sobrepunha à dissolução anódica do mercúrio e a segunda apresentou $E_{1/2} = -1,21$ V (vs. E.C.S.). Os valores das correntes limites corresponderam à transferência de um elétron em cada etapa. A redução eletroquímica do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ no eletrodo gotejante de mercúrio produziu $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, sem mudança do número de coordenação, nos experimentos de voltametria cíclica. A onda de redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ era controlada por difusão enquanto duas ondas anódicas, com potenciais em $-0,88$ V e $-0,945$ V (vs. E.C.S.), eram ondas de superfície. O seguinte mecanismo de reação foi proposto:



O comportamento da adsorção do complexo de Co(I) também foi evidenciado nas curvas eletrocapilares do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ na presença de bipyridina.

II.3. COMPORTAMENTO CATALÍTICO DO COMPLEXO DE COBALTO E BIPIRIDINA

Vl ek e Rusina⁽¹²⁰⁾ verificaram a redução de nitro-compostos aromáticos por borohidreto de sódio catalisada por complexo de metal de transição.

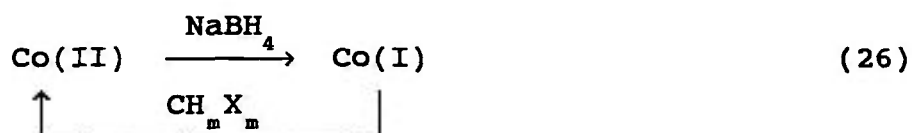
A reação entre borohidreto de sódio e nitro-compostos aromáticos não ocorreu em soluções aquosas tamponadas (pH = 6 a 8,5) mesmo após várias horas. A adição de uma pequena quantidade de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ nesta solução causou a redução dos nitro-compostos com velocidade que dependia da quantidade de complexo de cobalto presente.

Os autores deduziram que o íon $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ representava o agente de redução da reação do borohidreto com nitro-compostos. A reação ocorria muito rapidamente e a cor azul-escura do complexo de cobalto monovalente era observada somente após completa redução do material orgânico.

Konrád e Vl ek⁽¹²¹⁾ descreveram a reação de complexo de metal de transição com hidrocarbonetos halogenados. A polarografia de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ após adição de CHCl_3 em solução aquo-etanólica de LiCl 1 M mostrou duas ondas catalíticas. A primeira onda referia-se à reação do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, o produto da redução do eletrodo, com CHCl_3 produzindo um complexo igual ou semelhante ao inicial $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. A segunda etapa envolvia a reação do CHCl_3 com os produtos da redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, os quais são formados no potencial da segunda onda catalítica.

Resultados análogos foram observados com a adição de CH_2Cl_2 , entretanto, a constante de velocidade era 500 vezes menor.

O complexo de cobalto monovalente foi usado para catalisar a redução dos hidrocarbonetos halogenados com borohidreto de sódio, de acordo com o seguinte esquema:



sendo este ciclo análogo àquele verificado na redução de nitro-compostos aromáticos com borohidreto⁽¹²⁰⁾. A mistura da solução de borohidreto de sódio e CHCl_3 ou CCl_4 em etanol com solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ apresentava uma reação muito rápida e até mesmo violenta para concentrações de Co(II) altas.

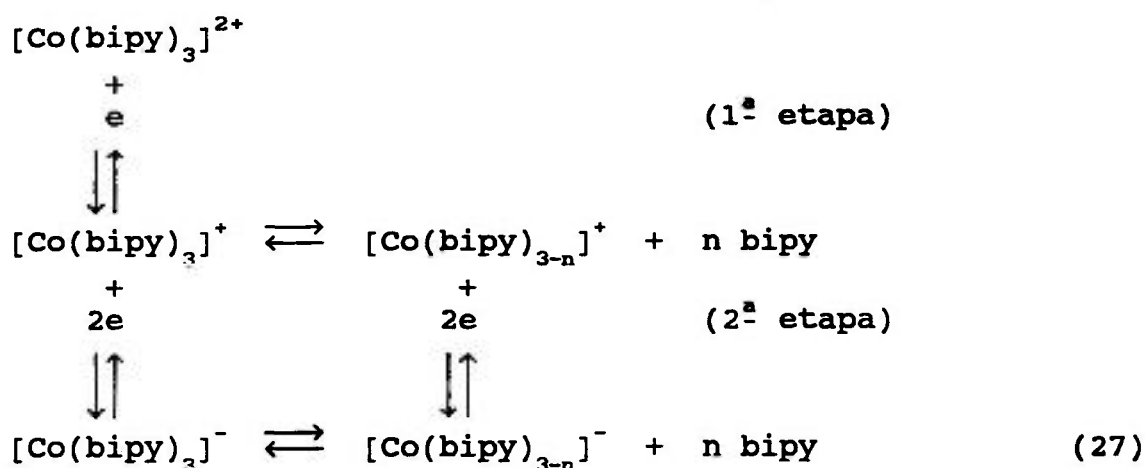
A polimerização de metilmetacrilatos foi analisada por Olivé e Olivé⁽¹²²⁾. Uma solução contendo cloreto de cobalto(II) e excesso de bipyridina em tetrahydrofurano foi misturada com NaBH_4 produzindo uma solução azul-escura. Esta última solução reagia imediatamente com CCl_4 . Foi deduzido que ocorria uma reação entre o complexo azul-escuro, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, com CCl_4 formando um intermediário. A decomposição térmica deste intermediário produzia radicais, provavelmente $\cdot\text{CCl}_3$, e o complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. O NaBH_4 presente em solução reduzia novamente $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, o qual era, então, reciclado. Os radicais obtidos eram capazes de iniciar a polimerização de metilmetacrilatos.

A molécula de 2,2'-bipiridina era conhecida por abaixar a sobrevoltagem do hidrogênio em meio ácido e alcalino⁽¹²³⁾. Toporova e Elizarova⁽¹²⁴⁾ mostraram que a adição de cobalto divalente em uma solução de 2,2'-bipiridina em meio amoniacal tamponado aumentava significativamente a sua ação catalítica. A possibilidade da formação de um complexo com o átomo central em estado de valência baixo estabilizado pela bipiridina, o qual pode existir em potenciais negativos, foi utilizada para explicar a capacidade dos íons metálicos em aumentar a ação catalítica da molécula orgânica.

Banks, Henderson e Pratt^(125,126) observaram a reação de óxido nitroso com metais de transição. O óxido nitroso não reage com solução de borohidreto de potássio. A reação ocorre imediatamente com a adição de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3$ em solução aquo:etanólica (1:1). A solução muda da cor azul-escura para amarela durante a reação e N_2 foi identificado como produto. Um resultado semelhante foi obtido quando a reação ocorreu entre N_2O e vitamina $\text{B}_{12\text{s}}$, a qual é um complexo de $\text{Co}(\text{I})$ derivado da vitamina B_{12} . Concluiu-se que o complexo de cobalto monovalente age como um catalisador da redução de N_2O por borohidreto e há o envolvimento de ciclo catalítico entre os complexos de $\text{Co}(\text{I})$ e $\text{Co}(\text{II})$.

O processo de eletrodo dos complexos de tris(bipiridina) $\text{Co}(\text{III})$ e tris(bipiridina) $\text{Co}(\text{II})$ no eletrodo gotejante de mercúrio em acetonitrila foi investigado por Tanaka e Sato⁽¹²⁷⁾ utilizando medições polarográficas DC, AC e Kalousek. O processo de eletrodo do sistema $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ mostrou-se reversível no E.G.Hg com potencial em + 0,235 (vs. E.C.S.). O complexo

$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em PTEA 0,05 M apresentou quatro ondas catódicas, onde as duas primeiras ondas ($E_{1/2} = -0,09 \text{ V}$ e $-1,6 \text{ V}$ vs. E.C.S.) envolviam a redução do complexo e as duas ondas posteriores ($E_{1/2} = -2,2 \text{ V}$ e $2,5 \text{ V}$ vs. E.C.S.) envolviam a redução da bipyridina livre liberada do complexo. O seguinte esquema de reação foi sugerido para as duas primeiras etapas:



A presença de pequena quantidade de acrilonitrila afetou as ondas de redução do complexo de Co(II). Sugeriu-se a formação de um complexo entre $[\text{Co}(\text{bipy})_{3-n}]^+$ adsorvido na superfície do eletrodo e acrilonitrila, onde a espécie Co(I) agiria como uma ponte para a transferência de elétron do eletrodo para a molécula de acrilonitrila ocorrendo um abaixamento de sua sobretensão de $-2,3 \text{ V}$ para $-1,3 \text{ V}$ (vs. E.C.S.).

Mestroni, Camus e Mestroni⁽⁸⁰⁾ realizaram as reduções de complexos de cobalto com 2,2'-bipyridina na presença de

orgânicos ligados ao cobalto por meio de ligação σ , ou seja, $[\text{Co(III)(bipy)}_2\text{R}_2]^+$. Estes complexos foram caracterizados por análise elementar, R.M.P., I.V. e podem catalisar a polimerização de acrilonitrila e metilacrilato provavelmente por ser uma fonte de radicais.

A redução de $[\text{Co(bipy)}_2]\text{X}_2$ na presença de CO formou um complexo derivado. O complexo $[\text{Co(bipy)}_2]^+$ não reagia com monóxido de carbono na ausência de NaBH_4 . A redução dos complexos de Co(II) nas mesmas condições, mas na presença de acetileno ou fenilacetileno produziu polimerização destes substratos. Um mecanismo foi proposto para a formação dos complexos obtidos envolvendo hidretos complexos intermediários.

Os mesmos autores em artigo posterior^(128,129) examinaram as reações do complexo de cobalto (I) contendo ligantes com fósforo e nitrogênio. A reação do $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ com hidrogênio molecular, monóxido de carbono ou diolefinas conjugadas na presença de fosfinas terciárias produzia compostos do tipo: $[\text{Co(bipy)(PR}_3)_2\text{H}_2]^+$, $[\text{Co(CO)}_3(\text{PR}_3)_2]^+$ e $[\text{Co(bipy)(PR}_3)(\text{dieno})]^+$, respectivamente, os quais foram caracterizados. O intermediário $[\text{Co(bipy)}_3]^+$ era obtido pela redução de solução metanólica de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e bipy com NaBH_4 . Dados polarográficos confirmaram que a bipyridina é mais eficiente para estabilizar as ligações σ Co-C do que as fosfinas terciárias.

A eletroquímica dos complexos de cobalto com 2,2'-bipyridina na presença de acrilonitrila foi re-examinada em detalhes por Margel, Smith e Anson⁽¹³⁰⁾ por meios de eletrólise a potencial controlado, voltametria cíclica e polarografia.

A polarografia de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ em acetonitrila e PTEA 0,1 M mostrou quatro ondas de redução correspondendo à sucessiva formação de complexos contendo cobalto nos estados de oxidação (II), (I) e (-I) seguida pela redução da 2,2'-bipiridina, nos respectivos $E_{1/2}$: - 0,07; - 1,37; - 1,94; - 2,20 V (vs. Ag/Ag^+). A adição de acrilonitrila causou o aparecimento de uma nova onda com $E_{1/2} = - 1,55$ V (vs. Ag/Ag^+), a qual envolvia dois elétrons e desaparecia com adição de bipiridina. Resultados similares foram obtidos por voltametria cíclica com eletrodo de platina.

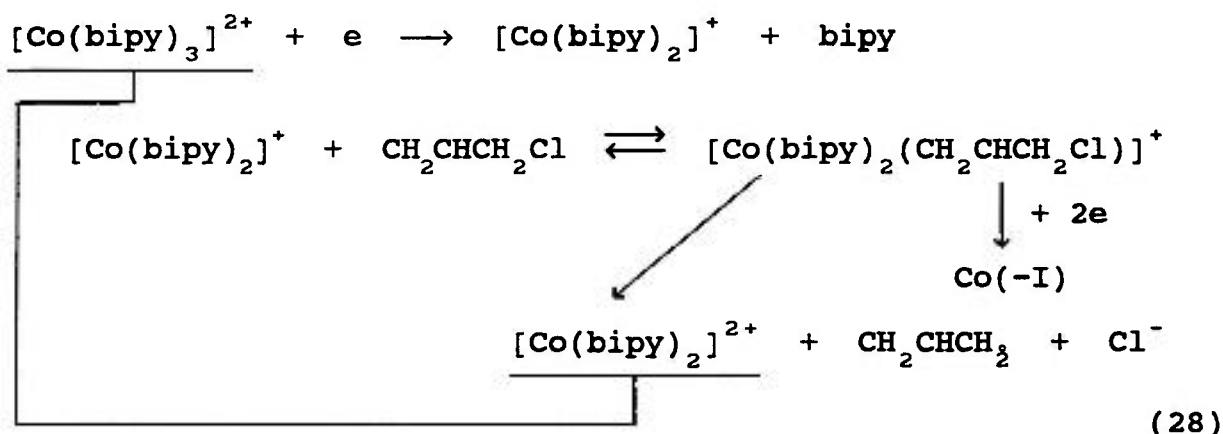
Diversas evidências mostraram que a nova onda resultante da adição de acrilonitrila devia-se à formação de um complexo misto de Co(I), $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{CH}_2\text{CHCN}]^+$, o qual se reduzia ao correspondente complexo de Co(-I). Os autores discordaram das interpretações de Tanaka e Sato⁽¹²⁷⁾, os quais concluíram que a redução da acrilonitrila era catalisada pela presença de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ gerado eletroquimicamente no eletrodo. A análise de dados coulométricos e de cromatografia gasosa confirmaram que acrilonitrila não se reduz em tais condições.

Muitos vinil monômeros apresentaram o mesmo comportamento da acrilonitrila frente ao complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ e reforçaram a idéia da existência de um complexo formado com o metal de transição em estado de oxidação baixo e uma olefina ativada agindo como ligante.

Margel e Anson⁽¹³¹⁾ observaram a eletroredução de cloretos de alila na presença de complexos de cobalto e 2,2'-bipiridina. A voltametria cíclica do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ em acetonitrila (PTEA 0,1 M) exibiu três ondas em $E_p = - 0,07$; - 1,37;

- 1,95 V (vs. Ag/Ag⁺) envolvendo os sistemas Co(III)-Co(II), Co(II)-Co(I) e Co(I)-Co(-I), respectivamente. A adição de cloreto de propila causou o aparecimento de uma nova onda em - 1,50 V (vs. Ag/Ag⁺), a qual crescia às custas da terceira onda à medida que a concentração de cloreto de alila aumentava. Ao mesmo tempo, a onda correspondente à redução do Co(II) a Co(I) apresentou um crescimento na presença de cloreto de alila.

A nova onda correspondia à redução de um complexo intermediário formado entre o cloreto de alila e o produto da redução do eletrodo, [Co(bipy)₂]⁺. Este complexo misto mostrou-se instável resultando na regeneração do complexo de Co(II) na superfície do eletrodo estabelecendo um ciclo catalítico. A eletroredução do cloreto de alila tornava-se cerca de 1,2 V menos negativa na presença do complexo de cobalto (I). O seguinte mecanismo, esquematizado sumariamente, foi proposto:



A coulometria a potencial controlado de soluções

de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em acetonitrila à - 1400 mV resultava na formação quantitativa do azul-escuro $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$. Se cloreto de alila estava presente durante a eletrólise, a cor azul não era observada. A cromatografia gasosa da solução mostrou que o cloreto de alila era consumido e 1,5-hexadieno era produzido no curso da coulometria.

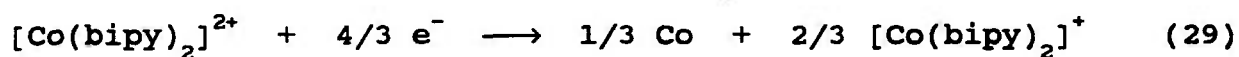
Voltametria cíclica, coulometria e cronocoulometria foram usadas para examinar a redução de bis(bipiridina)Co(II) em acetonitrila por Willett e Anson⁽¹³²⁾.

Nos voltamogramas cíclicos de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em acetonitrila (PTEA 0,1 M) apareceram três ondas em cerca de + 0,4; - 0,9 e - 1,5 V (vs. Ag/Ag^+) correspondendo aos pares Co(III)-Co(II), Co(II)-Co(I) e Co(I)-Co(-I), respectivamente. Os primeiros dois pares mostraram-se reversíveis, mas não o último par. A cronocoulometria indicou não haver adsorção das soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ nos eletrodos de Hg ou Pt. Durante coulometria a potencial controlado de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, a solução tornou-se azul-escura formando $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$.

Os voltamogramas cíclicos de $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^{2+}$ em acetonitrila (PTEA 0,1 M) mostraram uma onda anódica típica de espécies adsorvidas no eletrodo de Hg e as mesmas ondas observadas para o sistema Co:bipy (1:3). A adsorção não ocorreu com eletrodo de Pt.

As soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^{2+}$ que sofreram eletrólise exaustiva em - 1,2 V apresentaram espectro idêntico àquele do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$, mas somente dois terços do cobalto inicial correspondiam à intensidade da adsorção. Estes resultados em conjunto com os experimentos voltamétricos levaram à hipótese da

decomposição do complexo de Co(I) contendo menos que três moléculas de bipyridina segundo a reação total:



O complexo de bis(bipiridina)Co(I) obtido por voltametria cíclica na superfície do eletrodo de Hg não se mostrou efetivo como catalisador para a redução de N_2O ou haletos de alquila não ativados. Resultados similares foram observados quando o complexo foi obtido por coulometria exaustiva.

A cronocoulometria não detectou adsorção de $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^{2+}$ nos eletrodos de Hg ou Pt. Entretanto, havia clara evidência de forte adsorção quando o eletrodo de Hg foi exposto ao $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^+$.

O complexo de bis(6,6'-dimetil-2,2'-bipiridina) Co(I) apresentou comportamento eletroquímico análogo ao exibido pelo $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^+$.

Irie e Watanabe^(133,134) estudaram algumas reações de condensação aldólica catalizadas por complexos de bipyridina e Co(II) em meio de acetato e dimetilformamida.

Kanai et al.⁽¹³⁵⁾ realizaram a hidrogenação seletiva de 1,3-diolefinas em meio de tetrahidrofurano-etanol (5:1) catalisada por $[\text{Co}(\text{bipy})_2]\text{X}$ (X = halogênio) preparado *in situ* com haleto de cobalto, 2,2'-bipiridina e pó de zinco. Os períodos de indução, as velocidades de hidrogenação e a composição dos produtos

eram dependentes do procedimento adotado.

Quando borohidreto de sódio foi usado na preparação do complexo de cobalto monovalente com bipyridina não foi observado o período de indução e a composição dos produtos era algo diferente daquela hidrogenação com o complexo de Co(I) preparado pela redução com zinco. O borohidreto funcionava não só como redutor, mas também como um reagente para produzir hidretos complexos de cobalto.

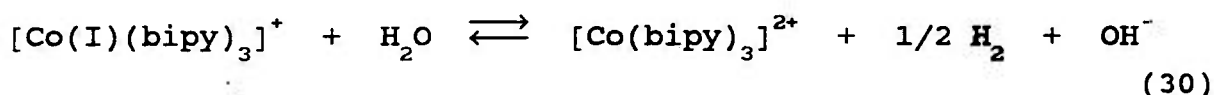
A hidrogenação de dienos conjugados catalisada por complexo de Co(I) com bipyridina apresentou cis-2-olefinas como principal produto e um mecanismo foi proposto envolvendo um complexo anti-1-metil- π -alil cobalto como intermediário.

Rusling e Kamau⁽¹³⁶⁾ obtiveram resultados idênticos àqueles de Margel e Anson⁽¹³¹⁾ usando $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ em acetonitrila como catalisador para a redução de cloreto de alquila em eletrodos de Pt e encontraram comportamento similar com eletrodo de carbono vítreo. A eletroredução catalítica de cloreto de alquila por $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ também foi observada em soluções de mistelas de dodecilsulfato de sódio. Os resultados sugeriram que a velocidade da reação catalítica era maior em meio miscelar do que em acetonitrila.

Posteriormente, Rusling e Kamau⁽¹³⁷⁾ estenderam sua pesquisa estudando a redução catalítica de haletos de alquila para 1,5-hexadieno pelo complexo de Co(I) e dipiridila eletrogerado em solução aquosa miscelar de dodecilsulfato de sódio (SDS) ou brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). A voltametria cíclica com eletrodo de carbono vítreo mostrou um novo pico após adição de

cloreto de alquila na solução de Co(II) devido à formação de um intermediário organometálico de Co(I), concordando com o esquema proposto por Margel e Anson⁽¹³¹⁾ para a mesma reação em meio de acetonitrila. A eficiência de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ para a redução do cloreto de alquila seguiu a ordem: CTAB > SDS \approx acetonitrila.

Sutin e colaboradores⁽¹³⁸⁻¹⁴²⁾ abordaram em uma série de artigos a utilização do complexo de Co(I) e bipyridina para reduzir uma variedade de substratos. O complexo $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$, o qual é forte agente redutor, reage com H_2O formando o hidreto complexo $[\text{Co(III)(bipy)}_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}]^{2+}$. O hidreto complexo é instável e decompõe-se em hidrogênio e $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ em pH 7. A reação final é:



A redução também é efetiva no caso de bipy para bipyH_2 e CO_2 para CO.

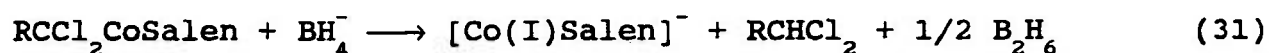
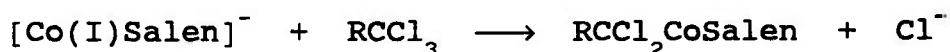
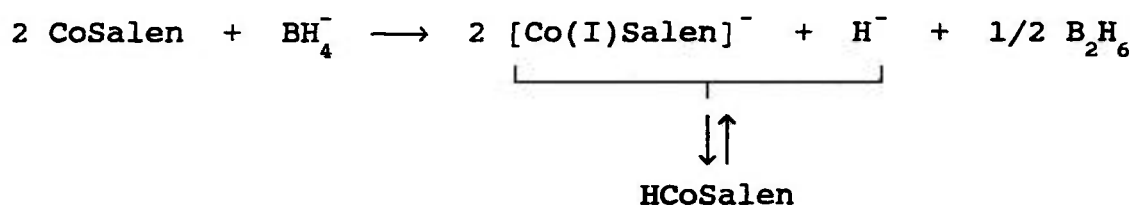
A irradiação de luz visível em meio de acetonitrila, água e trietilamina contendo $[\text{Ru(bipy)}_3]^{2+}$, Co(II)Cl_2 e CO_2 gera simultaneamente CO e H_2 . O mecanismo de reação envolvendo a formação do intermediário $[\text{Co(I)(bipy)}_2]^+$ e hidretos complexos derivados foi proposto^(143,144).

Há na literatura vários estudos sobre os complexos de cobalto(I) estabilizados por outros ligantes além da 2,2'-bipyridina. Alguns exemplos mais relevantes serão comentados por apresentarem um comportamento bastante similar àquele observado

para os complexos de cobalto e bipyridina.

As reações dos complexos $[\text{Co(I)}(\text{Bae})]^-$ e $[\text{Co(I)}(\text{Salen})]^-$ foram estudados por Costa e colaboradores^(145,146), onde Bae é o ânion bis(acetilacetona)etilenodiiminato e Salen é o ânion bis(salicilaldeído)etilenodiiminato. Os complexos de Co(I) reagem com água produzindo os correspondentes complexos de Co(II) e H_2 com o envolvimento de complexo hidreto intermediário. Estes complexos também podem reagir com haletos de alquila obtendo-se complexos organometálicos derivado. A reação com acetileno e acrilonitrila na presença de água resultou nos compostos vinil e cianoetil. O comportamento químico destes complexos de Co(I) mostrou uma grande analogia com aquele dos complexos da vitamina B_{12} .

Uma nova reação foi registrada por Levitin, Dvolaitzky e Vol'Pin⁽¹⁴⁷⁾, onde tri-cloro-alcanos foram reduzidos por borohidreto na presença de bis(salicilidenato)etilenodiamin cobalto (II) à temperatura ambiente. O mecanismo foi dado como:



O ciclo catalítico foi evidenciado por estudos cinéticos e pela

investigação do comportamento polarográfico dos complexos de cobalto envolvidos no sistema.

Estudos cinéticos de Costa, Puxeddu e Reisenhofer⁽¹⁴⁸⁾ foram utilizados na investigação da reação entre complexos de Co(I) e base de Schiff tetradentada com haletos orgânicos, íons amônio e íons sulfônio. A reação foi acompanhada por polarografia e voltametria cíclica. O complexo de Co(I) foi obtido por coulometria exaustiva do complexo $[\text{Co(II)(chel)}]^0$, onde chel era uma base de Schiff. A reação entre as espécies Co(I) em dimetilformamida (LiClO_4 0,2 M) à 0°C e no escuro com grupos orgânicos eletrófilos formava um complexo de Co(III) organometálico derivado. A nucleofilicidade das espécies Co(I) eram influenciadas pela natureza do ligante.

A melhor função biológica conhecida do cobalto é seu íntimo envolvimento com co-enzimas conhecidas como vitamina B_{12} . Os vários derivados da vitamina B_{12} pertencendo às séries das cobalominas são complexos de cobalto tetraazamacrocíclicos. O átomo de cobalto nestes compostos pode apresentar o estado de oxidação formal +3, +2 ou +1 sendo referidos como B_{12a} , B_{12r} e B_{12s} , respectivamente. Os derivados de Co(I) da vitamina B_{12} são poderosos agentes nucleófilos e reagem com o próton da água produzindo H_2 e a regeneração do derivado de Co(II) com o envolvimento de hidreto complexo intermediário. A vitamina B_{12s} também reage com haletos de alquila constituindo-se o método mais versátil para a síntese de organocobalaminas. A eletroquímica e o comportamento catalítico destes compostos de vitamina B_{12} tem sido extensivamente estudados⁽¹⁴⁹⁻¹⁵¹⁾.

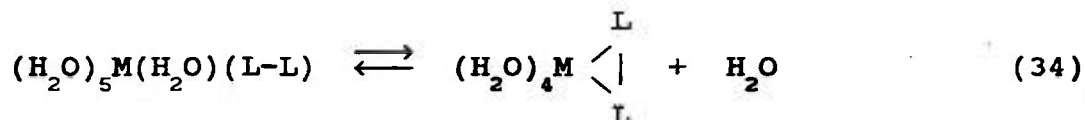
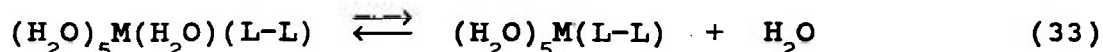
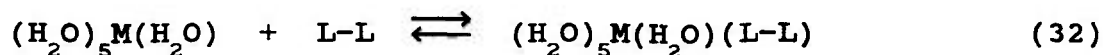
II.4. CARACTERÍSTICAS GERAIS DO COMPLEXO DE COBALTO E BIPIRIDINA

Existem várias publicações contendo as constantes de estabilidade do complexo de Co(II) e bipyridina. Os resultados encontrados para força iônica de 0,1 M nos experimentos de Irving e Mellor⁽¹⁵²⁾ foram os seguintes: $\log K_1 = 5,7$; $\log K_2 = 5,6$ e $\log K_3 = 4,8$ à 25.C. Anderegg⁽¹⁵³⁾ realizou os mesmos estudos à 20.C e obteve: $\log K_1 = 6,1$; $\log K_2 = 5,4$ e $\log K_3 = 4,6$.

Martell e Sillén⁽¹⁵⁴⁾ apresentam os valores das constantes de estabilidade determinadas por diferentes técnicas e em diversas forças iônicas.

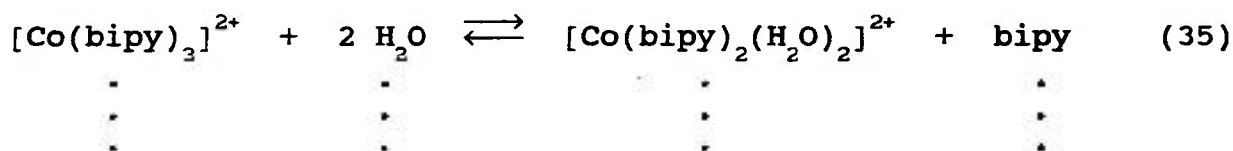
As mudanças na entalpia e energia livre que ocorrem nas etapas de formação do complexo de Co(II) e bipyridina foram observadas por Anderegg⁽¹⁵⁵⁾ em força iônica de 0,1 M e à 20.C. Concluiu-se que a variação na entalpia é primeiramente responsável pela considerável variação de energia livre do complexo. Davies e Dunning⁽¹⁵⁶⁾ verificaram as mesmas funções termodinâmicas para força iônica de 0,1 M e temperatura de 30,3.C.

Estudos cinéticos sobre as reações de substituição do complexo de Co(II) e bipyridina foram realizados por Holyer et al.⁽¹⁵⁷⁾. A formação do complexo metálico a partir da substituição de moléculas do solvente (água) por bipyridina foi seguida por métodos espectroscópicos. Os autores assumiram que a formação do composto quelato era controlada pela velocidade de saída da primeira molécula de água ligada ao íon metálico e propuseram o seguinte esquema de reação:

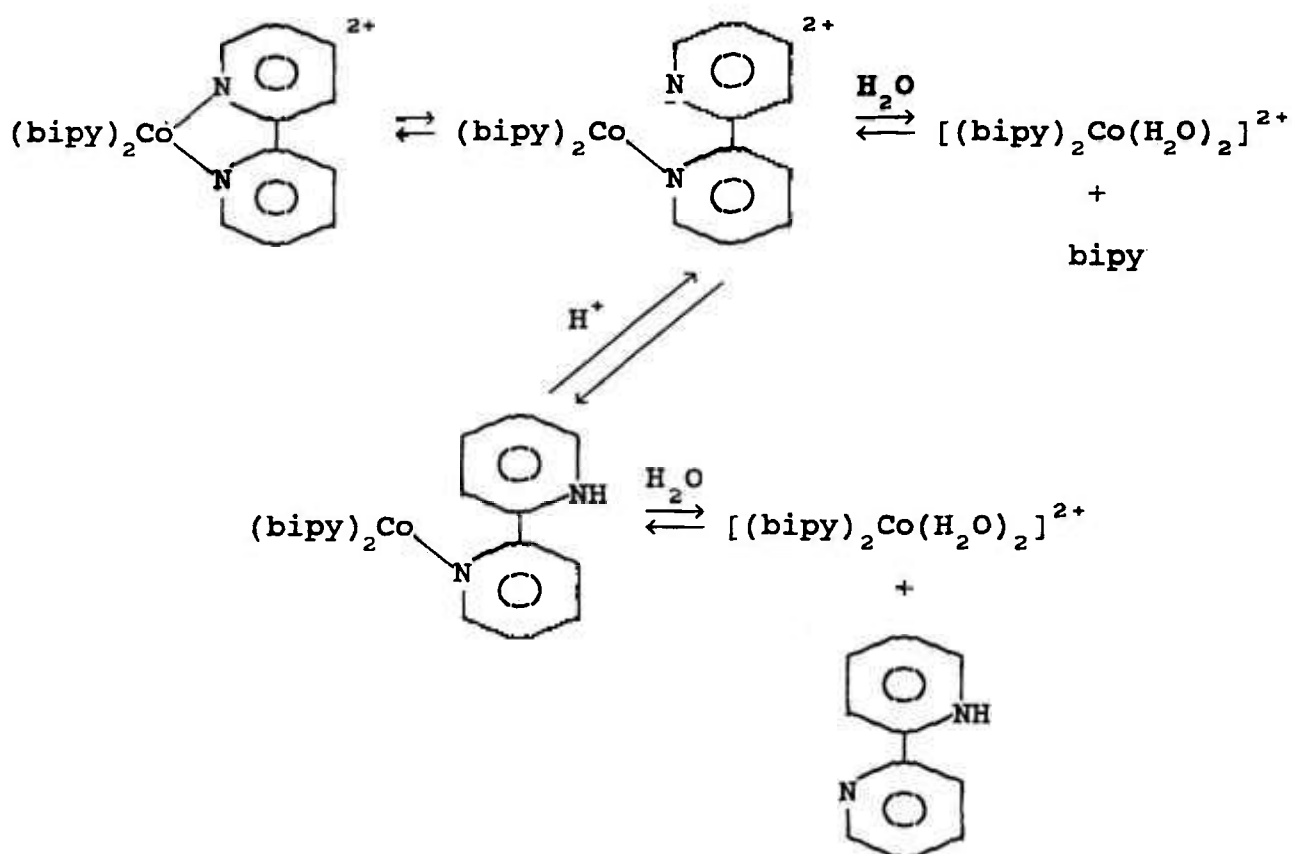


onde encontrou-se $\log K_f = 4,8$, sendo K_f a constante de velocidade de 2ª ordem para a formação do complexo.

Conforme artigo de Davies et al.⁽¹⁵⁸⁾, o complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$, d^6 e octaédrico, é inerte em relação à substituição apresentando espectro na região visível, o qual permanece imutável por dois dias em solução aquosa e $[\text{H}^+] = 0,05 - 2,0$ M. Quando o complexo de Co(III) ganha um elétron forma-se o complexo de Co(II) e bipyridina em solução, d^7 e octaédrico. Este último é lábil para substituição e a dissociação ocorre segundo a equação:



O esquema da dissociação proposto pelos autores foi:



(36)

Estes estudos concordaram com as afirmações de Basolo e Pearson⁽¹⁵⁹⁾, segundo as quais a reação de complexação de Co^{2+} segue o mecanismo Eigen, onde o ligante que chega forma uma associação iônica no primeiro estágio e o segundo estágio envolve a dissociação S_N1 da água. É possível que a formação do complexo monodentado seja S_N1 como para a maioria dos íons metálicos, enquanto um mecanismo S_N2 poderia estar envolvido na formação do anel quelato em uma etapa posterior.

Simic et al.⁽¹⁶⁰⁾ observaram a radiólise de pulso envolvendo um elétron do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{3+}$ em solução aquosa e a produção do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, o qual vagorosamente equilibra-se com a perda

de biperidina. Eles constataram nesta redução, bem como estudos anteriores de Waltz e Pearson⁽¹⁶¹⁾, a formação inicial do complexo de Co(II) e biperidina eletronicamente excitado $t_{2g}^6 e_g^1$ ($\lambda_{max} > 400$ nm), o qual rapidamente reverte para o estado mais estável $t_{2g}^5 e_g^2$ ($\lambda_{max} = 300$ nm, $\epsilon = 4,2 \times 10^4$ M⁻¹.cm⁻¹). O equilíbrio baixo spin \rightarrow alto spin para o complexo de cobalto(II) e biperidina é estabelecido em 10^{-7} segundos⁽¹⁶²⁾.

Os autores concordaram com o esquema de dissociação do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ proposto por Davies et al.⁽¹⁵⁸⁾. Suas observações adicionais mostraram que a velocidade da dissociação cresce com a diminuição do pH devido à protonação das espécies de anel aberto formadas na cisão da ligação Co-N do complexo. Na ausência de protonação, o anel é reformado. As constantes de equilíbrio para a coordenação sucessiva de moléculas dipiridila ao íon Co_{aq}^{2+} foram determinadas como: $1,1 \times 10^6$; $2,3 \times 10^5$ e $4,0 \times 10^4$ M⁻¹.L para a formação de $[\text{Co}(\text{dipy})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^{2+}$, respectivamente.

O trabalho menciona também a radiólise de pulso envolvendo um elétron do $[\text{Co}(\text{bipy})_n]^{2+}$ em solução aquosa resultando no complexo de cobalto monovalente e biperidina, $[\text{Co}(\text{bipy})_n]^+$, com as seguintes características espectrofotométricas: $\lambda_{max} = 620$ nm e $\epsilon_{max} = 5,1 \times 10^3$ M⁻¹.cm⁻¹.

Os estudos de parâmetros cinéticos do complexo e biperidina podem também ser encontrados nos artigos de Williams⁽¹⁶³⁾ e Weaver^(164,165).

Creutz e colaboradores⁽¹⁶⁶⁾ reportaram as características espectrais, as constantes de estabilidade e os

potenciais de redução padrão dos complexos $[\text{Co(II)(bipy)}_n]^+$ em solução aquosa, onde $n = 1$ a 3 . O complexo de Co(I) foi obtido por radiólise de pulso.

A coordenação da biperidina com íons metálicos resulta em mudança batocrômica em seu espectro ultravioleta⁽¹⁶⁷⁻¹⁶⁹⁾.

Sone et al.⁽¹⁷⁰⁾ descreveram o espectro U.V. do complexo mono(biperidina) Co(II) . Seus estudos confirmaram o que Yamasaki^(171,172) encontrou: as bandas de absorção da biperidina deslocam-se para comprimentos de onda maiores nos complexos metálicos de carga $+ 2$ ou maior e a banda em 280 nm no ligante livre freqüentemente se divide em dois outros picos distintos. A repetição da divisão ($\sim 1.000 \text{ cm}^{-1}$) sugere que esta banda é de origem vibracional. As bandas foram encontradas em: 304 nm ($\epsilon = 36,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 295 nm ($\epsilon = 16,0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 245 nm ($\epsilon = 10,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) para o complexo de Co(II) .

Schläfer⁽¹⁷³⁾ interpretou o espectro do complexo tris(biperidina) Co(II) em termos de um modelo eletrostático, no qual o campo devido aos íons positivos perturbam o sistema do ligante. As bandas ocorreram em 305 nm, 295 nm e 243 nm.

A análise do espectro U.V. e Visível de Martin e Waind⁽¹⁷⁴⁾ para o complexo de tris(biperidina) Co(III) mostrou as bandas: 317 nm ($\epsilon = 31.200 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), 306 nm ($\epsilon = 34.800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 448 nm ($\epsilon = 67,9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). As duas primeiras bandas foram consideradas como características do ligante e a terceira como características do íon metálico.

Estudos de Martin et al.⁽¹⁰⁰⁾ confirmaram o

deslocamento para comprimentos de ondas maiores e a divisão (Bandas IA e IB) da banda de absorção máxima em 280 nm da bipyridina quando a mesma está coordenada. A posição da banda de absorção máxima em 235 nm é também mudada. Estes fatos foram observados para os percloratos de tris(bipyridina)Co(II) e Co(III) entre outros complexos. Nos espectros U.V. das soluções de percloratos de bis(bipyridina)Co(I), Ag(I) e Rh(I) constatou-se o mesmo deslocamento batocrômico nas bandas do ligante, porém não há a divisão da banda de absorção máxima em 280 nm.

Observou-se uma correlação entre a posição das bandas de absorção máxima e a carga do íon metálico. Para os íons metálicos divalentes, a pequena mudança na posição das bandas IA e IB sugere que o deslocamento batocrômico é dependente de interações eletrostáticas entre o ligante e o cátion central, conforme estudos anteriores⁽¹⁷³⁾.

A primeira banda de absorção máxima na região U.V. para os complexos de tris(bipyridina) e cobalto foi determinada por Gil et al.⁽¹⁷⁵⁾. Esta banda, correspondendo às transições $\Pi \rightarrow \Pi^*$, ocorreram em 284 nm, 305 nm e 317 nm para os complexos de Co(I), Co(II) e Co(III), respectivamente. A divisão desta banda (280 nm no ligante livre) dependia do metal e do seu estado de oxidação.

O complexo de tris(bipyridina)Co(I) foi preparado por Waing e Martin⁽⁹⁶⁾ pela redução do complexo de tris(bipyridina)Co(II) ou Co(III) com amálgama de sódio. O espectro registrado entre 750 a 400 nm apresentou uma banda larga em 640 nm ($\epsilon = 5.230 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuída às transições permitidas de

transferência de carga do tipo $t_{2g} \rightarrow \Pi^*$, as quais explicam a cor intensa que os complexos de bipyridina contendo metais em baixos estados de oxidação geralmente apresentam.

Császár⁽¹⁷⁶⁾ obteve os comprimentos de onda das bandas de absorção máxima para o complexo de bis(bipyridina)Co(I) em: 1.280 nm ($\log \epsilon = 3,60$), 610 nm ($\log \epsilon = 3,56$) e 390 nm ($\log \epsilon = 3,47$). A banda de absorção de energia mais baixa foi designada como transição (d, d^*).

Kaizu et al.⁽¹⁷⁷⁾ observaram as bandas de absorção máxima do perclorato de tris(bipyridina)Co(I) em: 7.200, 16.400 e 26.200 cm^{-1} . A banda em 16.400 cm^{-1} foi a mesma observada nos estudos qualitativos de Waing e Martin⁽⁹⁶⁾. A banda em 7.200 cm^{-1} foi designada como transferência de carga do ligante para o metal. As bandas obtidas para o perclorato de bis(bipyridina)Co(I) corresponderam em posição àquelas do tris complexo, porém possuem o valor da absorbância menor. Em ambos os casos, as bandas da região I.V. próximo e visível foram designadas como transições de transferências de carga do metal para o ligante.

O espectro eletrônico dos complexos de Co(II) em campo de simetria octaédrica encontra-se relatado com detalhes em vários trabalhos⁽¹⁷⁸⁻¹⁸⁴⁾. O diagrama de nível de energia de Tanabe e Sugano mais completo para estes complexos pode ser encontrado nos estudos de Lever⁽¹⁸⁵⁾, Figgis⁽¹⁸⁶⁾ e Liehr⁽¹⁸⁷⁾, sendo que neste último inclui-se o acoplamento spin-orbital, cálculos Dq e parâmetros de Racah B e C.

Para os complexos de Co(III) em campo de simetria octaédrica, Jorgensen⁽¹⁸⁸⁾ apresentou a lista de espectros

eletrônicos e as energias de transição são dadas por Lever⁽¹⁸⁵⁾.

Palmer e Piper⁽¹⁸⁹⁾ registraram o espectro óptico polarizado dos cristais $[M(\text{bipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ e $[M(\text{bipy})_3]\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}$, entre outros) como cristais puros e diluídos em Zn(II) .

O espectro do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ apresentou uma banda em $11.300 (\pm 300) \text{ cm}^{-1}$ dependente do meio e temperatura, a qual foi designada como ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, consistente com outras observações^(178,188). Uma segunda banda em 22.000 cm^{-1} foi atribuída como ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$. Estas atribuições permitiram o cálculo de $Dq = 1.267 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 791 \text{ cm}^{-1}$. Dos valores de Dq e B , a energia da transição ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ foi avaliada como sendo igual a 23.000 cm^{-1} . Uma banda larga e mal definida ocorria entre 14.000 a 18.000 cm^{-1} devido à transição ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ ^(187,190). Algumas hipóteses foram lançadas pelos autores na tentativa de explicá-la.

Dharmatti e Kanekar⁽¹⁹¹⁾ explicaram o espectro de R.N.M. dos complexos de tris(bipiridina) e cobalto sob a luz da Teoria do Campo Ligante. Quando a bipiridina está coordenada com íons metálicos, pequenas mudanças nos deslocamentos químicos de prótons são verificadas no espectro de R.N.M., com exceção dos prótons alfa do átomo doador, isto é, 6 e 6' da bipiridina. Esta mudança está diretamente relacionada com o comprimento da ligação M-N segundo Miller e Prince^(192,193).

Whicolas e Drago⁽¹⁹⁴⁾ observaram a ressonância paramagnética eletrônica para $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Os dados obtidos provaram que os mecanismos de delocalização de spin são diferentes para os dois complexos metálicos.

Fitzgerald e colaboradores⁽¹⁹⁵⁾ realizaram

estudos de R.N.M. do próton para o complexo de tris(2,2'-bipiridina)Co(I). O complexo de cobalto monovalente foi obtido pela redução do correspondente cobalto divalente com excesso de borohidreto de sódio na presença de bipiridina. Os dados mostraram que mecanismos de delocalização σ e Π contribuem para os deslocamentos de contato observados no complexo de Co(I). O mecanismo de delocalização Π é dominante e envolve uma direta sobreposição dos orbitais 2e do metal com o orbital Π ocupado de mais alta energia do ligante. O espectro U.V. do composto $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ apresentou máximos de absorbância em 305 e 295 nm e o composto $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ em 285 nm.

Inskeep⁽¹⁹⁶⁾ estudou o espectro infravermelho do complexo de tris(bipiridina)Co(II) na região de 250 a 2.000 cm^{-1} . Uma banda larga em 264 cm^{-1} , a qual não era característica do ligante ou de ânions presentes, foi designada como frequência do estiramento metal-nitrogênio. Esta atribuição foi criticada por Clark e Williams^(197,198), pois parece extremamente improvável que um único modo corresponderia a um puro estiramento metal-nitrogênio neste sistema altamente conjugado.

Martin et al.⁽¹⁰⁰⁾ mostraram as frequências do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em NaCl na região de 3.000 a 669 cm^{-1} do infravermelho.

As frequências dos complexos tris(bipiridina)Co(II) e Co(III) em NaCl na região abaixo de 2.000 cm^{-1} foram relatadas por Schilt e Taylor⁽¹⁹⁹⁾. Encontrou-se três bandas bem definidas: uma perto de 760 cm^{-1} , descrita como uma vibração do hidrogênio fora do plano do anel; uma em 1.450 cm^{-1} , a

qual é provavelmente uma frequência do anel; e outra frequência do anel em 1.600 cm^{-1} . Numerosas bandas fracas foram observadas entre 900 e 1.300 cm^{-1} .

O espectro I.V. da bipyridina livre sofre ligeira modificação com a coordenação ao íon metálico; em particular, as frequências do anel ($1.600 - 1.000 \text{ cm}^{-1}$) tendem a sofrer pequenas, mas observáveis, mudanças para números de ondas maiores. Pequenas perturbações nos modos de deformação da ligação C-H no plano também são observadas. As bandas da bipyridina que usualmente revelam a coordenação são aquelas em 995 e 759 cm^{-1} . O primeiro pico muda para 1.010 cm^{-1} no espectro do complexo⁽²⁰⁰⁾ e a intensa banda em 759 cm^{-1} (γ -CH) geralmente desloca-se para frequências $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ maiores; também um satélite desta banda à 721 cm^{-1} (no ligante livre) ganha intensidade e se divide com a coordenação⁽¹⁰⁰⁾.

Percy e Thornton⁽²⁰¹⁾ estabeleceram o espectro I.V. de complexos de $[\text{M}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ entre outros) na região $600 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Quatro bandas foram encontradas exibindo uma variação de frequência, a qual era paralela à variação da energia de estabilização do campo cristalino sugerindo as suas atribuições como frequência de estiramento metal-ligante, $\text{U}(\text{M-L})$.

Os espectros I.V. dos complexos de tris(2,2'-bipyridina) de $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{I})$ e $\text{Co}(0)$ na região de $4.000 - 100 \text{ cm}^{-1}$ foram examinados por Saito e colaboradores⁽²⁰²⁾. As bandas de estiramento metal-nitrogênio dos complexos de $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{I})$ e $\text{Co}(0)$ apareceram na região de 290 a 180 cm^{-1} . As frequências de estiramento estavam relacionadas com a configuração eletrônica dos orbitais t_{2g} e e_g dos referidos complexos.

As estruturas do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram determinadas por Szalda e colaboradores⁽²⁰³⁾ utilizando estudos de difração de raio-X. Os resultados estruturais confirmaram que $[\text{Co}(\text{dipy})_3]^+$ é um complexo tris quelato contendo seis ligações metal-nitrogênio e sugeriram significativa doação do elétron do metal para o ligante. O íon $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e o íon $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ apresentaram geometria de octaedro distorcido e as distâncias das ligações são quase iguais nos dois compostos. A reatividade do par $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ foi explicada segundo modelo de transferência de elétron de esfera-externa.

As medidas de difração de raio-X foram também utilizadas para determinar as distâncias da ligação metal-ligante dos complexos $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ (204).

Ginsberg⁽²⁰⁵⁾ escreveu uma revisão sobre os complexos hidreto de metais de transição. Estes compostos apresentam o metal de transição ligado diretamente ao átomo de hidrogênio e a um outro ligante. O autor menciona que cobalto pode formar hidreto complexos com: fosfinas terciárias, arsinas, ciclopentadienilos, carbonilas, arsinas carbonilas e cianeto.

Wilkinson e colaboradores em uma série de artigos⁽²⁰⁶⁻²⁰⁸⁾ estudaram os hidretos complexos de ródio (III) contendo ligantes com nitrogênio. A reação do complexo $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ com íon borohidreto envolvia a substituição do íon haleto pelo íon hidreto altamente nucleófilo. O hidreto complexo formado foi caracterizado por técnicas espectroscópicas. O íon hidreto mostrou situar-se entre a água e a amônia na série espectroquímica.

Resultados análogos foram obtidos por Martin e

Waind⁽¹⁰⁰⁾ com os complexos de Rh(III) com 2,2'-bipiridina e haleto. O hidreto complexo com bipiridina, diferente de outros amina hidretos, são reduzidos ao complexo de Rh(I) na presença de excesso de redutor pela habilidade do Π -ligante da bipiridina estabilizar estados baixos de oxidação. Foi proposto que o íon tris(bipiridina)Co(III) deve formar hidreto como o complexo de Rh(III) na presença de borohidreto⁽²⁰⁷⁾.

Homer e colaboradores^(209,210) mostraram que uma mistura de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ e NaBH_4 é efetiva para indicar a remoção de oxigênio de amostras quando a sua presença é prejudicial, como por exemplo experimentos de R.N.M. A solução tornava-se azul-escura quando todo o oxigênio livre foi removido e revertia à cor original se fosse exposta a oxigênio adicional. Um dos mecanismos sugeridos para a reação de redução levou em consideração o envolvimento de hidreto complexo de Co(III) como espécie intermediária.

Outras revisões sobre os hidretos complexos são encontradas nos trabalhos de Green e Jones⁽²¹¹⁾ e McCue⁽²¹²⁾.

II.5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A 2,2'-BIPIRIDINA

A 2,2'-bipiridina é um ligante do tipo Π -ácido ou receptor Π . Estes ligantes estabilizam os átomos metálicos em estados de oxidação formais baixos e altos constituindo uma classe de considerável importância química e analítica.

A propriedade de estabilizar estados de oxidação formais baixos está associada ao fato de estes ligantes possuírem orbitais Π vazios e pares de elétrons solitários. Estes orbitais vazios aceitam densidade eletrônica dos orbitais metálicos cheios para formar um tipo de ligação Π que suplementa a ligação σ originária da doação (ou contribuição) do par solitário do ligante de seus orbitais completos aos orbitais vazios do metal. A carga devolvida do metal ao ligante não pode ser dada pela ligação σ , pois os orbitais σ de todas as moléculas estão completos. Por este efeito sinérgico ou retroligação é possível a delocalização de elevadas densidades eletrônicas do átomo metálico - necessariamente em estados inferiores de oxidação - sobre o ligante.

No caso da bipiridina, os elétrons são transferidos dos orbitais σ dos átomos de nitrogênio para os orbitais vazios $d(e_g)$, s , e p do metal, e dos orbitais $d(t_{2g})$ do metal para os orbitais moleculares Π^* vazios do ligante. Nos complexos de íons metálicos em estados de oxidação formais muito baixos há extensiva ocupação dos orbitais Π^* do ligante, de modo que os compostos podem ser considerados como tendo os ânions do ligante L^- (213).

A molécula da 2,2'-bipiridina no estado sólido

apresenta conformação trans-planar como foi demonstrado por estudos de raio-X⁽²¹⁴⁻²¹⁷⁾ e na maioria dos complexos encontra-se na conformação cis-planar.

A biperidina comporta-se como base fraca devido ao excesso de carga eletrônica nos átomos de nitrogênio, usualmente formando espécies monoprotionadas. Valores da primeira constante de estabilidade podem ser encontrados tabelados por Martell e Sillén⁽¹⁵⁴⁾ e por outros autores^(152,218).

Há considerável evidência que em altas concentrações de ácido a biperidina possa ligar-se a um segundo próton. O valor da segunda constante de estabilidade foi estimada por McBryde⁽²¹⁸⁾, Weistheimer e Benfey⁽²¹⁹⁾ e mostrou que a concentração de $[H_2bipy]^{2+}$ formada é extremamente pequena.

O espectro da biperidina no ultravioleta consiste de máximo de absorção em 280 nm (banda I) e 235 nm (banda II) segundo estudos de Martin, McWhinnie e Waind⁽¹⁰⁰⁾. Outros autores apresentaram também estes máximos com pequenas variações no valor do comprimento de onda da banda II^(173,174). Estas bandas correspondem essencialmente às transições $\Pi \rightarrow \Pi^*$, ou seja, transições internas do ligante^(168,169,175).

Kiss e Császár⁽¹⁶⁸⁾ consideram que as transições $n \rightarrow \Pi^*$ situam-se na cauda da banda de maior valor de comprimento de onda.

A biperidina pode ser considerada como dois anéis de piridina segundo estudos de Gondo e Kanda⁽²²⁰⁾. O estado excitado de nível mais baixo da piridina é do tipo $n-\Pi^*$ e o segundo estado excitado é do tipo $\Pi-\Pi^*$. Por causa da interação do sistema de

Π -elétron, o estado excitado mais baixo da biperidina é do tipo $\Pi-\Pi^*$. Se a biperidina for assumida como trans-planar, o estado excitado singlete de nível mais baixo é 1Bu e o triplete é 3Bu .

Os máximos de absorção do espectro da biperidina em vários solventes foram tabelados por Phillips et al.⁽²²¹⁾.

O fato da biperidina apresentar duas bandas na região ultravioleta é uma indicação que a torção ao longo da ligação central da mesma é pequena. Foi demonstrado empiricamente⁽²²²⁾ e teoricamente⁽²²³⁾ a existência de apenas uma banda nesta região quando ocorre uma grande torção na ligação central.

Weistheimer e Benfey⁽²¹⁹⁾ e McBryde⁽²¹⁸⁾ revelaram que o espectro da biperidina monoprotionada consiste de bandas I e II em 302 nm e 214 nm, respectivamente e, aquele da biperidina diprotionada consiste de uma só banda em 290 nm. Krumholz⁽²²⁴⁾ sugeriu que a segunda banda desaparece quando a molécula deixa de ser coplanar.

O espectro de R.N.M. da biperidina em vários solventes foi apresentado por diversos autores⁽²²⁵⁻²²⁹⁾.

Castellano et al.⁽²²⁵⁾ atribuíram a conformação trans-planar (ângulo inter-planar igual a 0.) à molécula da biperidina em solventes inertes. Em solventes doadores de prótons, espécies mono e diprotionadas existem em conformação transóide com ângulos inter-planares na ordem de 25.-30. e 55.-72., respectivamente. Spotswood e Tanzer⁽²²⁹⁾, entretanto, discordaram e sugeriram a não variação da conformação trans com solvente.

O espectro infravermelho afastado da biperidina tem sido bastante examinado^(196,220,230-233). No estado sólido, o

espectro consiste de bandas em 625, 430, 405, 164 e 92 cm^{-1} , onde aquelas em 625 e 405 cm^{-1} foram atribuídas aos diversos modos de deformação do anel. Estas bandas apresentaram-se em 616, 401 e 385 cm^{-1} em solução de clorofórmio.

Popov et al.⁽²³⁴⁾ fizeram as atribuições vibracionais da biperidina em região de 300 a 4.000 cm^{-1} do infravermelho.

Gondo e Kanda⁽²²⁰⁾ relataram algumas posições de pico do espectro Raman da biperidina em soluções de tetracloreto de carbono e sulfeto de carbono.

A biperidina pode perturbar o funcionamento de um sistema biológico geralmente pela captura de traços de metais. Estes metais estariam presentes como íons hidratados no meio fluido biológico ou estariam ligados por coordenação à alguma proteína contendo enxofre ou nitrogênio. Neste último caso, a biperidina poderia atacar uma posição de coordenação vaga por deslocamento de aquo grupos, alterando assim, a natureza da função enzimática⁽⁸⁵⁾.

A biperidina tem um certo valor bactericida não muito pronunciado⁽²³⁵⁾ e tem mostrado ser um útil antihelmíntico⁽²³⁶⁾.

Importantes estudos fundamentais sobre a biperidina foram realizados por Krumholz⁽²³⁷⁾ e maiores detalhes sobre esta classe de ligante pode ser encontrada nas monografias de Shilt⁽²³⁸⁾ e McWinnie e Miller⁽²³⁹⁾.

Estudos envolvendo a biperidina no Instituto de Química da USP foram realizados nos trabalhos de Senise⁽²⁴⁰⁾, Silva⁽²⁴¹⁾, Neves⁽²⁴²⁾ e Léllis⁽²⁴³⁾.

II.6. COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DA 2,2'-BIPIRIDINA

A redução polarográfica da biperidina em eletrodo gotejante de mercúrio foi estudada por Silvestroni⁽²⁴⁴⁾. Observou-se uma onda catódica com $E_{1/2} = -1,8$ V em NaOH 0,1 M atribuída à redução da biperidina envolvendo dois elétrons e dando como produto da redução um dihidroderivado. Em HCl 1 N, a onda de redução apareceu em $-0,86$ V. Em soluções tamponadas de pH entre 3,5 e 6,5, a onda se separou em duas partes, a primeira das quais correspondeu àquela obtida em soluções não tamponadas e em soluções alcalinas, enquanto a segunda apresentou um comportamento irregular de processo não esclarecido pelo autor.

A redução da biperidina em solução aquosa tamponada mostrou ser dependente do pH conforme estudos polarográficos de Zahlan e Linnell⁽²⁴⁵⁾. Uma pequena pré-onda, cuja altura era independente da concentração da biperidina, devia-se à forte adsorção do produto da redução. Seguiu-se a ela duas ondas, cujas alturas das correntes não eram diretamente proporcionais à concentração da biperidina. As ondas apresentaram-se em potenciais mais positivos à medida que o meio tornou-se mais ácido.

A biperidina apresentou duas ondas polarográficas de redução em soluções de pH entre 2 e 12 segundo Falqui e Secci⁽²⁴⁶⁾. Cada etapa da redução envolveu um elétron e um próton. O produto intermediário formado na redução foi assumido como análogo à

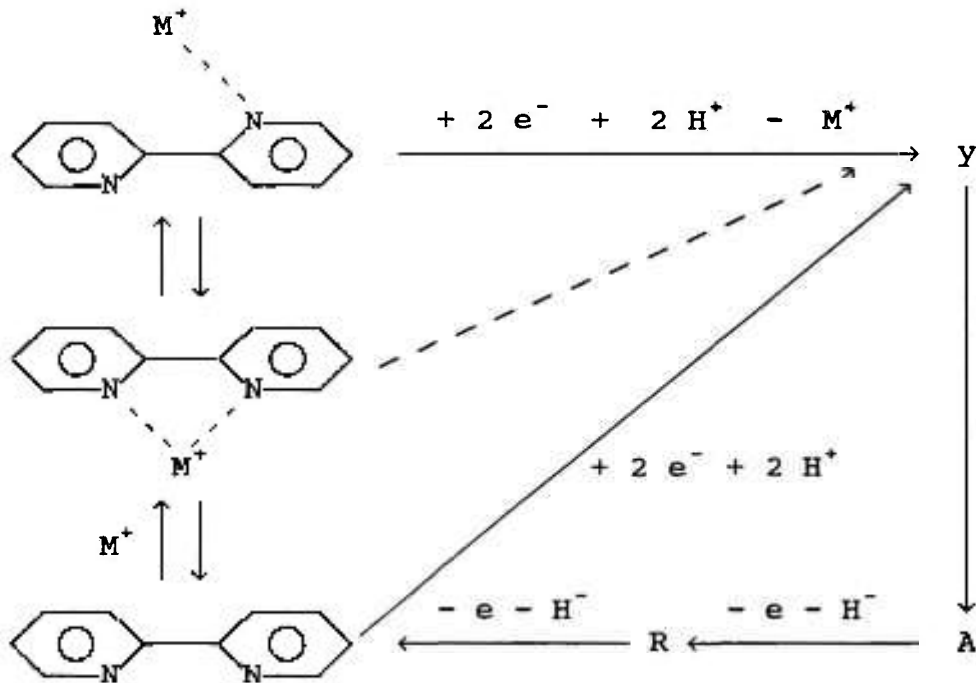
semiquinona. A bipyridina apresentou forte adsorção no eletrodo de mercúrio resultando uma pré-onda, a qual pode ser eliminada por adição de gelatina.

Tucker^(247,248) observou, na redução polarográfica da bipyridina em solução tamponada, duas ondas em - 1,55 V e - 1,78 V vs. E.C.S. . A primeira onda foi atribuída à redução da bipyridina envolvendo dois elétrons e era precedida por uma pré-onda de adsorção. A bipyridina reduzida catalisava a redução do hidrogênio originando a segunda onda. A estrutura do produto foi determinada por coulometria e infravermelho como sendo 2,2'-piridil-1,4-dihidropiridina.

A determinação polarográfica realizada por Balybin e Kotova⁽²⁴⁹⁾ de solução aquosa de 2,2'-bipyridina em LiCl 0,1 M apresentou onda de redução em - 1,82 V vs. E.C.S., cuja corrente de difusão era linearmente dependente com a altura da coluna de Hg. O coeficiente de temperatura era 1,4 - 1,5% por grau.

Erhard e Jaenicke⁽²⁵⁰⁻²⁵²⁾ estudaram a redução eletroquímica da bipyridina com eletrodo de mercúrio em solução aquosa fortemente alcalina ($12 < \text{pH} < 14$). Uma onda reversível envolvendo dois elétrons e o consumo de dois prótons foi encontrada. Na presença de eletrólito suporte contendo Li^+ , Na^+ , K^+ ou Ba^{2+} , a bipyridina formou complexo com o respectivo cátion. A forma cis do complexo era mais estável, mas a forma trans reduzia-se mais facilmente. Assim, a redução era precedida por uma etapa cinética. O produto da redução y era transformado em um segundo produto A em uma rápida reação irreversível de pseudo-1ª ordem, a qual dependia da concentração de íon hidroxila. Por oxidação eletroquímica de A, a

bipiridina podia ser regenerada via um radical intermediário, conforme esquema a seguir:



A substância A, por sua vez, sofria lentas reações consecutivas de acordo com o esquema: $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$. A reação $Y \rightarrow A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$ é uma conversão entre isômeros de dihidrobipiridina e B pode ser reduzido em etapa de dois prótons e dois elétrons em D. Há três caminhos de reação possíveis de Y para C e os autores apontaram o mais provável como sendo aquele onde D resultará em 2,3,4,5-tetrahidrobipiridina.

Wiberg e Lewis⁽²⁵³⁾ investigaram a redução polarográfica da 2,2'-bipiridina em dimetilformamida. A polarografia DC mostrou uma onda reversível envolvendo um elétron com

$E_{1/2} = - 1,59 \text{ V vs. poço de Hg.}$ Os dados da voltametria cíclica indicaram redução reversível do ligante envolvendo um elétron e produzindo um radical ânion em $- 1,60 \text{ V vs. poço de Hg.}$ O valor de $E_{1/2}$ foi correlacionado com os cálculos da Teoria do Orbital Molecular.

Alguns ligantes, entre eles a 2,2'-bipiridina, foram examinados por polarografia DC em água, metanol, dimetilformamida e acetonitrila por Görtler et al.⁽²⁵⁴⁾. As correlações entre os valores de $E_{1/2}$ e os comprimentos de onda de absorbância máxima encontrados em cada solvente foram interpretadas qualitativamente com base na Teoria do Orbital Molecular. O esquema da redução dos compostos no eletrodo foi discutido utilizando-se dados experimentais e valores calculados das densidades eletrônicas.

Krishnan et al.⁽²⁵⁵⁾ e Mulazzani et al.⁽²⁵⁶⁾ obtiveram as espécies oriundas da redução da bipiridina envolvendo um elétron em solução aquosa e não aquosa utilizando radiólise de pulso. Os potenciais de redução destas espécies em relação ao eletrodo normal de hidrogênio foram estimados.

Volke⁽²⁵⁷⁾ apresentou os polarogramas Kalousek e as curvas $i \text{ vs. } t$ para solução aquosa de bipiridina. Foi constatada a adsorção da mesma no E.G.Hg e não foi observada onda anódica. Anos mais tarde, a forte adsorção da bipiridina no eletrodo gotejante de mercúrio foi confirmada nos estudos de Sawamoto⁽¹¹¹⁾. O formato da isoterma de adsorção da bipiridina não era simples e variava consideravelmente com o potencial do eletrodo, fato este explicado pela mudança na estrutura de adsorção da mesma.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1. ESTUDOS POLAROGRAFICOS SOBRE O COMPLEXO [Co(II)(BIPY)₃]²⁺

III.1.1. Caracterização do Processo de Eletrodo de Solução Aquosa de [Co(bipy)₃]²⁺

A polarografia DC de solução aquosa do [Co(bipy)₃]²⁺ apresentou uma onda catódica em -1,21 V (vs. E.C.S.) em NaNO₃ 0,1 M ou NaClO₄ 0,1 M, cujo processo envolvia um elétron⁽²⁵⁸⁾. Este processo foi investigado por vários autores conforme descrito no capítulo II.2.

A Figura 1 mostra o estudo polarográfico de solução aquosa de [Co(bipy)₃]²⁺ 0,90 mM em NaNO₃ 0,1 M no modo DC TAST. Observou-se uma pré-onda de adsorção em -1,15 V e uma onda catódica em -1,25 V. Os potenciais de meia-onda eram: -1,10 V e -1,25 V em NaCl 0,1 M e -1,10 V e -1,20 V em Na₂SO₄ 0,033 M.

O processo de eletrodo da redução do [Co(bipy)₃]²⁺ foi caracterizado utilizando-se as técnicas de polarografia de pulso normal e reverso.

O primeiro critério empregado baseou-se na comparação do polarograma de pulso normal com o polarograma de pulso reverso. A obtenção de valores dos potenciais de meia-onda iguais e a relação das alturas da corrente catódica e da corrente anódica próxima a 1 significará processo reversível⁽⁶⁶⁾.

Inicialmente, realizou-se a determinação da resistência da cela polarográfica incluindo as junções eletrolíticas

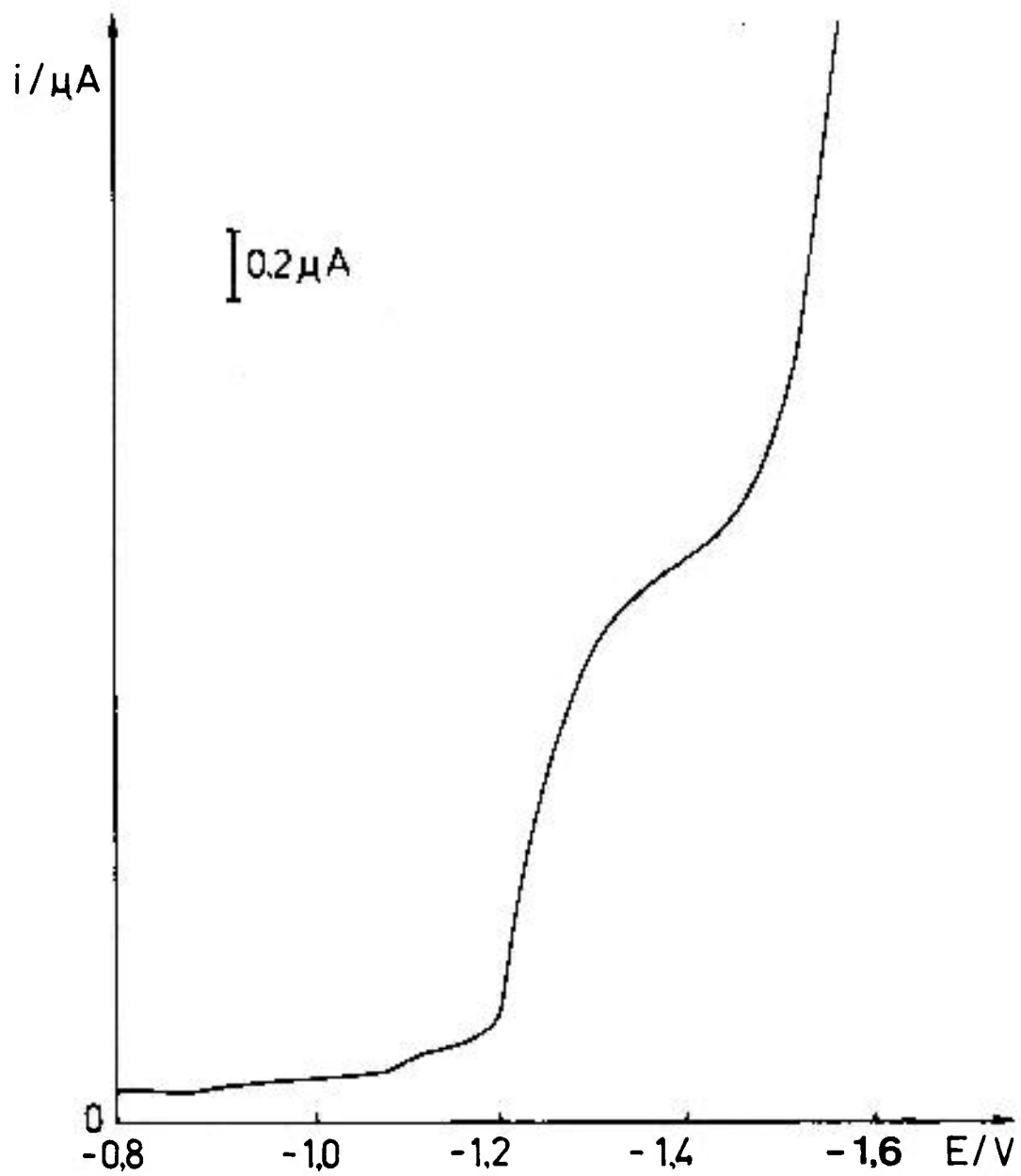


FIGURA 1 - Polarograma DC TAST de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 .

e o eletrodo referencial. A correção da queda ôhmica é necessária para a obtenção do valor de $E_{1/2}$ com precisão. A resistência da cela foi calculada segundo estudos de Meites^(4,259) e utilizando-se os polarogramas de solução padrão de $Pb(NO_3)_2$ 2,0 mM e 0,10 mM. Achou-se o valor de 2.757 ohms.

Os polarogramas de pulso normal e reverso da solução aquosa de $[Co(bipy)_3]^{2+}$ 0,90 mM em $NaNO_3$ 0,1 M (Figura 2a) mostram os seguintes fatos:

1. O polarograma de pulso reverso apresentou um máximo discreto por volta de - 1,0 V e um máximo bastante acentuado na região de - 1,1 V.
2. Os valores de $E_{1/2}$ anódico e $E_{1/2}$ catódico apresentaram uma diferença de 50 mV, após correção da queda ôhmica.
3. A razão entre a altura da corrente catódica e a altura da corrente anódica (devidamente corrigida) era maior do que a unidade.

Todos os aspectos acima apresentados para a PPN e PPR da solução aquosa de $[Co(bipy)_3]^{2+}$ em $NaNO_3$ 0,1 M repetiram-se em meio de $NaCl$ 0,1 M ou $NaClO_4$ 0,1 M.

O aparecimento de máximo nos polarogramas de pulso normal ou reverso é uma evidência da presença de fenômeno adsortivo no processo de eletrodo^(260,261). Barker e Bolzan⁽²⁶⁰⁾

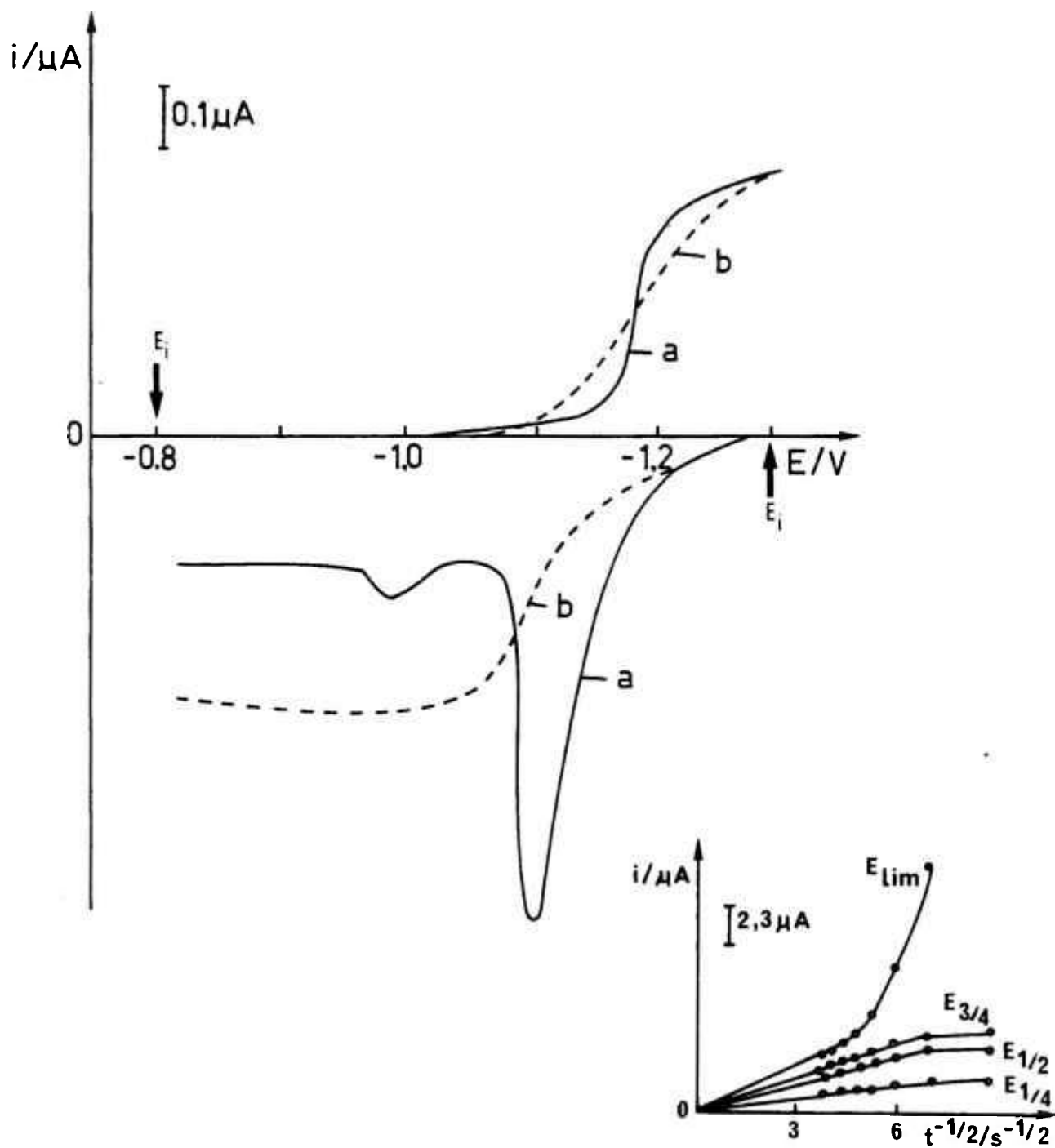


FIGURA 2 - Polarogramas de pulso normal e pulso reverso: (a) solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 0,1 M; (b) solução de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em BTEA 0,068 M. Inserido na figura está o gráfico de i vs. $t_m^{-1/2}$ referente ao polarograma de pulso reverso da solução a.

explicaram o fato com base na razão entre as concentrações das espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo em função do potencial e, considerando que a corrente faradaica ocorrerá em parte devido à redução da espécie adsorvida e em parte devido à redução da espécie não adsorvida.

Os resultados experimentais com PPR correspondem à forte adsorção do produto de redução do eletrodo em solução aquosa, ou seja, $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$.

Os polarogramas de pulso normal e pulso reverso de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em meio de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) e BTEA 0,068 M (Figura 2b) ou em meio de DMF e ITBA 0,1 M mostraram o desaparecimento do máximo polarográfico anódico. Os estudos de Budnikov et al.⁽¹⁰⁵⁾ indicaram a adsorção do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF. A ausência de máximo polarográfico na PPR pode ser justificada pela fraca adsorção do produto de redução ou porque os coeficientes de adsorção das espécies oxidada e reduzida são iguais⁽²⁶¹⁾.

Os experimentos de PPN e PPR em DMF ou $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) apresentaram ainda $E_{1/2}$ anódico e catódico com uma diferença de pelo menos 55 mV e a altura da corrente catódica era maior do que a altura da corrente anódica.

Os resultados relacionados ao primeiro critério de caracterização na PPN e PPR de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em meio aquoso, ou meio de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) ou meio de DMF permitem concluir que o processo não é governado por difusão.

O segundo critério de caracterização examinado foi o estudo da dependência da corrente em função do tempo de amostragem da corrente (t_m).

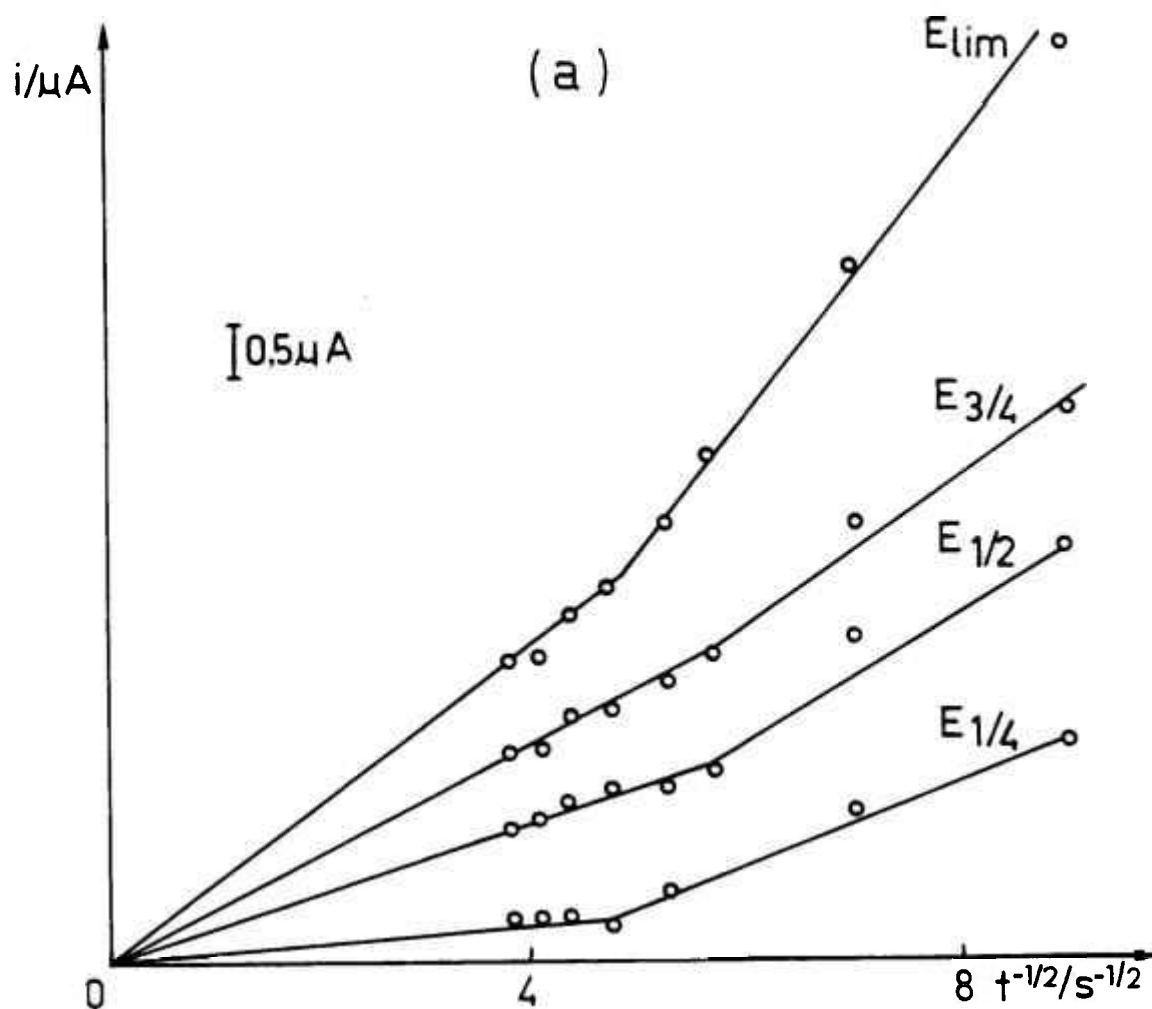


FIGURA 3a - Dependência da corrente com o tempo de amostragem de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em ClO_4^- 0,1 M.

(b)

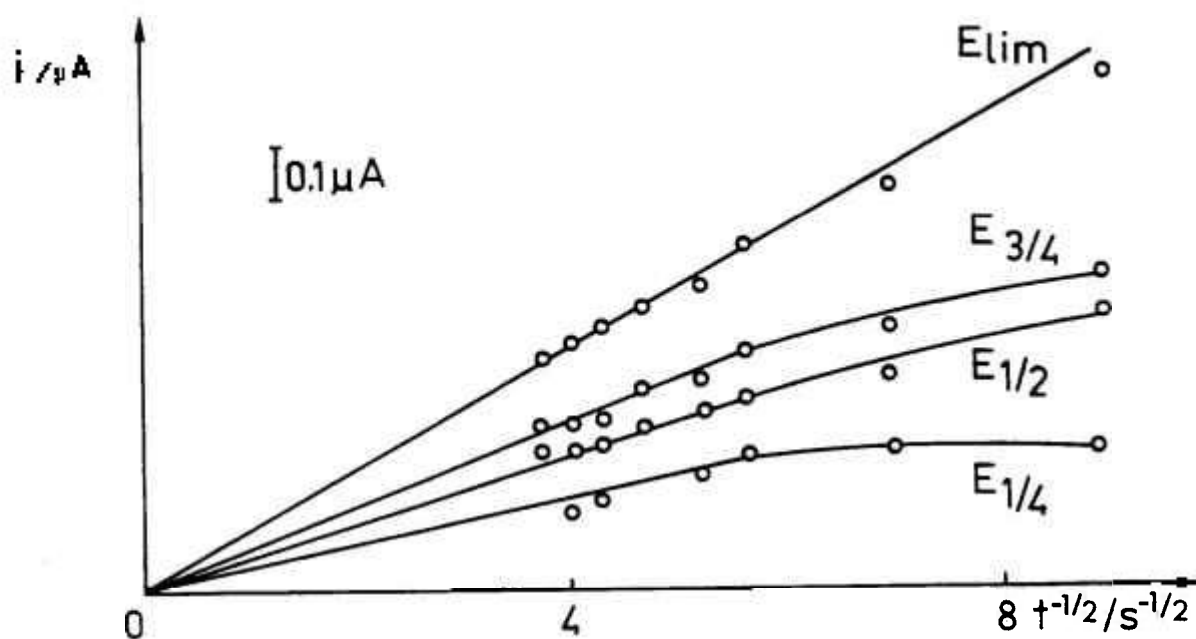


FIGURA 3b - Dependência da corrente com o tempo de amostragem de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NO_3^- 0,1 M

Os polarogramas de pulso normal para a redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foram registrados empregando-se valores de t_m de 12,50 a 71,25 ms. O gráfico de i vs. $t_m^{-1/2}$ em meio de NaClO_4 0,1 M (Figura 3a) mostrou curvas ascensionais quebradas nos tempos de duração de pulso mais baixos. Em meio de NaNO_3 0,1 M (Figura 3b), observou-se a tendência de encurvamento das retas encontradas nos potenciais $E_{3/4}$, $E_{1/2}$ e $E_{1/4}$. Um perfil semelhante foi obtido em meio de NaCl 0,1 M. A Figura 3b mostra claramente que o processo não é difusional, enquanto a Figura 3a mostra comportamento inusitado do aumento acentuado da corrente com $t_m^{-1/2}$, parecendo tratar-se de processo regenerativo pelo ClO_4^- .

Pode-se inferir dos critérios examinados em PPN e PPR que o processo de eletrodo da redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ não é difusional e está acoplado à forte contribuição de fenômeno adsorptivo em meio aquoso.

O sinal de corrente apresentado pelo aparelho Tacussel nas técnicas PPN e PPR corresponde à diferença entre a corrente antes e após a aplicação do pulso de potencial. No caso da varredura para potenciais positivos, o aparelho registra a diferença entre a corrente DC, originária da manutenção do potencial no patamar da onda de redução, e a corrente que flui devido à aplicação de pulso. Devido a esta sistemática de medição de corrente, um sistema irreversível poderá apresentar as correntes abaixo do eixo de corrente zero, podendo ser confundida com onda anódica. A observação de máximos no polarograma de pulso reverso ou a variação da corrente ao longo da onda com $t_m^{-1/2}$ (Figura 2a), conforme equação de Cottrell, confirmam que a onda obtida é devido à oxidação do

produto gerado na superfície do eletrodo.

III.1.2. Algumas Observações do Processo de Adsorção

Estudos de Anson e Neves⁽¹¹²⁾ e Pospíšil^(113,115) revelaram a interação dos complexos de metais de transição bivalentes e bipyridina com ânions especificamente adsorvidos do eletrólito suporte levando à formação de uma camada compacta adsorvida sobre o eletrodo. No presente estudo, observou-se que a indução da adsorção na solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ocorreu na ordem: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$.

O estudo do comportamento da curva corrente-tempo pode comprovar e pode prover informações adicionais sobre o tipo de processo de eletrodo^(8,10,262).

A Figura 4a apresenta o polarograma DC TAST de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 0,1 M. A comprovação de formação de um filme bloqueador foi realizada pelo registro da curva i vs. t em diferentes potenciais ao longo da onda (Figura 4b). As curvas obtidas em potenciais no pé-da-onda, - 1,15 V e - 1,20 V, apresentam comportamento indicativo de bloqueio do eletrodo em virtude da adsorção do produto da redução eletroquímica. A aplicação de potenciais mais negativos permitiu a redução de todo o material que chegava à superfície do eletrodo e a corrente mostrou-se proporcional à $t^{1/6}$ (262,263).

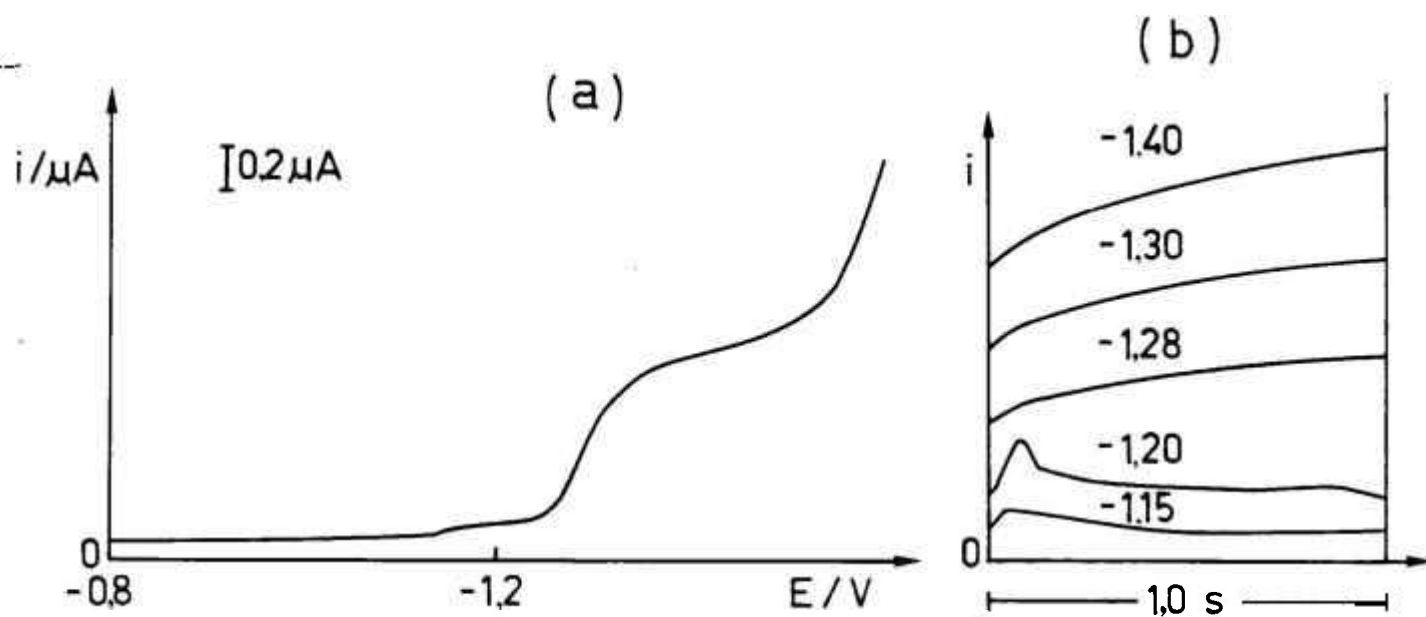


FIGURA 4 - Solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 0,1 M: a) polarogramas DC TAST; b) respectivas curvas i vs. t obtidas em diferentes potenciais.

As curvas i vs. t em diferentes potenciais foram registradas durante varredura em velocidade baixa com a técnica de PPN, ao trabalhar-se com solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 0,1 M e potencial inicial em - 1,0 V (Figura 5). Observa-se que a curva obtida em potencial próximo ao pé-da-onda apresenta um comportamento indicativo da formação de filme adsortivo.

Na Figura 6 apresentam-se as curvas i vs. t resultantes de estudo polarográfico de pulso reverso para solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 0,1 M e potencial inicial em - 1,4 V. As curvas representam a variação da corrente ao longo da aplicação do pulso em diferentes potenciais definidos durante a varredura. O fenômeno de adsorção bastante pronunciado no polarograma de pulso reverso foi ratificado no registro das curvas i vs. t . A curva 2, obtida em potencial próximo ao $E_{1/2}$, apresenta o valor de corrente mais alto no tempo correspondente ao final do pulso. Kato e colaboradores⁽¹¹⁹⁾ sugeriram que a adsorção do $[\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_3]^+$ ocorre na forma de uma multicamada.

A investigação da cinética de transferência de elétrons para os complexos de metais de transição e bipyridina não é encontrada em literatura porque em soluções aquosas a avaliação dos parâmetros eletroquímicos observáveis é obscurecida pela ocorrência de fenômeno de adsorção forte. Os efeitos da adsorção, a qual acompanha a etapa de transferência de carga heterogênea foram também detectados em solução não-aquosa de maneira bastante acentuada em acetonitrila⁽¹¹⁴⁾ e de forma moderada em dimetilformamida⁽¹⁰⁵⁾. A determinação dos parâmetros cinéticos utilizando equações que consideram a influência da adsorção foge da abrangência deste trabalho.

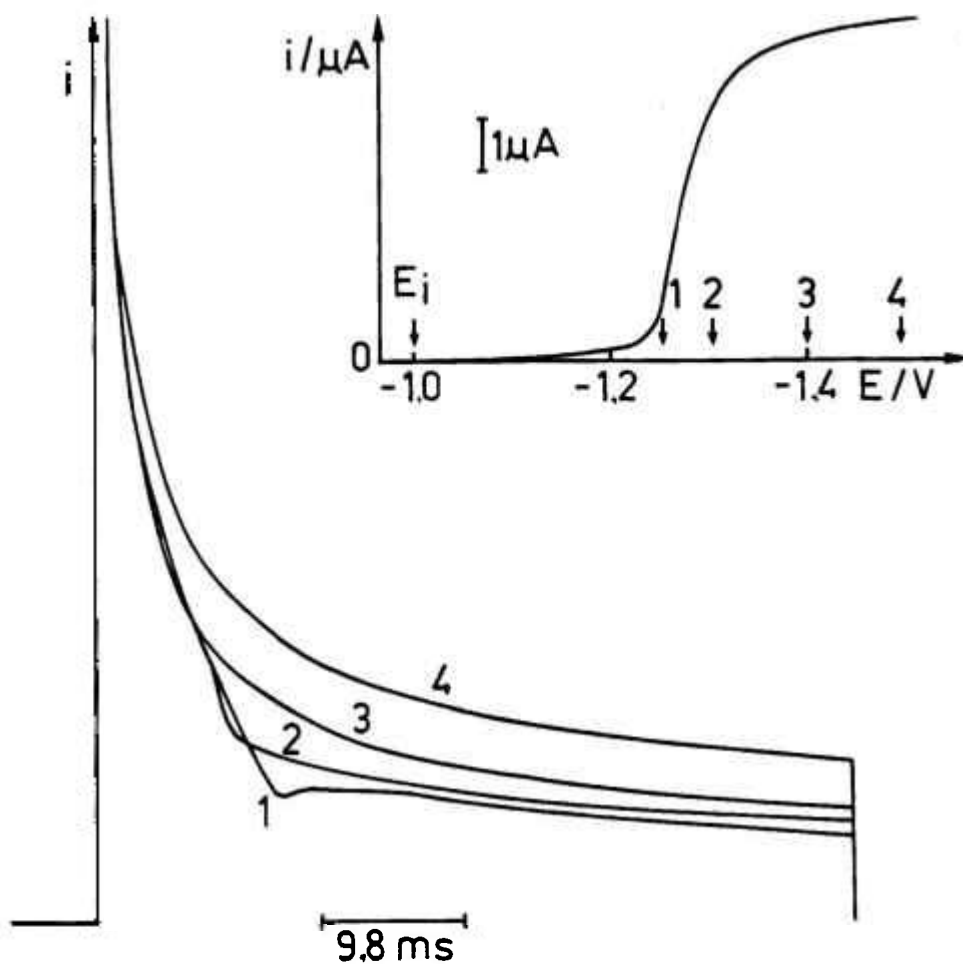


FIGURA 5 - Curva i vs. t para solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaNO_3 0,1 M registradas durante PPN em diferentes potenciais. Em detalhe está o polarograma correspondente, no qual são definidos os potenciais onde as curvas i vs. t foram registradas.

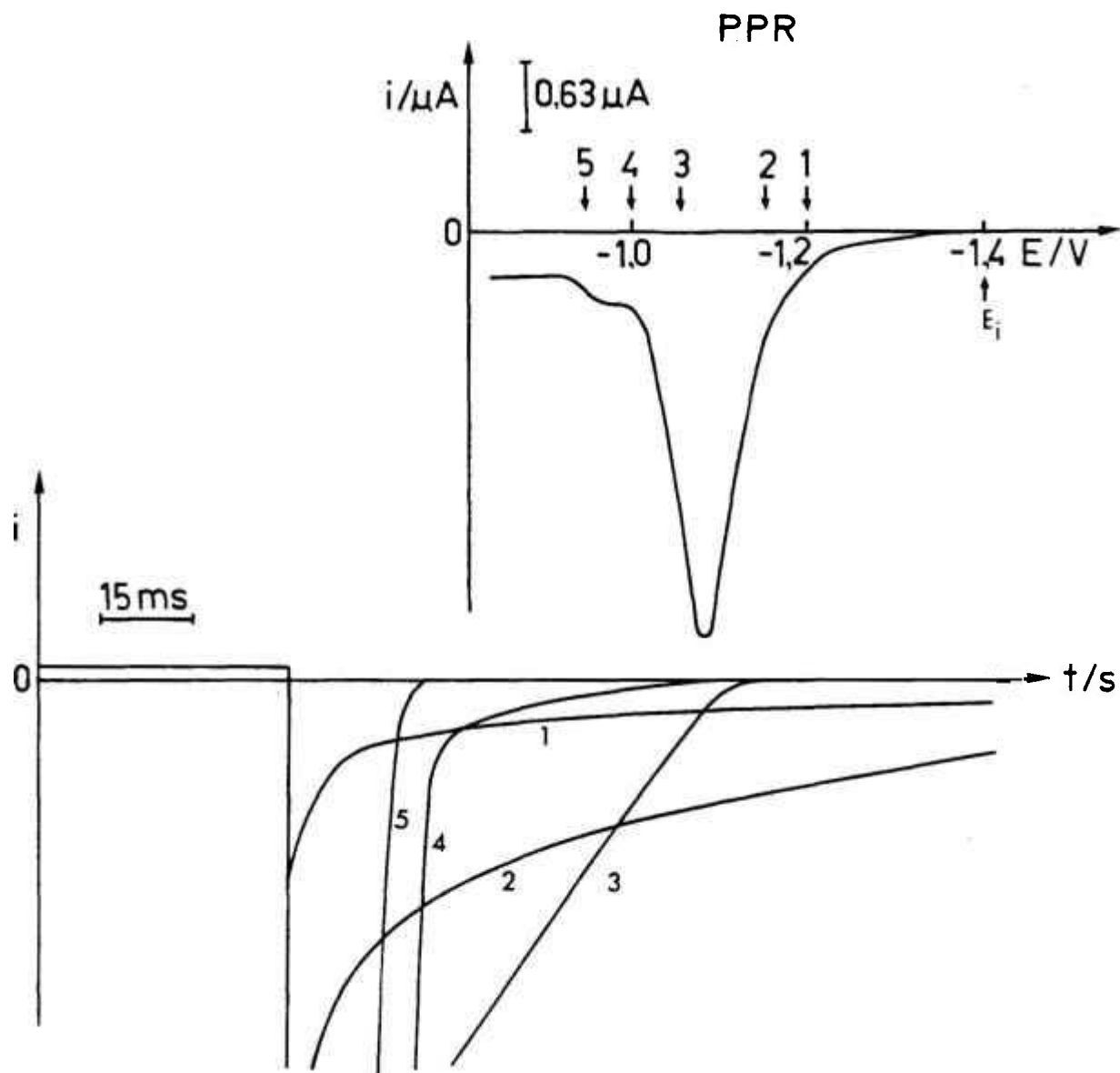


FIGURA 6 - Curvas i vs. t para solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $0,90\text{ mM}$ em NaNO_3 $0,1\text{ M}$ registradas durante PPR em diferentes potenciais. Em detalhe está o polarograma correspondente, no qual são definidos os potenciais onde as curvas i vs. t foram registradas.

III.2. ESTUDOS COULOMÉTRICOS A POTENCIAL CONTROLADO DE SOLUÇÃO
AQUOSA DE [Co(bipy)₃]²⁺

A análise coulométrica a potencial controlado determina a quantidade de uma substância, a qual é eletrolisada no eletrodo de trabalho cujo potencial é mantido constante durante o processo. O requisito fundamental do método coulométrico é a eficiência de cem por cento da reação eletródica. Tal fato permite a determinação da massa da substância que reagiu por meio da lei de Faraday:

$$N = \frac{Q}{n.F} \quad (37)$$

onde Q é a quantidade de eletricidade em coulombs, n é o número de elétrons envolvidos na reação, F é Faraday (96487 coulombs) e N é o número de moles da substância eletrolisada.

A determinação do número de elétrons e o comportamento da corrente da eletrólise com o tempo durante a coulometria a potencial controlado podem ser usados para elucidar o mecanismo envolvido na reação eletródica. A discussão detalhada sobre a técnica coulométrica pode ser encontrada nas monografias de Bard e Santhanam⁽²⁶⁴⁾ e Harrar⁽²⁶⁵⁾.

A coulometria consiste no consumo da espécie eletroativa, cuja diminuição da concentração pode ser acompanhada pela corrente polarográfica correspondente. Se esta corrente for diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa

remanescente na solução, a dependência da corrente com a quantidade de eletricidade (gráfico i vs. Q) apresentará uma relação linear. A extrapolação para corrente igual a zero possibilitará a determinação da quantidade de carga necessária para a substância ser totalmente eletrolisada. De posse do valor de Q é possível encontrar-se o número de elétrons envolvidos na reação ou a quantidade da substância a ser determinada empregando-se a equação de Faraday, sem a necessidade de realizar coulometria exaustiva.

Uma outra aplicação da coulometria a potencial controlado é a eletroquímica preparativa, onde um elemento pode ser reduzido adequadamente no poço de mercúrio a um estado de oxidação mais baixo. Esta espécie em solução, por sua vez, pode ser estudada por técnicas polarográficas, espectrofotométricas ou outras, desde que tenha um tempo de vida razoável. Este trabalho geralmente focaliza sua atenção na pesquisa das propriedades do produto da coulometria.

A Figura 7 apresenta a dependência da corrente limite em função da quantidade de eletricidade aplicada para a solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaCl 0,1 M e em detalhe a onda catódica típica. O potencial foi fixado em - 1,40 V, correspondendo ao patamar da onda catódica do processo $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_3]^+$. A quantidade de eletricidade total (Q_t) para reduzir todo o $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ foi calculada pelo uso da lei de Faraday. Observou-se que a corrente catódica decresceu até entrar em patamar com a aplicação sucessiva de quantidade de carga, indicando não haver mais a redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ou que o mesmo era regenerado.

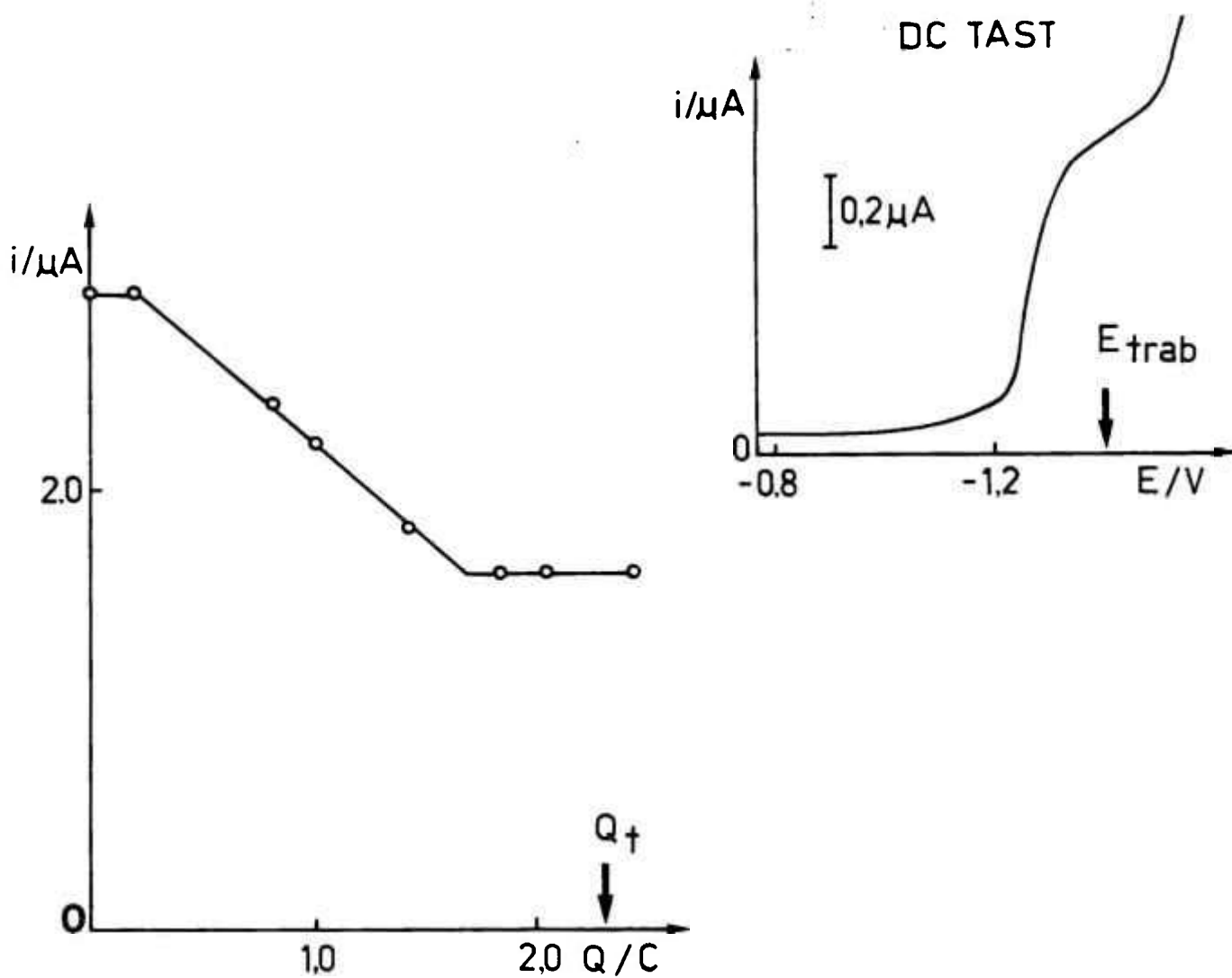
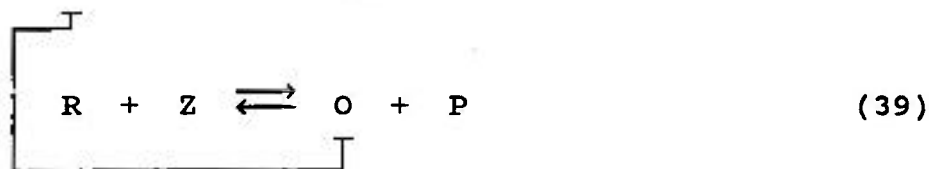


FIGURA 7 - Dependência da corrente com a quantidade de eletricidade de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaCl 0,1 M. Em detalhe está o polarograma DC TAST.

No caso de processo catalítico catódico, o mecanismo redox típico envolvido pode ser representado pelo esquema:



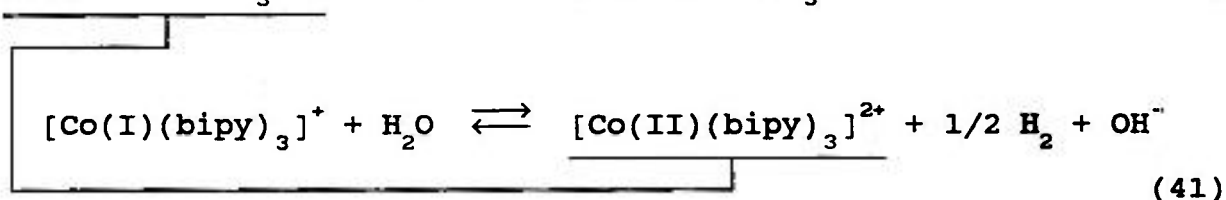
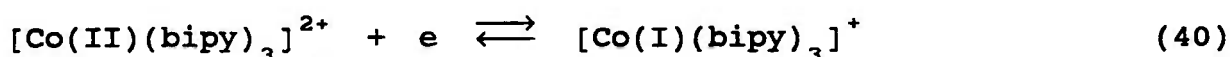
A eletrólise inicia-se com O e Z presentes em solução, onde Z se reduz com maior sobretensão comparativamente a O ou é eletroinativo. A velocidade da reação eletroquímica (38) decresce com o decorrer da eletrólise por causa do decréscimo de O no seio da solução. Ao mesmo tempo, a velocidade da reação química (39) irá aumentar devido ao crescimento de R. Em dado momento, será alcançada a situação na qual as velocidades das duas reações se tornam iguais e a corrente atinge um valor constante. A espécie Z pode ser o íon hidrogênio da água ou algum constituinte do eletrólito suporte de natureza oxidante. No presente caso, aproximadamente quando 3/4 do $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ se formou restando 1/4 do $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ inicial ocorria a igualdade das duas velocidades.

A comprovação da hipótese em questão pode ser ratificada pela identificação dos produtos encontrados em solução após coulometria exaustiva. A determinação e identificação do produto ou produtos auxilia a elucidação do mecanismo da reação que

ocorre na coulometria, como exemplifica Pletcher⁽¹⁶⁾.

A investigação dos possíveis produtos da coulometria revelou a existência de ciclo catalítico com a participação do próton da água como principal agente oxidante envolvido na reação. As medições de pH com eletrodo de vidro combinado mostraram que a solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ com $\text{pH} = 7,2$ tornava-se alcalina ($\text{pH} = 9,0$) após a coulometria exaustiva. Este fato também foi comprovado com o uso da fenolftaleína.

O mecanismo catalítico proposto foi:



onde os complexos $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_3]^+$ encontram-se em equilíbrio com as respectivas espécies dissociadas e bipy em solução.

A redução da água pelo complexo de cobalto (I) e bipyridina foi estudada em detalhes nos artigos de Creutz e colaboradores⁽¹³⁸⁻¹⁴²⁾. O complexo $[\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_3]^+$, o qual é um forte agente redutor, reage com o H_3O^+ formando primeiramente o complexo hidreto $[\text{Co}(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{H}]^{2+}$, instável, como intermediário e, em seguida, regenera o $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$. A reação (41) ocorre em etapas e

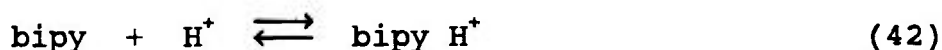
depende da concentração do complexo de Co(I) e do pH do meio⁽¹³⁹⁾.

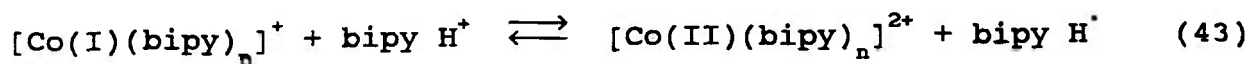
Outros fatos relevantes observados nos estudos coulométricos foram:

1. O $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ é ligeiramente solúvel em água. A aplicação de quantidade de carga na solução aquosa de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ mostrou a formação de precipitado azul-escuro sobre a superfície do poço de mercúrio.
2. Não foi observada a onda anódica referente ao processo $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+ \rightleftharpoons [\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+} + e$.

O papel oxidante do próton foi comprovado por outras experiências. A coulometria a potencial controlado da solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ 0,90 mM em meio aquoso ácido ($[\text{H}^+] \sim 5,0$ mM) revelou que a corrente catódica era independente da quantidade de eletricidade aplicada (Figura 8). Houve total regeneração do $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$, pois 2,42 coulombs (Q_t) seriam suficientes para eletrolisar todo o complexo inicial para $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$. Não ocorria, portanto, a formação do precipitado azul-escuro com a aplicação de carga.

Em meio ácido, a bipyridina protonada compete com H_3O^+ na reação com o complexo de Co(I)⁽¹³⁹⁾:





onde a velocidade da reação (43) depende do pH e do número de coordenação do complexo (n).

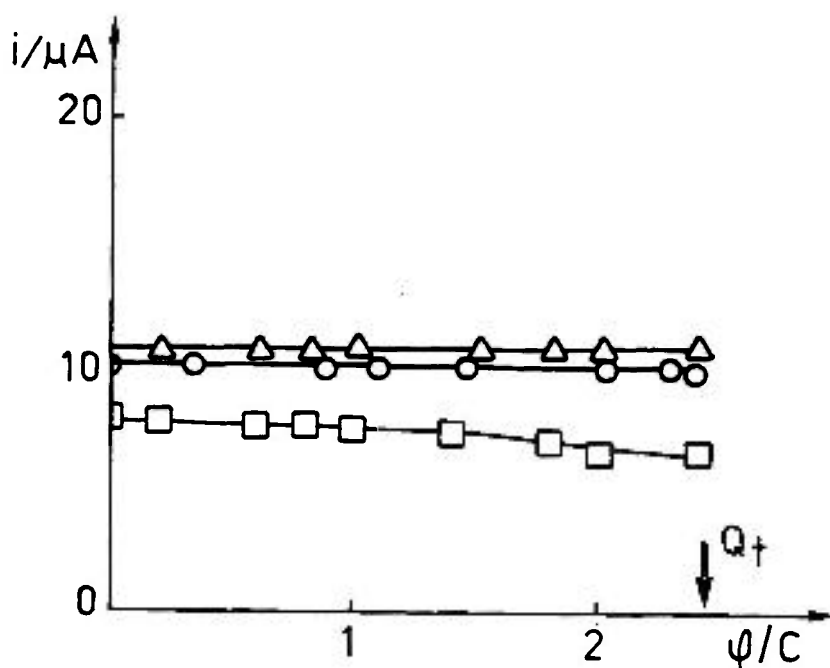


FIGURA 8 - Dependência da corrente com a quantidade de eletricidade. Solução aquosa de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ 0,90 mM e $I = 0,1$ em:

○	HCl	4,3 mM
Δ	HNO ₃	5,0 mM
□	H ₂ SO ₄	4,7 mM

A aplicação de 10% do valor da quantidade de carga necessária para reduzir totalmente $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ 1,0 mM a $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ em solução aquosa resultou na formação de precipitado azul-escuro. Adicionou-se sobre esta solução $[\text{H}^+] = 0,10$ mM. Ocorreu a imediata solubilização do precipitado e a polarografia da solução resultante mostrou corrente de intensidade superior ao valor da corrente catódica antes da eletrólise. Tal fato demonstrou que todo o complexo de cobalto monovalente foi reoxidado a cobalto divalente e a presença de excesso de H^+ exacerbou a corrente comprovando o caráter catalítico.

Em experimento semelhante, aplicou-se 10% do valor da quantidade de carga necessária para reduzir totalmente $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ 1,0 mM a $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ em solução aquosa resultando na formação do precipitado azul. Realizou-se medições da corrente catódica com o tempo. A corrente catódica voltou a 93,5% do valor inicial (antes da eletrólise) após duas horas, mostrando a lenta solubilização do complexo azul. A solução foi mantida sob atmosfera inerte durante o tempo de espera para evitar-se a oxidação do complexo de Co(I) pelo oxigênio.

A Figura 9 mostra a dependência da corrente com a quantidade de eletricidade de solução aquosa de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ $0,90 \times 10^{-4}$ M em NaNO_3 0,1 M. A corrente catódica permaneceu independente do acréscimo de quantidade de carga até o valor teórico necessário para eletrolisar totalmente o complexo inicial. A velocidade do processo eletroquímico é igual ou menor que a velocidade do processo químico desde o início da eletrólise para esta concentração de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ dez vezes menor do que aquela dos experimentos

mencionados anteriormente.

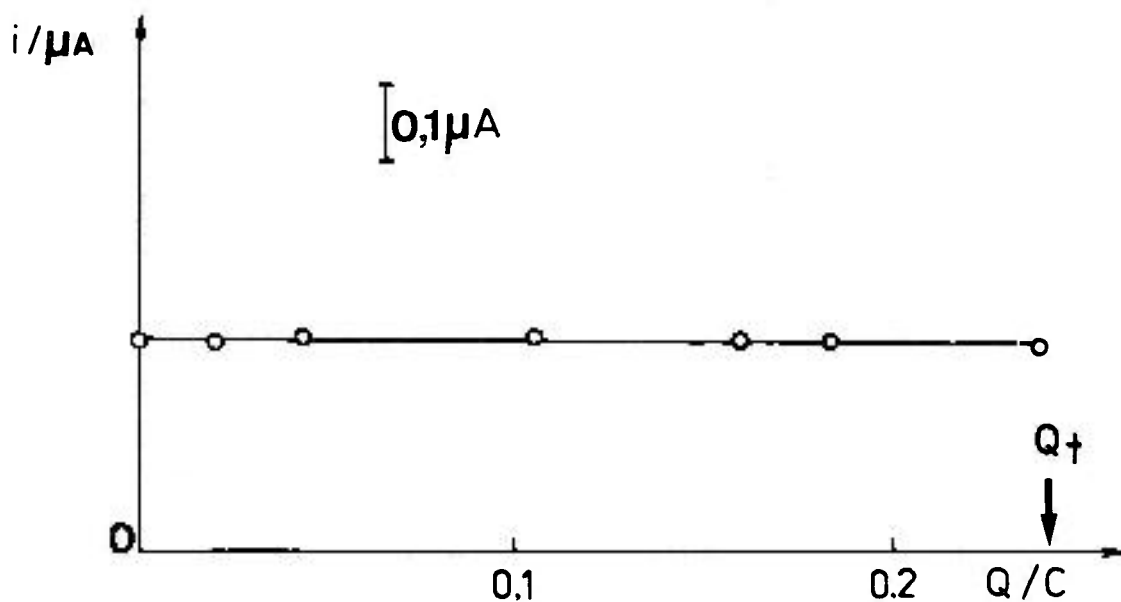


FIGURA 9 - Dependência da corrente com a quantidade de eletricidade de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $0,90 \times 10^{-4}$ M em NaNO_3 0,1 M.

A independência da corrente com a quantidade de carga aplicada foi observada por Macedo⁽⁵⁸⁾ no estudo do sistema catalítico N_3^-/HN_3 e $\text{Ru}(\text{IV})$.

No caso de processo catalítico de eletrodo, a extrapolação da porção retilínea do gráfico i vs. Q poderá fornecer o número de elétrons aparentes envolvidos na reação (n_{ap}), cuja definição é encontrada no trabalho de Geske e Bard⁽²⁶⁶⁾. Quando o potencial de trabalho foi fixado no potencial limite da onda

catódica encontrou-se $n_{ap} = 2,2$ e quando o potencial de trabalho foi fixado no pé-da-onda encontrou-se $n_{ap} = 1,2$. A comparação dos valores de número de elétrons encontrados levou a concluir que na redução estão envolvidos mecanismos diferentes. No pé-da-onda, o processo favorece a formação de $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ e no potencial limite favorece a formação de Co(0) . Outra evidência experimental para confirmar esta afirmativa é que a solução eletrolisada com potencial fixo no $E_{1/4}$ apresentava apenas precipitado azul-escuro enquanto a solução eletrolisada no E_{lim} apresentava também precipitado preto insolúvel em água.

Os valores de número de elétrons aparente refletem também a ocorrência de processo catalítico repetitivo. Caso contrário, encontrar-se-ia valores inteiros de n .

Todos os fatos observados na coulometria de solução aquosa de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ em NaCl 0,1 M se repetiram em meio de: NaClO_4 0,1 M, Na_2SO_4 0,033 M e NaNO_3 0,1 M.

No caso do NaNO_3 , a quantificação do nitrito foi realizada para verificar se o papel principal na oxidação do $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ era exercido pelo nitrato. O procedimento adotado seguiu os estudos espectrofotométricos de Barnes e Folkard⁽²⁶⁷⁾ na obtenção da curva padrão de nitrito utilizando a reação de Griess-Ilosvay⁽²⁶⁸⁾. Os cálculos estequiométricos adequados mostraram que o nitrato era responsável por apenas 3% do processo químico oxidativo do $[\text{Co(bipy)}_3]^+$.

Kato e colaboradores⁽¹¹⁹⁾ realizaram coulometria exaustiva em - 1,4 V (vs. E.C.S.) correspondendo ao potencial limite da segunda onda polarográfica de $[\text{Co(bipy)}_3]^{3+}$ em solução tampão de

$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ (pH = 8,9) e Na_2SO_4 0,2 M. Encontraram dois elétrons envolvidos na reação global. A solução inicial amarela mudou gradualmente para incolor e um depósito azul-escuro apareceu na superfície do eletrodo de Hg. O polarograma da solução incolor não apresentava ondas e o depósito foi considerado ser o complexo bis ou tris-bipiridina Co(I).

Como era esperado, a reação do complexo de cobalto monovalente com H_3O^+ tornou-se muito lenta em meio alcalino e no estudo coulométrico não foi verificado o processo catalítico.

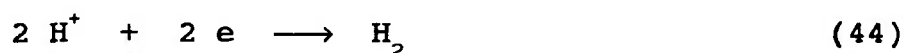
A coulometria do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em meio aprótico não deveria apresentar processo catalítico, a não ser pela interferência de algum componente do eletrólito suporte. Assim ocorreu na coulometria exaustiva de $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ em acetonitrila e PTEA 0,1 M resultando em solução azul-escura e número de elétrons igual a um⁽¹³²⁾, e em outro experimento, onde uma grande quantidade de complexo de Co(II) agiu como seu próprio eletrólito suporte⁽¹⁰⁹⁾.

Há na literatura vários exemplos de processos catalíticos caracterizados pelo uso da análise coulométrica^(264,269). Rechnitz e Laitinen⁽²⁷⁰⁾ estudaram a reação do Mo(V) com íon perclorato realizando a eletroredução do Mo(VI) no cátodo de mercúrio na presença de ClO_4^- . Efeitos catalíticos na coulometria foram observados também nas seguintes reduções: Ir(IV) na presença de ClO_3^- (271,272), Mn(I) com CN^- (273), V(IV) e V(III) em H_2SO_4 (274,275), Eu(III) em água⁽²⁷⁶⁾ e muitos outros exemplos.

III.3. CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO CATALÍTICO POLAROGRÁFICO NO SISTEMA $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{H}^+$

Os estudos coulométricos evidenciaram o mecanismo de processo catalítico envolvendo a reação do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e o próton do solvente. Este mecanismo pode ser também caracterizado pelo estudo da onda polarográfica catalítica, a qual surge quando se adiciona H^+ em solução de $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$. O seu aparecimento é devido à oxidação do $[\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_3]^+$, gerado na gota de mercúrio, pelo próton presente na solução regenerando o $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ responsável pela onda polarográfica. A verificação do processo catalítico foi efetuada segundo critérios de caracterização de processos de eletrodo apontados na literatura^(8,31).

A Figura 10 ilustra os polarogramas das soluções de NaCl 0,1 M na presença e ausência de HCl 4,3 mM e os polarogramas de solução aquosa de bipyridina 1,0 mM em NaCl 0,1 M na presença e ausência de HCl 4,3 mM. O polarograma do ácido apresentou uma onda catódica com $E_{1/2} = -1,55$ V, a qual corresponde à descarga do íon H^+ :



A bipyridina em solução aquosa mostrou uma onda em forma

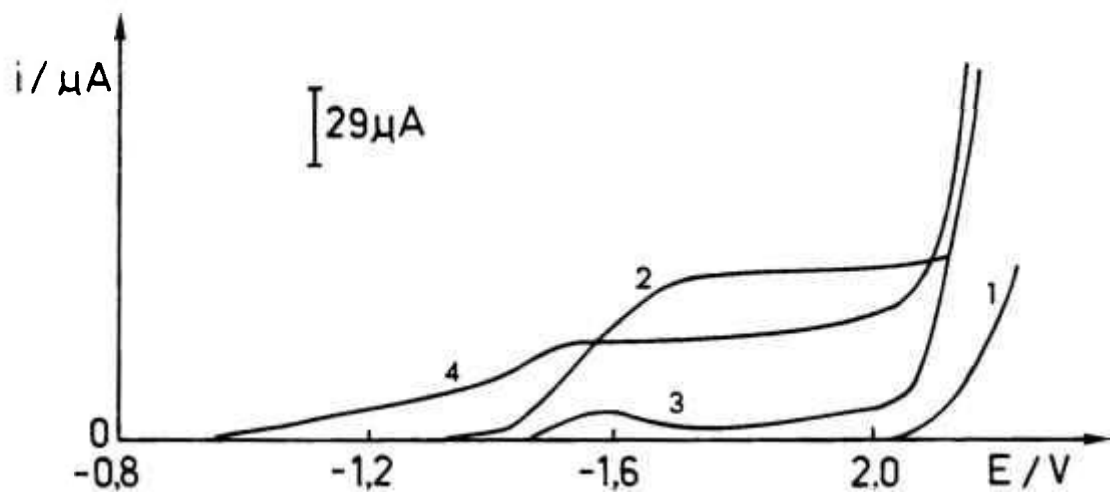
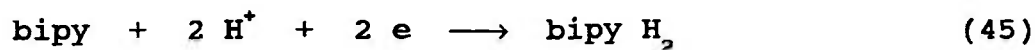


FIGURA 10 - Polarogramas DC TAST de:

- (1) solução aquosa de NaCl 0,1 M
- (2) (1) + HCl 4,3 mM
- (3) (1) + bipy 1,0 mM
- (4) (2) + bipy 1,0 mM

de pico em - 1,58 V referente ao processo:



Em solução ácida (pH 3,6), a bipyridina se protona e apresenta duas ondas envolvendo um elétron e um próton cada uma com $E_{1/2} = - 1,15 \text{ V}$ e $- 1,45 \text{ V}$, respectivamente. A descarga do íon Na^+ ocorre em potencial acima de $- 2,0 \text{ V}$.

O estudo da dependência da corrente catódica com o crescimento da concentração de próton foi efetuado para uma concentração fixa de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$. A corrente catódica com $E_{1/2} = - 1,27 \text{ V}$ permaneceu praticamente constante com a adição de HCl na faixa de $0,98 \times 10^{-6} \text{ M}$ a $1,9 \times 10^{-4} \text{ M}$. No entanto, com a adição de HCl em concentração maior ou igual a $2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, a corrente catódica aumentou e desdobrou-se (Figura 11).

A Figura 12a mostra a corrente catalítica de solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ 0,89 mM em NaCl 0,098 M em função da concentração de HCl. Observa-se o aumento da altura da corrente com a tendência de entrar em patamar devido a indisponibilidade de material a ser oxidado. O perfil de isoterma de adsorção é característico de processo catalítico^(6,8,11).

Em solução estão envolvidos vários equilíbrios. O complexo de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ encontra-se

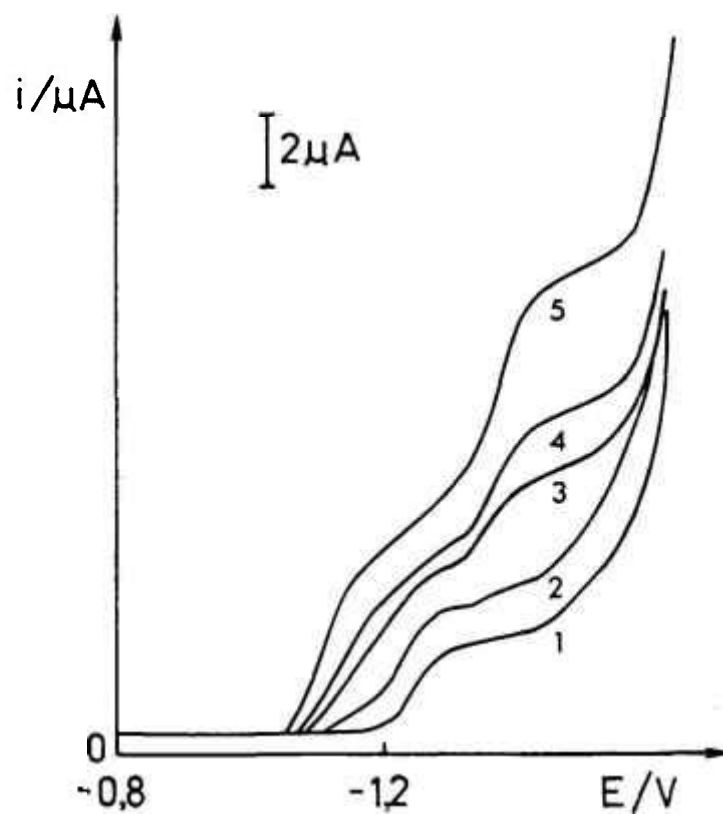


FIGURA 11 - Polarogramas DC TAST de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,90 mM em NaCl 0,1 M e HCl: (1) 0; (2) $2,0 \times 10^{-4}$ M; (3) $5,0 \times 10^{-4}$ M; (4) $1,0 \times 10^{-3}$ M; (5) $2,0 \times 10^{-3}$ M.

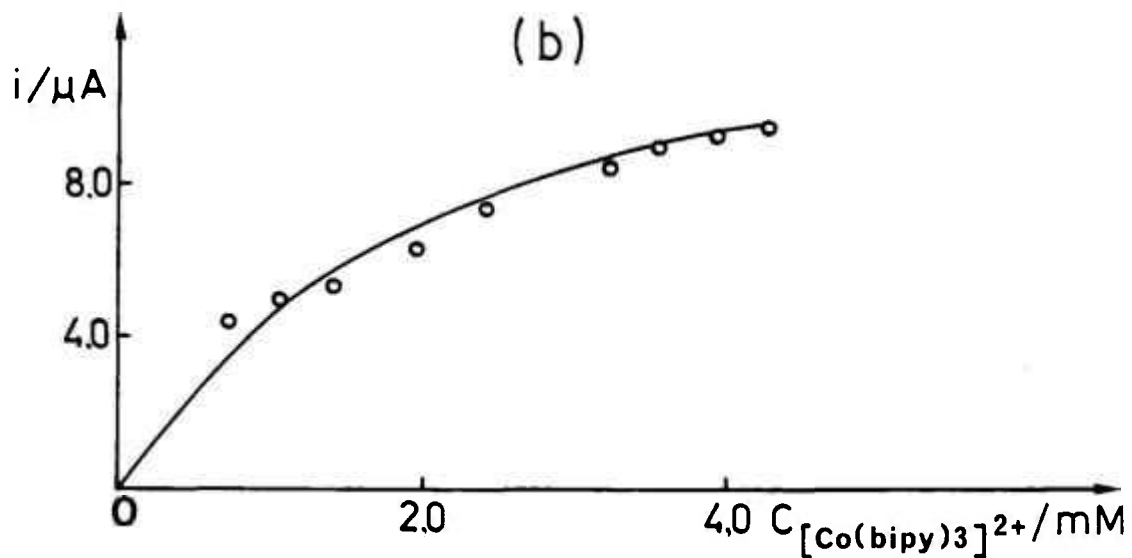
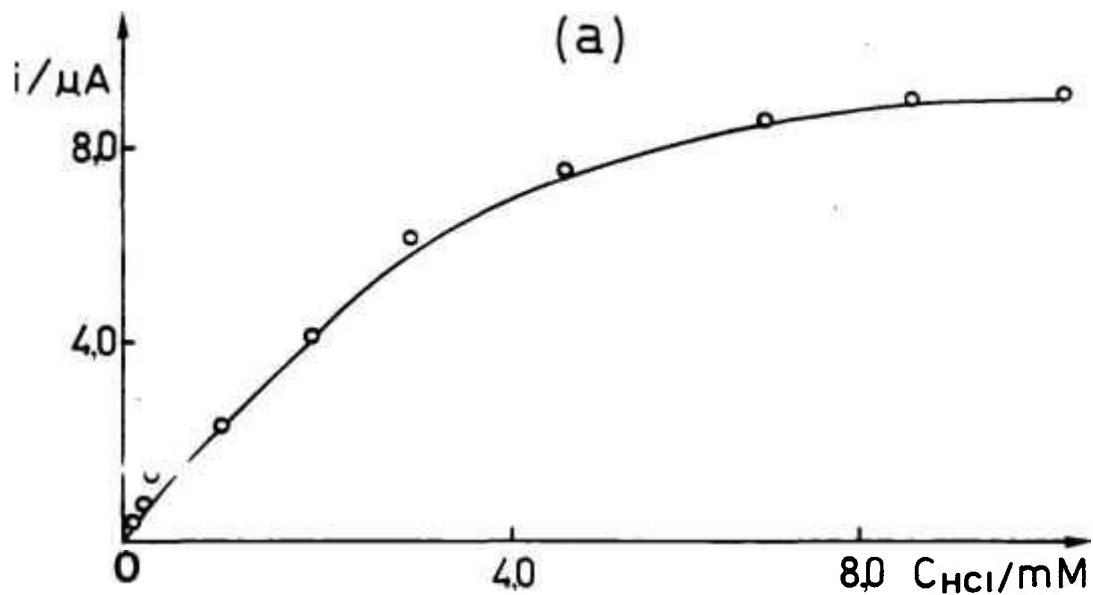


FIGURA 12 - Dependência da corrente limite em função de:
 a) $[\text{HCl}]$; para solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,89 mM em NaCl 0,098 M.
 b) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$; para solução aquosa de HCl 4,1 mM em NaCl 0,098 M.

dissociado em solução aquosa. A adição de próton aumenta a velocidade desta reação de dissociação e a bipyridina livre é protonada. A bipyridina protonada reage com o $[\text{Co(I)}(\text{bipy})_2]^+$, produto da redução eletródica, regenerando o $[\text{Co(II)}(\text{bipy})_2]^{2+}$. O envolvimento de complexos em equilíbrio na solução é refletido na mudança do potencial de meia-onda para valores mais positivos à medida que o meio torna-se mais ácido^(32,277) o desdobramento da onda ocorre devido à descarga catalítica do hidrogênio provocada pelo produto da redução da bipyridina protonada.

O mesmo perfil de isoterma de adsorção foi obtido no estudo da dependência da corrente catódica com a concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ para uma solução com concentração de HCl fixa (Figura 12b). A tendência do valor da corrente limite entrar em patamar ocorre quando o complexo metálico está em excesso na solução tornando a velocidade da reação química mais lenta e determinante comparativamente à velocidade da reação eletroquímica.

O coeficiente de temperatura varia até 2% por grau para processos difusionais segundo Meites⁽⁴⁾. Acima deste valor, há processo cinético ou catalítico acoplado ao processo eletródico. No entanto, em alguns casos este critério pode tornar-se ambíguo e, por isso, é usado como suporte de outras conclusões. Com a finalidade de determinar o coeficiente de temperatura, realizaram-se estudos sobre a influência da variação da temperatura na corrente catódica do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,89 mM em HCl 1,0 mM e NaCl 0,099 M. Obteve-se coeficiente de temperatura

igual a 2,4% para o intervalo de 15,0 a 35,0°C, indicando pequena contribuição de processo cinético ou catalítico na reação do eletrodo.

A onda catalítica polarográfica existente em solução de $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ em meio ácido foi também evidenciada pela técnica de pulso normal (Figura 13). O potencial inicial da PPN foi fixado em - 0,90 V, região onde não flui corrente. Desta forma a espécie catalítica do complexo foi gerada durante um breve espaço de tempo, ou seja, o tempo de duração do pulso. Observou-se a exacerbação das correntes catódicas com adições crescentes de HCl indicando que a reação entre $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ e H^+ é rápida, pois do contrário o processo catalítico poderia não ser detectado.

Os estudos polarográficos realizados para a solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ em meio de HCl foram repetidos em meio de HNO_3 e H_2SO_4 obtendo-se os mesmos resultados expostos nos parágrafos precedentes.

III.3.1. Avaliação da Constante de Velocidade Correspondente à Etapa Química

A constante de velocidade da reação de transferência homogênea de carga para o sistema $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$

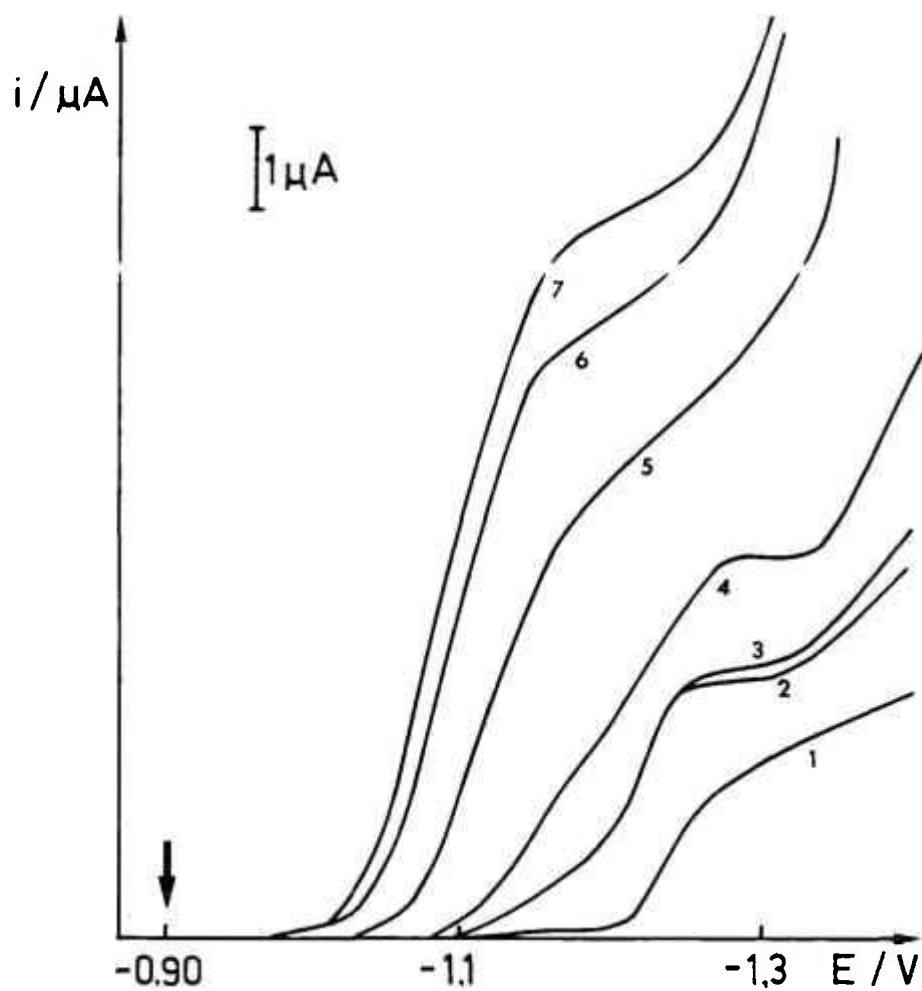


FIGURA 13 - Polarogramas de pulso normal em solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,89 mM em NaCl 0,098 M e HCl: (1) 0; (2) $0,87 \times 10^{-4}$ M; (3) $1,9 \times 10^{-4}$ M; (4) $3,0 \times 10^{-4}$ M; (5) $0,96 \times 10^{-3}$ M; (6) $1,9 \times 10^{-2}$ M; (7) $2,8 \times 10^{-3}$ M.

e H^+ pode ser obtida utilizando-se a equação deduzida por Koutecky^(30,40,278):

$$\frac{i}{i_d} = 0,812 \rho^{1/2} + 1,92 \rho^{-7/6} \quad (46)$$

onde: $\rho = k \cdot C \cdot tg$

i = corrente total no patamar da onda na presença de concentração C do oxidante

i_d = corrente total no patamar da onda na ausência do oxidante químico

k = constante de velocidade da reação homogênea

C = concentração do oxidante químico

tg = tempo de gotejamento

Os dados experimentais encontrados medindo-se a corrente catalítica em função da concentração de HCl para o sistema $[Co(bipy)_3]^{2+}$ 0,89 mM em NaCl 0,098 M foram utilizados no método da regressão não linear⁽²⁷⁹⁾ para determinar os melhores parâmetros da equação (46). O ajuste foi realizado em função da constante k , obtendo-se o valor de $2,2 \times 10^4 M^{-1} \cdot s^1$.

III.4. ESTUDOS POLAROGRAFICOS E ESPECTROFOTOMETRICOS SOBRE O COMPLEXO [Co(BIPY)₃]²⁺ NA PRESENÇA DE BOROHIDRETO

A preparação química do complexo de Co(I) e bipyridina, azul-escuro, se realiza de maneira adequada partindo-se dos correspondentes complexos de Co(II) ou Co(III) e bipyridina e reduzindo-os com borohidreto de sódio^(93,94).

O borohidreto de sódio e de outros metais alcalinos tem sido usado como agente redutor poderoso em muitas reações inorgânicas e orgânicas⁽²⁸⁰⁾. Dentre os borohidretos, o de sódio é um dos mais seletivos, pois reduz aldeídos e cetonas mas não reage com éster, amida, nitrila ou nitro-compostos sob condições ordinárias⁽²⁸¹⁾. Em solução aquosa, o borohidreto reage rapidamente com a água segundo a equação:



A reação consiste de uma série de etapas de pseudo 1ª ordem e a velocidade da reação depende do pH da solução⁽²⁸²⁾.

Os estudos polarográficos da solução aquosa de [Co(bipy)₃]²⁺ na presença de borohidreto mostraram que a reação entre o borohidreto e a água era imediata e intensa. Ocorria um forte desprendimento de bolhas na solução devido à formação do gás hidrogênio, o qual tornava os polarogramas bastante irregulares.

Uma grande quantidade de NaBH₄ era necessária para a obtenção do complexo azul-escuro, pois o borohidreto reagia

muito mais rapidamente com a água do que com o complexo de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Vl ek e Hanzlík⁽²⁸³⁾ constataram que uma solução aquosa de $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{Br}]^{3-}$ 1 mM em NaBH_4 8×10^{-2} M era completamente reduzida somente após 9 horas do início da reação. O próprio complexo monovalente que se forma também reage muito rapidamente com o próton da água regenerando o $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ inicial. A interferência do desprendimento de hidrogênio sobre os polarogramas era diminuída após no mínimo uma hora da adição de borohidreto em solução.

A procura de um solvente onde o borohidreto fosse estável fazia-se necessária para uma melhor adequação das condições experimentais. Tal situação era também pré-requisito para a adição quantitativa de borohidreto em solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e realização posterior do estudo do comportamento polarográfico desta solução.

III.4.1. Escolha das Condições Experimentais Químicas Adequadas

A estabilização do NaBH_4 ocorre em solução fortemente alcalina ou em solvente aprótico.

A preparação da solução estável de borohidreto em meio alcalino foi realizada conforme Morita e Assumpção⁽²⁸⁴⁾. Estudos qualitativos demonstraram que o complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ azul-escuro não se formava com a adição da solução alcalina de borohidreto sobre $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Tudo leva a crer na hipótese da entrada do OH^- como ligante estabilizando o cobalto divalente.

Os estudos foram direcionados à procura de um solvente aprótico adequado aos objetivos experimentais. O melhor resultado foi obtido com a N,N'-dimetilformamida (DMF). A solução de borohidreto de sódio é estável e reage imediatamente com $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em meio aquoso formando o complexo azul-escuro. A solução azul-escura permanecia estabilizada por um período de pelo menos uma hora.

A dimetilformamida é um excelente solvente para várias classes de compostos, os quais em solução são consideravelmente dissociados devido à sua alta constante dielétrica. Mann⁽²⁸⁵⁾ comenta que bons resultados são obtidos nos estudos polarográficos sem a necessidade de uma purificação prévia deste solvente. As principais propriedades físicas e químicas da dimetilformamida podem ser encontradas em diversos trabalhos na literatura⁽²⁸⁶⁻²⁸⁸⁾.

Primeiramente, foi estudada a influência da proporção $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ na reação do borohidreto com $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Essa influência foi acompanhada espectrofotometricamente com base na banda encontrada entre 620-530 nm, correspondente à cor azul do complexo de cobalto monovalente, de tal sorte que a absorbância em 580 nm em função da proporção $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ mostraria a eficiência da reação entre NaBH_4 e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ formando o complexo azul. A proporção aproximada de 2:1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$) mostrou ser a mais adequada para se trabalhar na faixa de concentração entre 0,10 a 1,0 mM. Esta proporção deve ser mantida durante o experimento, pois modifica a velocidade da reação entre o borohidreto e o complexo. Em meio onde a proporção de água é muito grande, o complexo azul não é estável por causa da sua interação com o próton e da rápida interação do próprio borohidreto com o próton da água. Por outro lado, quando a proporção de DMF é

muito alta em solução, ocorre a substituição da bipyridina por moléculas de DMF estabilizando o complexo de cobalto divalente^(289,290).

Outro fator importante a ser considerado deve-se também à cinética da reação entre o borohidreto e o $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. É necessário fixar um tempo, após a adição de BH_4^- em solução aquosa do complexo, para o início das medições. Desta maneira, a concentração do complexo de Co(I) formado dependerá apenas das concentrações iniciais dos reagentes (sob temperatura e pressão constantes). No presente trabalho, aguardava-se três minutos após a adição de solução de borohidreto para iniciar-se o registro de polarogramas. O tempo de três minutos foi escolhido arbitrariamente.

Resumindo, o borohidreto de sódio foi considerado padrão primário pesando-se analiticamente uma alíquota de 100 mg, as quais foram dissolvidas em 25 mL de DMF. As soluções de borohidreto em DMF com diferentes concentrações foram sempre adicionadas sobre um novo volume de uma solução aquosa estoque de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Em cada caso, aguardava-se três minutos após a adição de borohidreto para iniciar-se o registro do polarograma e a proporção de 2:1 ($\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$) da solução foi mantida constante.

III.4.2. Polarografia do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na Presença de Borohidreto

O polarograma DC Tast de solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$

(2:1) de NaBH_4 0,50 M em BTEA 0,067 M apresentou descarga anódica em - 0,90 V, a qual torna-se mais positiva à medida que a concentração de borohidreto é menor. A literatura aponta que o mecanismo da eletro-oxidação do borohidreto é bastante complicado e envolve reações químicas acopladas ao processo eletródico. Os estudos de Pecsok⁽²⁹¹⁾ e Gardiner e Collat⁽²⁹²⁾ mostraram que o borohidreto em solução tamponada (pH 9) apresentava duas ondas de oxidação, em - 0,11 V e - 0,64 V vs. E.C.S., com a perda de oito e três elétrons respectivamente. As reações eram irreversíveis e dependentes do pH.

O polarograma DC Tast da solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de bipyridina 1,0 mM em BTEA 0,067 M mostrou um pico catódico em - 1,65 V. Tal pico transformava-se em uma onda catódica bem definida, no mesmo potencial, quando se adicionava borohidreto 0,50 M à solução. Entretanto, quando a concentração de NaBH_4 adicionada era menor que 0,50 M, o pico apenas deslocava-se ligeiramente para potenciais mais negativos. A literatura explica tal fato como sendo a redução catalítica do próton hidrogênio na presença de bipyridina. O aumento do pH da solução diminui o formato do pico até atingir o perfil da curva em forma de "S"^(250-252,293). Por outro lado, a descarga anódica do borohidreto não foi afetada pela presença de bipyridina em solução.

Os polarogramas de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em BTEA 0,068 M com concentrações crescentes de borohidreto de sódio apresentam-se na Figura 14. Em linhas gerais, a

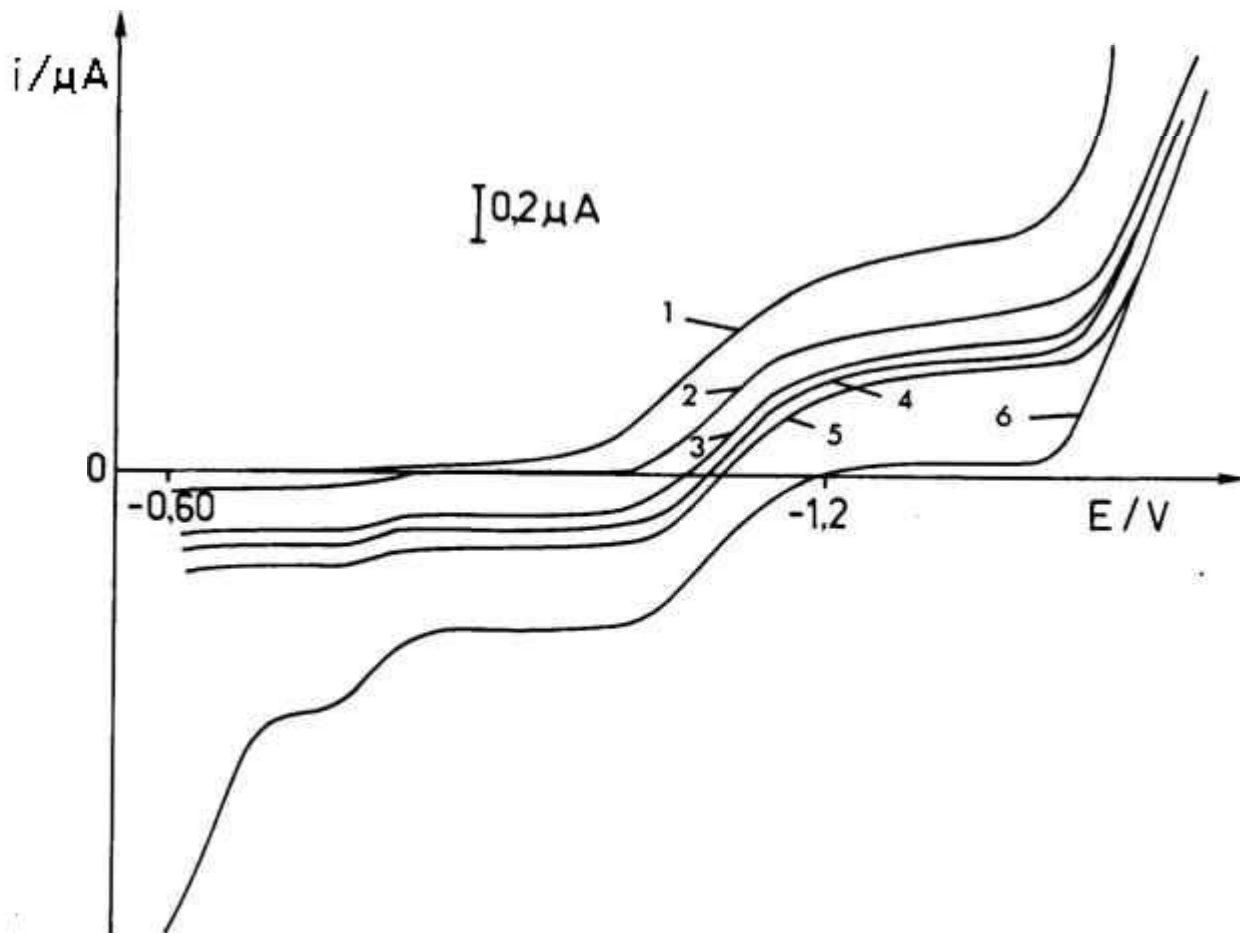
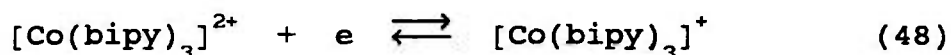


FIGURA 14 - Polarogramas DC TAST de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em BTEA 0,067 M e: (1) ausência de BH_4^- ; (2) a (6) concentrações crescentes de NaBH_4 até 250 mM em DMF.
 $E_{\text{ref.}}$: Ag/AgCl (KCl 3 M)

comparação dos polarogramas permite relatar os seguintes fatos:

1. Na ausência de borohidreto, aparece uma onda catódica em potencial de meia-onda igual a - 1,07 V, referente ao processo eletroquímico:



2. A solução amarela inicial torna-se azul com a adição de borohidreto com concentração quatro vezes maior em relação ao complexo. A onda catódica apresenta um decréscimo de cerca de 10% e o potencial de meia-onda desloca-se para potencial 30 mV mais negativo não aparecendo onda anódica.
3. A adição de borohidreto com concentração igual ou maior a oito vezes a concentração do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ torna a solução azul-escura e há o aparecimento de onda composta.
4. A adição de borohidreto com concentração igual ou maior a 250 mM conduz ao aparecimento de onda anódica no polarograma da solução azul-escura e quase total desaparecimento da onda catódica.

Os estudos polarográficos da solução de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de borohidreto foram repetidos em

outras concentrações do complexo de Co(II) e bipyridina inicial. As Figuras 15 e 16 ilustram os polarogramas de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 mM e 0,10 mM, respectivamente, na presença de concentrações crescentes de NaBH_4 . Na Figura 16 pode-se observar a onda de oxidação do NaBH_4 74,9 mM. Os mesmos aspectos arrolados para a solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM mostraram-se válidos para $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 e 0,10 mM.

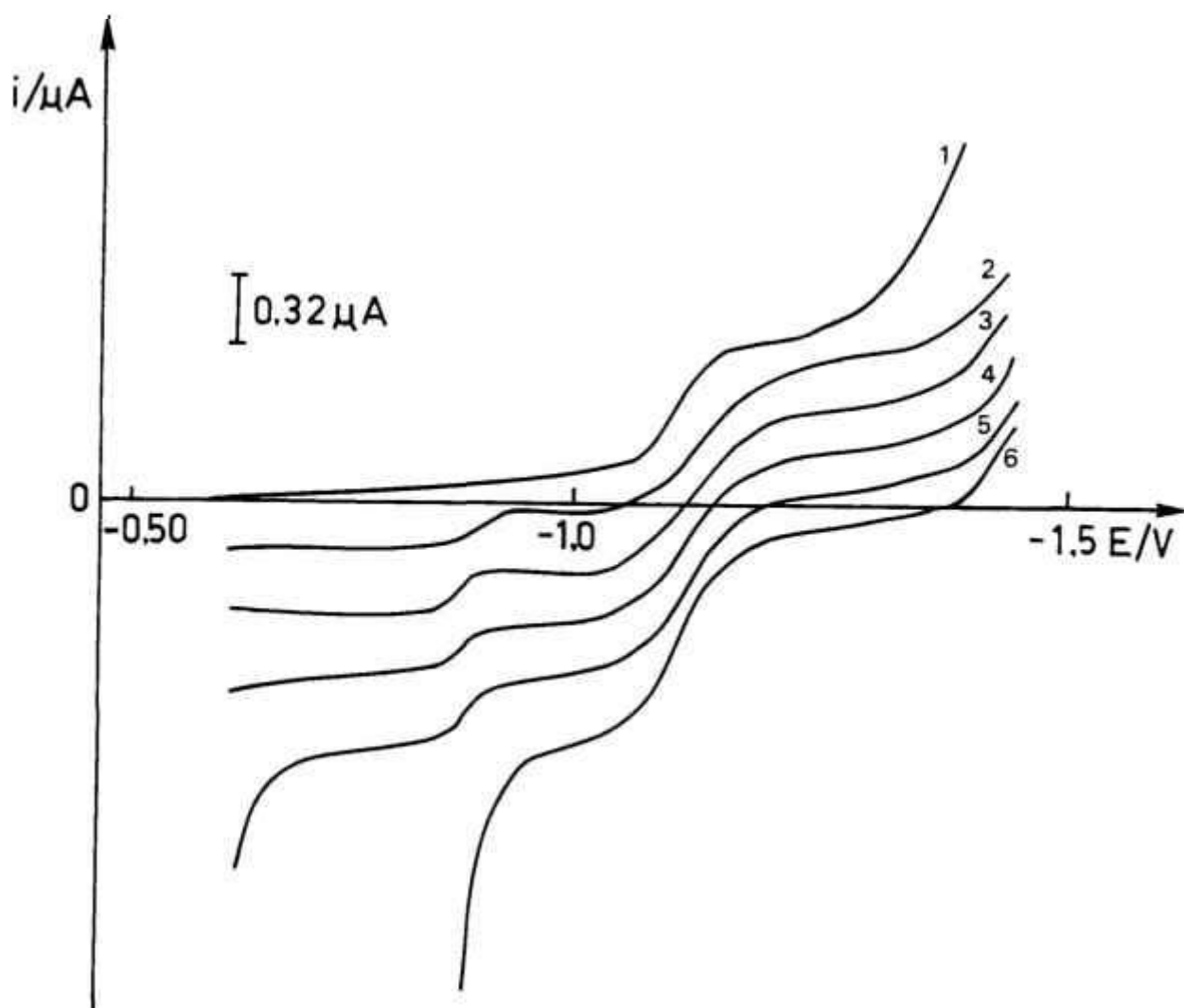


FIGURA 15 - Polarogramas DC Tást de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 mM em BTEA 0,067 M na ausência e presença de concentrações crescentes de NaBH_4 em DMF. $E_{\text{ref.}}$: Ag/AgCl (KCl 3 M).

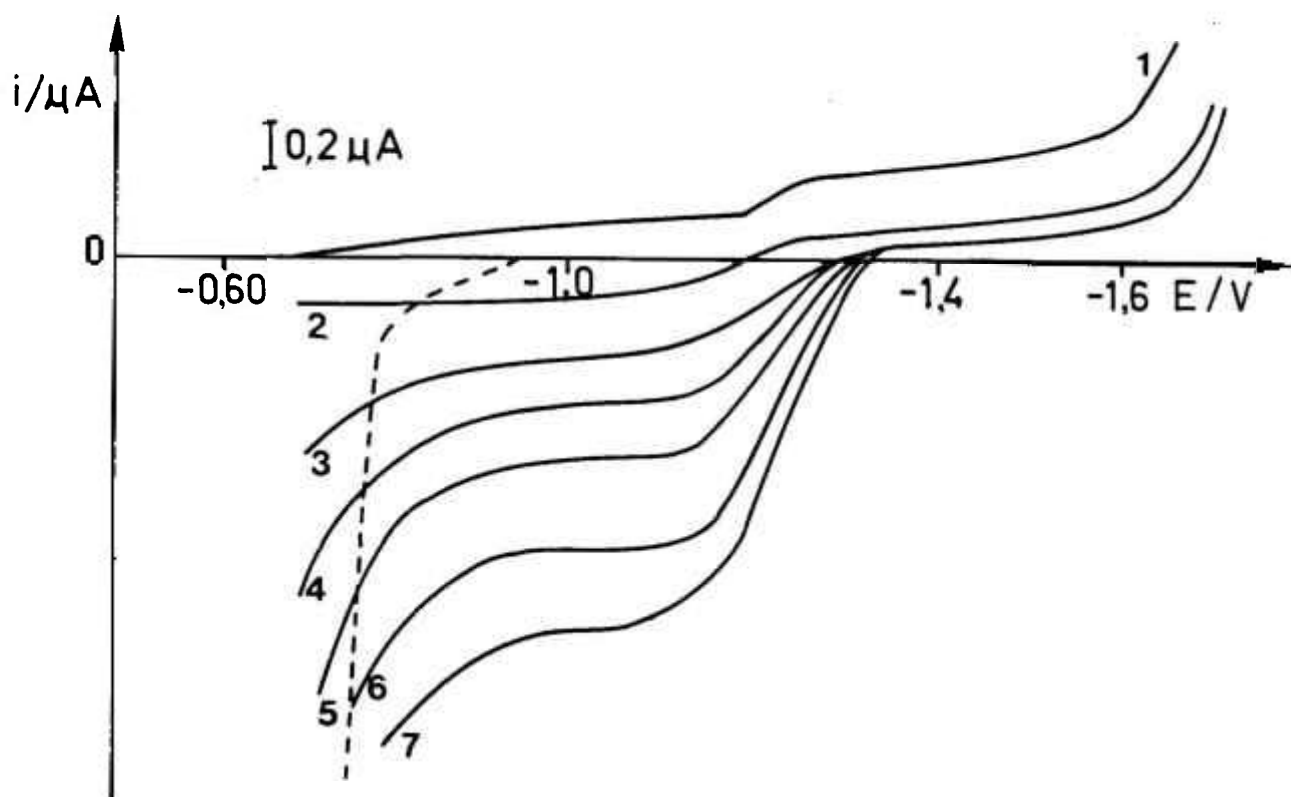
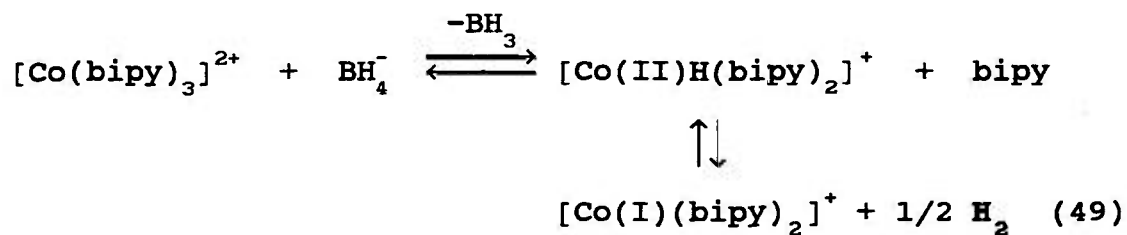


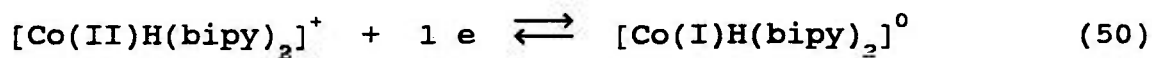
FIGURA 16 - Polarogramas DC Tast de solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $0,50 \text{ mM}$ em BTEA $0,067 \text{ M}$ na ausência e presença de concentrações crescentes de NaBH_4 em DMF. (Solução de NaBH_4 $74,9 \text{ mM}$ em $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) na linha tracejada). $E_{\text{ref.}}$: Ag/AgCl (KCl 3 M).

Os dados experimentais colhidos permitem adiantar a seguinte proposta para explicar as ondas polarográficas do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$:

a) Reação química no ânodo da solução:

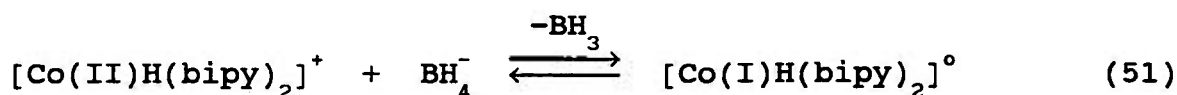


b) Onda catódica:



Considera-se a presença de hidreto como ligante devido à mudança no $E_{1/2}$ dos complexos para potenciais mais negativos.

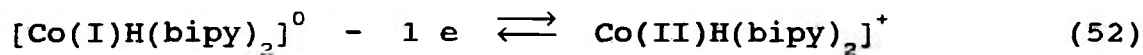
c) Excesso de borohidreto pode reduzir quimicamente o cobalto (II) e (I) conforme:



d) Onda composta:

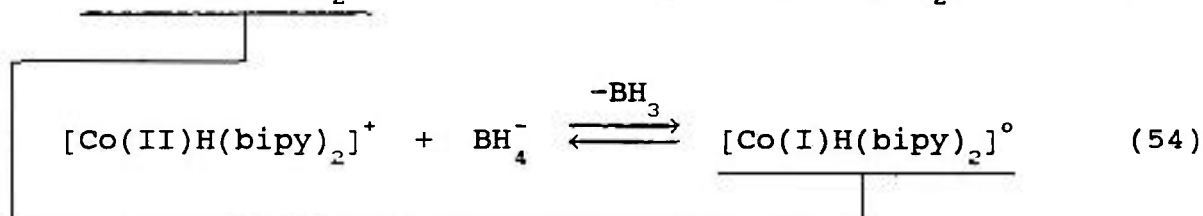
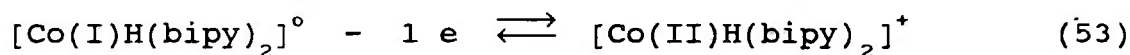
Em uma situação onde o excesso de borohidreto

permite a presença das duas formas de hidreto complexos, $[\text{Co(II)H}(\text{bipy})_2]^+$ e $[\text{Co(I)H}(\text{bipy})_2]^0$, em solução obtém-se o perfil de uma onda composta conforme as etapas eletroquímicas 50 e 52:



e) Onda anódica:

Na presença de grande excesso de borohidreto a redução química é total permanecendo apenas $[\text{Co(I)H}(\text{bipy})_2]^0$ em solução:



onde o perfil dos polarogramas (principalmente Figura 16) indicaram que a onda anódica apresenta caráter catalítico.

Cabe ressaltar que em solução estão envolvidas reações paralelas, tais como: equilíbrios de dissociação dos complexos, reação do BH_4^- com água, reação dos hidretos complexos com água. Os hidretos complexos de cobalto e bipyridina estão representados de maneira formal nos mecanismos propostos.

O estudo da química dos complexos hidreto de metais de transição apresentou um significativo desenvolvimento a partir de 1960 devido, principalmente, às propriedades catalíticas destes compostos. Alguns aspectos dos hidretos complexos foram discutidos no Capítulo II (pág. 59). O cobalto, ródio e irídio pertencem à mesma tríade na tabela periódica e seus respectivos hidreto complexos demonstram comportamento similar, conforme comenta McClue⁽²¹²⁾.

A literatura relata que os hidreto complexos mais estáveis são aqueles que contêm ligantes de campo ligante forte, tais como: fosfinas terciárias, cianeto, monóxido de carbono, etc. Sendo assim, estes compostos podem ser isolados e são estáveis ao ar e à umidade.

A cinética e o mecanismo da reação entre $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ ou $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]^{3-}$ com borohidreto de sódio têm sido extensivamente descritas⁽²⁹⁴⁻²⁹⁷⁾. O correspondente hidreto complexo, $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$, foi identificado como produto final da reação por meios espectrofotométricos, infravermelho, R.M.N. e outros métodos.

Bhayat e McWhinnie⁽²⁹⁸⁾ reportaram que a redução do bis(2,2'-bipiridina)Rh(III) com borohidreto de sódio procede via hidreto complexo lábil intermediário. A adição de trifenilfosfina permitiu a estabilização e caracterização desse hidreto complexo intermediário por meio de técnicas espectroscópicas. Quando a redução foi realizada com amálgama de sódio como agente redutor não foi obtido o hidreto complexo.

Kanai et al.⁽¹³⁵⁾ utilizaram $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^+$ como

catalisador da hidrogenação seletiva de 1,3-diolefinas. O complexo de cobalto (I) preparado com borohidreto de sódio apresentou um comportamento diferente daquele preparado com pó de zinco. Os autores consideraram a presença de hidretos complexos de cobalto no primeiro caso.

Banks, Henderson e Pratt^(125,126) observaram a redução de N_2O por borohidreto quando há $[Co(bipy)_3]^{2+}$ em solução. Posteriormente, Willett e Anson⁽¹³²⁾ não observaram ação catalítica para a redução de N_2O quando $[Co(bipy)_2]^+$ foi obtido por voltametria cíclica ou por coulometria a potencial controlado.

No presente trabalho, o precipitado azul-escuro do hidreto complexo de cobalto e bipyridina mostrou-se muito instável para ser isolado e bastante sensível ao oxigênio do ar e à umidade. Entretanto, é possível encontrar na literatura o artigo de Mestroni et al.^(128,129), os quais isolaram e caracterizaram o hidreto complexo de cobalto e bipyridina adicionando fosfina terciária em solução. Em outro trabalho, Mestroni et al.⁽⁸⁰⁾ propuseram o envolvimento do intermediário $[Co(I)H(bipy)_2]^0$ na preparação de complexos de cobalto e bipyridina di-metalo-orgânicos.

Realizados os experimentos neste item III.4.2, os resultados podem ser descritos resumidamente conforme:

1. A oxidação de borohidreto sobre a solução contendo $[Co(bipy)_3]^{2+}$ causa a formação de um complexo de cor azul-escura, solúvel, cuja estrutura formal baseada em informações da

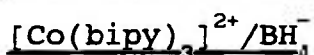
literatura foi postulada como $[\text{Co(II)H(bipy)}_2]^+$. Esta espécie pode estar em equilíbrio com $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ e H_2 no seio da solução.

2. A reação de redução do $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ pelo borohidreto é lenta, mas com grande excesso deste último o complexo inicial pode ser reduzido até o $[\text{Co(I)H(bipy)}_2]^0$.

3. O equilíbrio $[\text{Co(II)H(bipy)}_2]^+ + e \rightleftharpoons [\text{Co(I)H(bipy)}_2]^0$ pode ocorrer na superfície do eletrodo de mercúrio.

4. A onda anódica apresenta caráter catalítico após a adição de um grande excesso de borohidreto e durante um certo tempo. Caso o tempo seja prolongado, a altura da onda anódica tende a diminuir.

III.4.3. Caracterização do Processo de Eletrodo do Sistema



O mecanismo proposto para o processo eletródico

global do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e BH_4^- compreende etapas químicas e eletroquímicas. Visando uma melhor compreensão de tal mecanismo, realizou-se experimentos, os quais consistiram na variação da concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mantendo-se fixa a concentração de borohidreto em solução e a força iônica constante em 0,068 M com BTEA.

O polarograma de solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,10 mM em NaBH_4 33 mM consiste de onda composta em - 1,19 V. A adição de soluções com concentrações crescentes de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, mantendo a concentração de borohidreto fixa, mostrou o crescimento do ramo anódico até entrar em patamar por volta de 1,0 mM. Paralelamente, o ramo catódico aumentou de maneira bem mais acentuada mostrando a tendência de entrar em patamar somente na concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ igual a 3,0 mM (Figura 17). Levando-se em consideração o mecanismo proposto, evidenciou-se novamente que a redução química do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ pelo borohidreto é muito lenta. Assim, após concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ igual ou maior a 1,0 mM, a quantidade de BH_4^- em solução é insuficiente para reduzir mais o complexo e a concentração do intermediário $[\text{Co}(\text{I})\text{H}(\text{bipy})_2]^0$, responsável pela onda anódica, permaneceu praticamente constante.

Quando a concentração de NaBH_4 era 300 mM, o polarograma da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,10 mM mostrou apenas onda anódica em - 1,19 V. A corrente anódica aumentou de forma linear com a adição de concentrações de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ maiores que 1,0 mM, mantendo-se a concentração de borohidreto fixa (Figura 18). A onda anódica mostrou-se mal definida para as concentrações de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ entre 0,40 a 0,80 mM e ocorreu a formação de precipitado para a concentração de complexo de cobalto (II) maior que 3,6 mM.

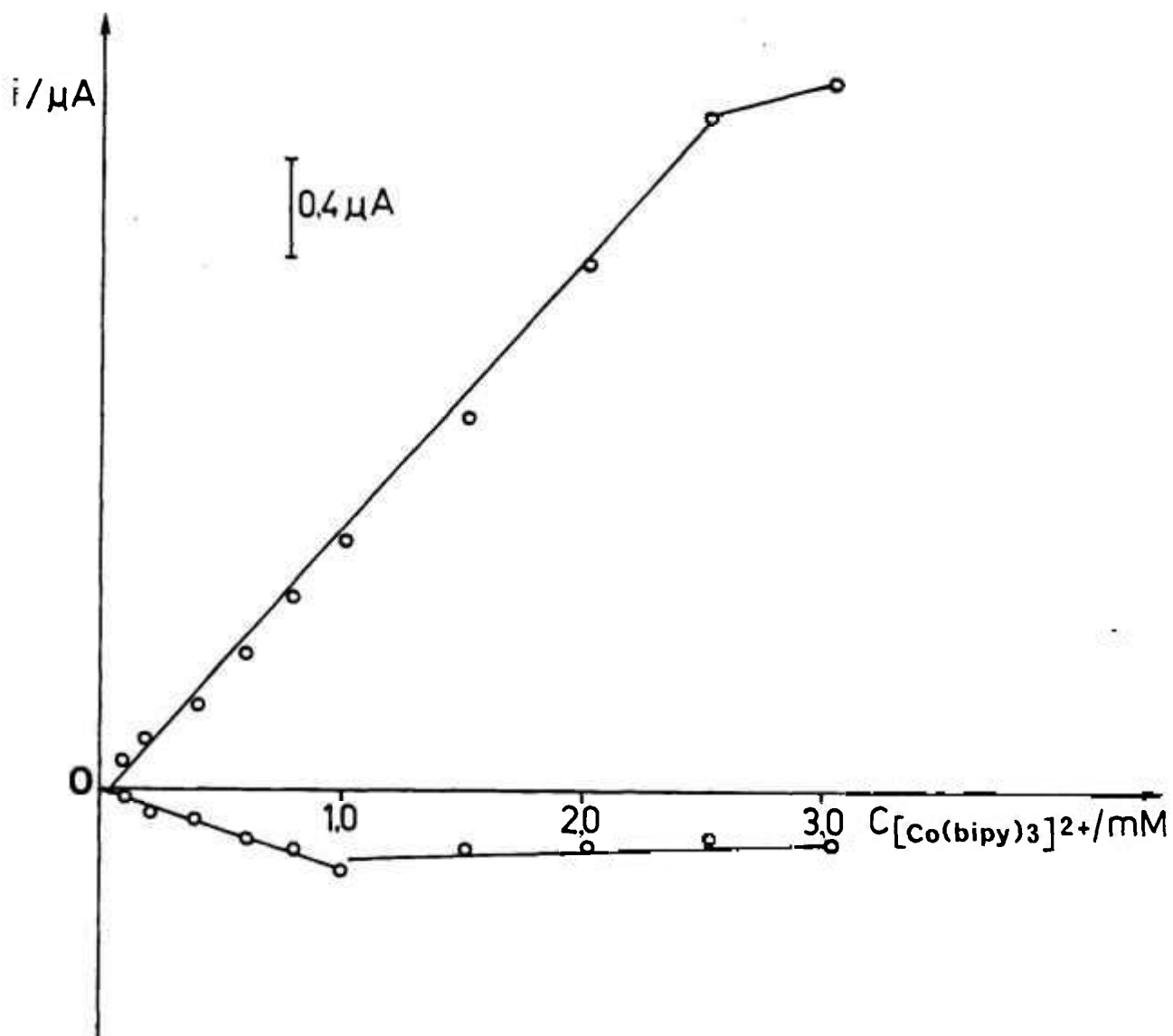


FIGURA 17 - Dependência das correntes da onda composta com a concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de NaBH_4 33 mM e BTEA 0,067 M.

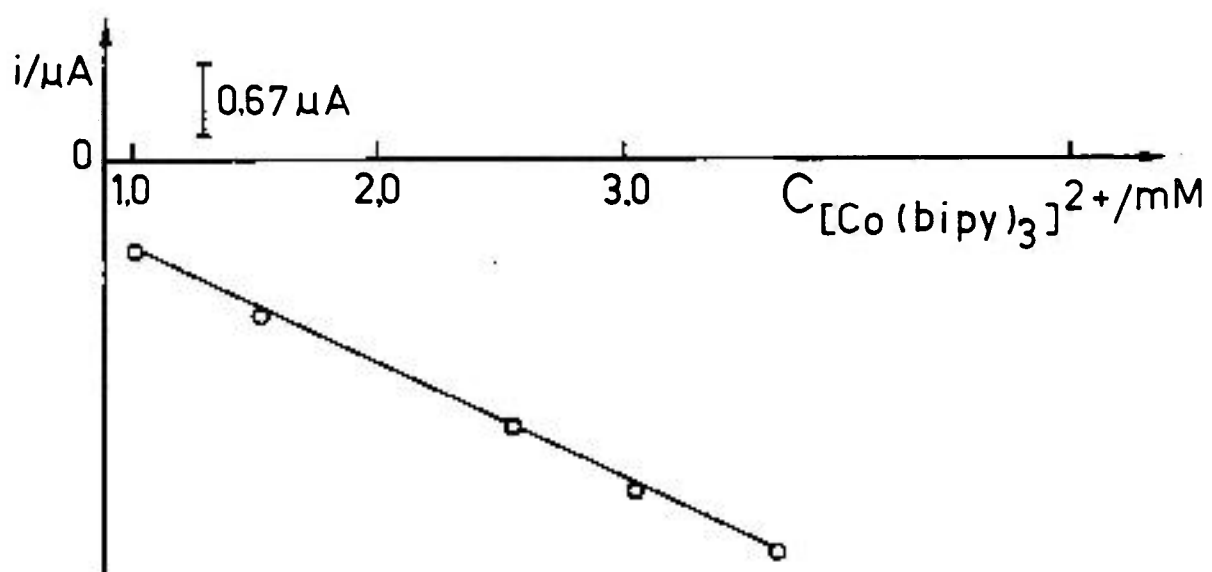


FIGURA 18 - Dependência da corrente anódica com a concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de NaBH_4 100 mM e BTEA 0,067 M.

A análise dos resultados permite chegar-se às seguintes inferências sucintas:

- a dependência das correntes catódica e anódica na onda composta com a variação da concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ revela que a primeira etapa de redução é relativamente rápida (equação 49), sendo a segunda etapa mais lenta (equação 51).
- a corrente polarográfica não depende só da concentração do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ como também da concentração do NaBH_4 .

Outro estudo levado a efeito foi a verificação da dependência da corrente polarográfica com a concentração de NaBH_4 mantendo-se fixas a concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e a força iônica de 0,067 M com BTEA em solução. Três situações foram examinadas, nas quais a concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ inicial em solução era 0,10 mM; 0,50 mM e 1,0 mM (Figuras 19a, 19b e 20a, respectivamente) e cujos polarogramas foram apresentados no item III.4.2. A análise do conjunto dos dados obtidos mostrou que a adição de borohidreto conduziu à uma diminuição do componente catódico e correspondente aumento do componente anódico do polarograma da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$. A onda com borohidreto é catódica e com o aumento da concentração de borohidreto em solução tornou-se composta e depois totalmente anódica, a partir daí apresentando um acentuado aumento

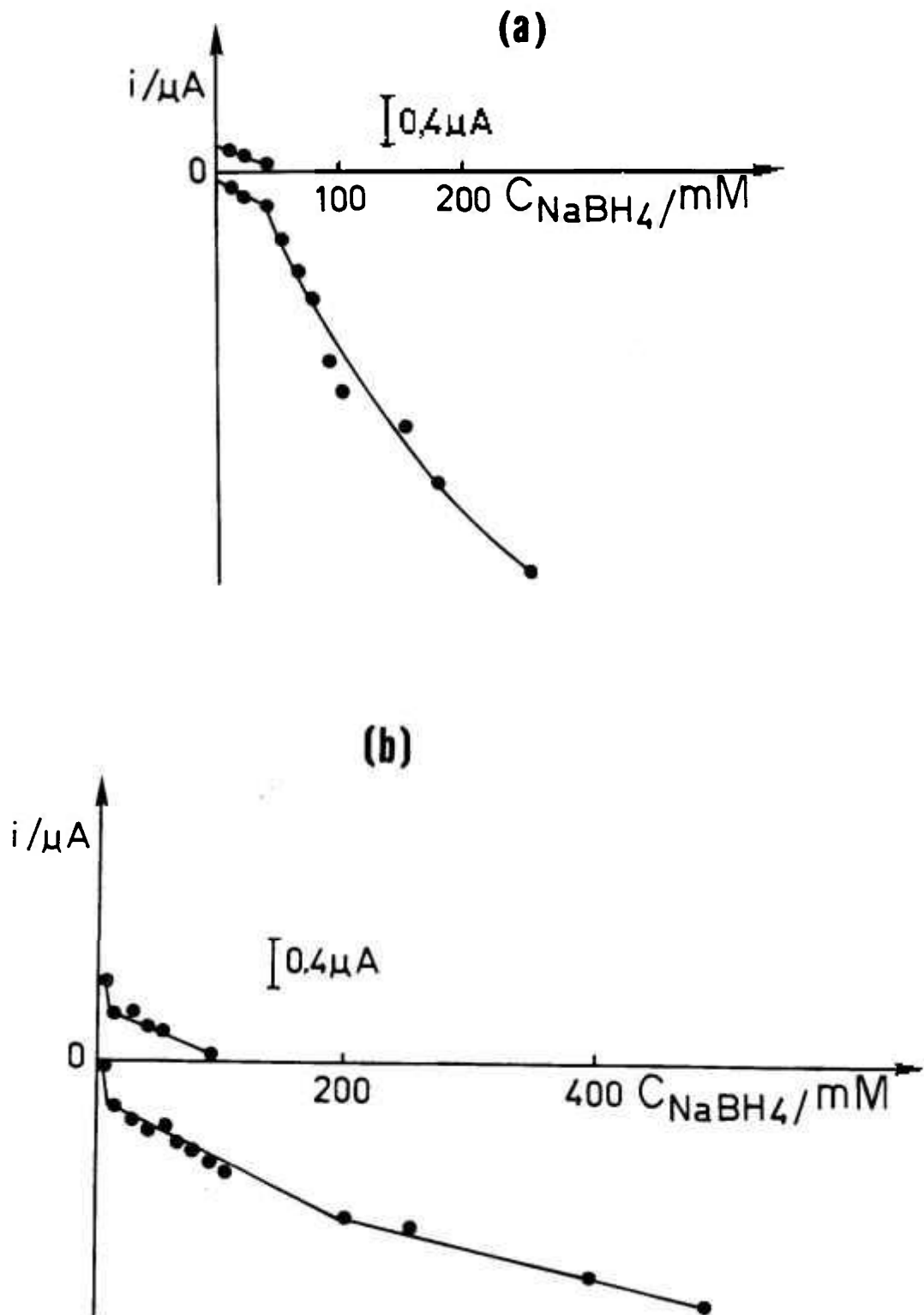


FIGURA 19 - Dependência da corrente com a concentração de NaBH_4 . Solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) e BTEA 0,067 M de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$: (a) 0,10 mM, (b) 0,50 mM.

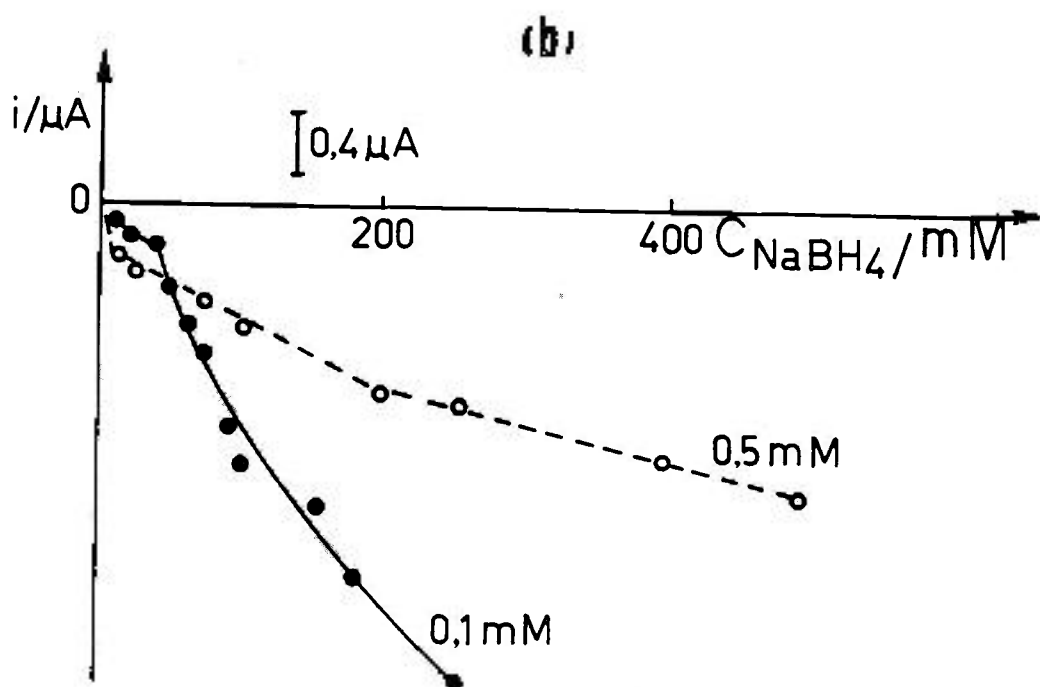
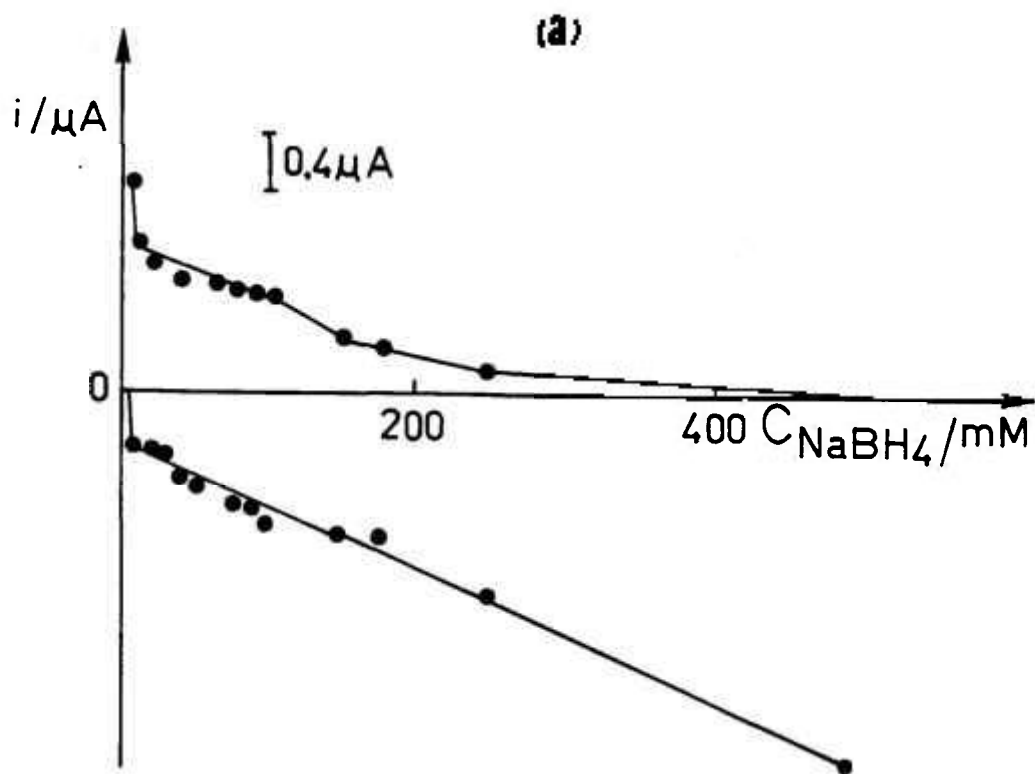


FIGURA 20 - Dependência da corrente com a concentração de NaBH_4 . Solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) e BTEA 0,067 M de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$: (a) 1,0 mM, (b) 0,10 mM e 0,50 mM.

de corrente. Este comportamento é melhor definido nos polarogramas da solução com menor concentração inicial do complexo de Co(II) (Figura 19a). Quanto maior é a concentração inicial do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em solução, mais lento é o aumento do componente anódico da onda polarográfica (Figura 20b). Resumindo, este estudo permite ratificar as influências obtidas nos experimentos sobre a dependência da corrente polarográfica com a concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ mantendo-se fixa a concentração de borohidreto de sódio.

A influência da concentração do ligante bipyridina livre em solução sobre as etapas das reações química e eletroquímica do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e borohidreto foi também investigada. Observaram-se as modificações no comportamento polarográfico do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ com a adição de concentrações crescentes de bipyridina em solução, mantendo-se fixas as concentrações de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e de NaBH_4 e a força iônica em 0,067 M com BTEA.

A onda anódica da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 mM e NaBH_4 100 mM mostrou-se decrescente com o aumento da concentração da bipyridina em solução. A onda composta da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 mM e NaBH_4 50 mM apresentou a diminuição do componente anódico e correspondente aumento do ramo catódico com a adição de bipyridina. Paralelamente, ocorreu o deslocamento do $E_{1/2}$ da onda na direção positiva. Em suma, da corrente anódica indica que uma molécula de bipyridina é adicionada a bipyridina estabiliza a forma de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e desfavorece a formação do hidreto complexo de Co(I).

Os estudos eletroquímicos relacionados ao sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ mostraram que as reações químicas vinculadas ao

processo eletródico eram lentas. Neste sentido, observou-se o comportamento polarográfico das soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e borohidreto com o tempo, as quais foram mantidas sob atmosfera inerte. A força iônica foi mantida constante em 0,068 M com NaCl e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ era 1,0 mM. A onda catódica com $\text{NaBH}_4 = 4,0 \text{ mM}$ manteve-se constante até duas horas, porém a solução azul tornou-se instável no fim deste período. A onda composta com $\text{NaBH}_4 = 50 \text{ mM}$ apresentou uma diminuição da corrente catódica e correspondente aumento da corrente anódica após 10 minutos e permaneceu, então, inalterada até duas horas. A onda anódica com $\text{NaBH}_4 = 100 \text{ mM}$ apresentou um decréscimo acentuado com o tempo. O valor da corrente anódica decresceu 31% após 10 minutos e 66% após duas horas. Os comportamentos polarográficos do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ com o tempo confirmaram que o mecanismo de reação total não envolve apenas a lenta reação de formação dos hidretos complexos. Ocorre também o rápido consumo do BH_4^- pela água e dos próprios hidretos complexos pela água. Há um compromisso, portanto, entre reações antagônicas na sua essência e a resultante quantitativa deve comandar o perfil final dos polarogramas. Assim, no processo anódico, o borohidreto participa do ciclo catalítico, mas reage muito mais rapidamente com a água do que com o $[\text{Co}(\text{II})\text{H}(\text{bipy})_2]^+$. O valor da corrente anódica apresenta um decréscimo acentuado à medida que o borohidreto vai sendo retirado do ciclo.

Prosseguindo nos estudos polarográficos sobre o sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ investigou-se a influência da temperatura. A mudança de temperatura pode auxiliar a identificação e caracterização de mecanismos de reação⁽²⁹⁹⁾. A solução aquosa de

$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,51 mM em BTEA 0,067 M e NaBH_4 75 mM em DMF tornou-se azul-escuro e apresentou onda catódica em - 1,18 V à 10.C e à 21.C. A mesma solução na temperatura de 25.C tornou-se azul-escuro e observou-se onda anódica em - 1,18 V. Quando a concentração inicial de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ foi diminuída para 0,31 mM e mantida à temperatura de 21.C, observou-se onda composta. Os fatos experimentais estão de acordo com Mathews⁽³⁰⁰⁾, o qual relatou que o poder de redução do BH_4^- diminui em temperatura baixa. De acordo com o mecanismo proposto, a formação do hidreto complexo $[\text{Co}(\text{I})\text{H}(\text{bipy})_2]^0$ tornou-se mais lenta com o abaixamento da temperatura da solução.

A aplicação da polarografia de pulso no estudo da solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de borohidreto em DMF mostrou-se promissora sob o ponto de vista de gerar intermediários na gota de mercúrio e complementar as informações sobre o processo eletródico global.

Os polarogramas DC Tast da solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em BTEA 0,067 M na presença de borohidreto 4,1; 50 e 250 mM em DMF apresentaram onda catódica, composta e anódica, respectivamente, em - 1,18 V. Os polarogramas de pulso normal e pulso reverso destas mesmas soluções encontram-se na Figura 21. Vale lembrar que o aparelho Tacussel, na técnica de pulso, não computa a corrente derivada do componente dc, mas sim registra a diferença entre esta corrente e aquela originada pelo pulso. Em todos os casos, observou-se pequenos máximos catódicos e anódicos. O aparecimento de máximos nos polarogramas de pulso é uma evidência de adsorção no eletrodo de Hg^(260,261). O máximo na polarografia de pulso normal indica a

adsorção do reagente em solução, enquanto o máximo na polarografia de pulso reverso indica a adsorção do respectivo produto de redução do eletrodo⁽²⁶¹⁾.

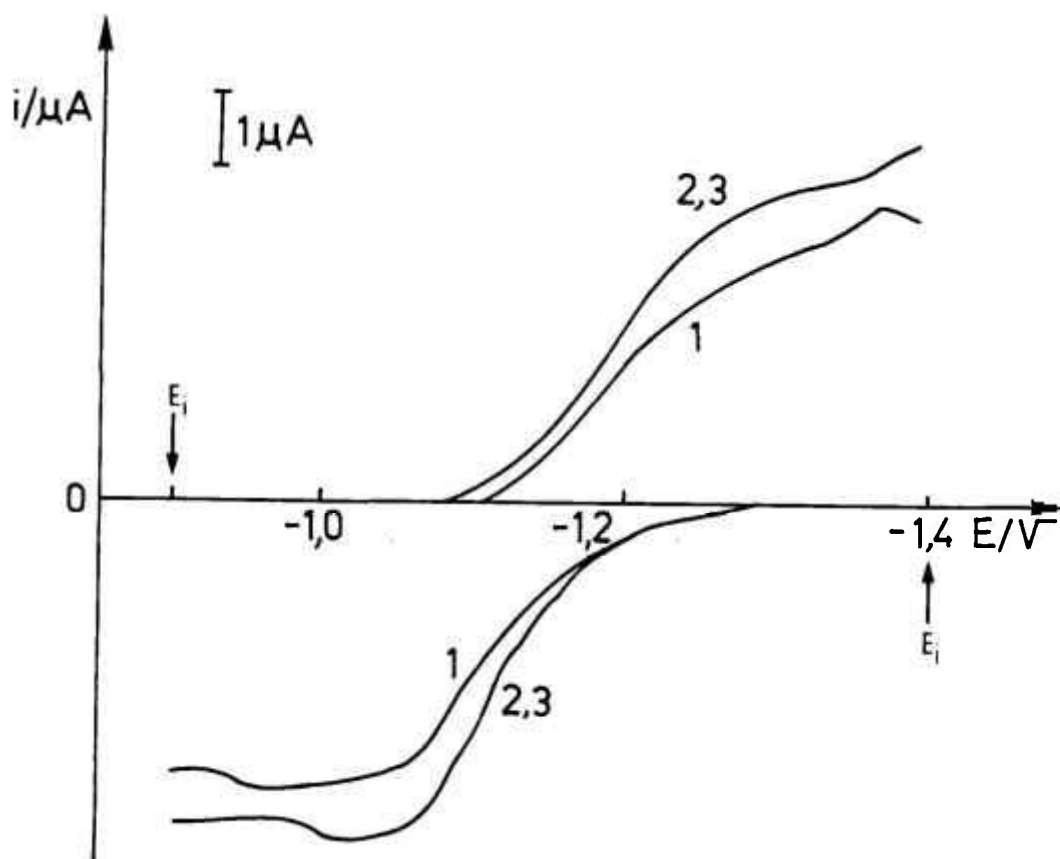


FIGURA 21 - Polarogramas de pulso normal e pulso reverso de solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em BTEA 0,067 M e NaBH_4 : (1) 4,1 mM , (2) 50 mM , (3) 250 mM.

Em todas as soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de diferentes concentrações de borohidreto, a comparação dos valores de $E_{1/2}$ catódico e anódico, após a devida correção da queda ôhmica,

mostrou uma diferença de pelo menos 50 mV. Todavia, as alturas dos polarogramas normal e reverso eram praticamente iguais. A contribuição do componente adsorptivo pode ser responsável pela diferença entre os potenciais de meia-onda catódico e anódico.

Estudo relacionado à variação da duração de pulso foi também executado para solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM na presença de diferentes concentrações de NaBH_4 em DMF. Os gráficos de i vs. $t_m^{-1/2}$ estão apresentados nas Figuras 22a, 22b e 22c para as concentrações de NaBH_4 iguais a 4,1; 50 e 250 mM, respectivamente. Os polarogramas DC Tast das soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ apresentaram onda catódica com NaBH_4 4,1 mM, onda composta com NaBH_4 50 mM e onda catódica com NaBH_4 250 mM, conforme mencionado anteriormente.

A variação de t_m para a solução com NaBH_4 4,1 mM ocasionou a observação de uma família de retas, as quais não passam pela origem. O coeficiente linear é 11% ($E_{3/4}$) para a reta mais afastada da origem (Figura 22a).

A variação de t_m para NaBH_4 50 mM mostrou uma reta no potencial limite com coeficiente linear de aproximadamente 10%. Em $E_{3/4}$ a reta passa pela origem. Em $E_{1/2}$ e $E_{1/4}$ as retas são praticamente paralelas ao eixo x do gráfico (Figura 22b).

Os dados da variação de t_m para NaBH_4 250 mM mostraram uma reta bastante distante da origem para as correntes no E_{lim} . Em $E_{3/4}$, $E_{1/2}$ e $E_{1/4}$ obteve-se retas paralelas ao eixo x, indicando forte contribuição do componente cinético ou outro processo químico acoplado (Figura 22c).

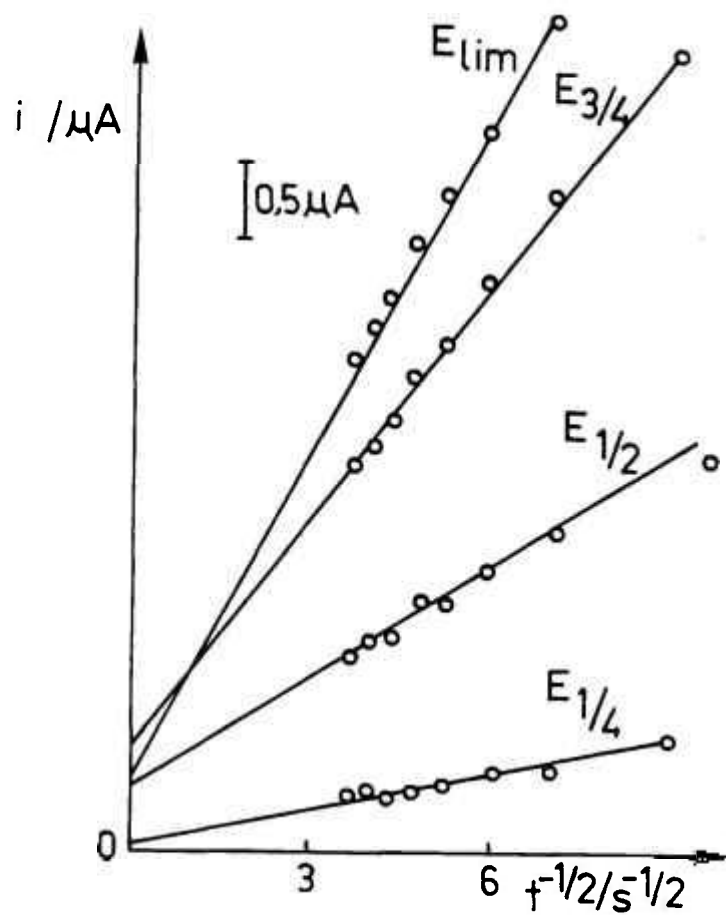


FIGURA 22a - Dependência da corrente com o tempo de amostragem de solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em NaCl 0,068 M e NaBH_4 4,1 mM. $E_i = -1,10$ V.

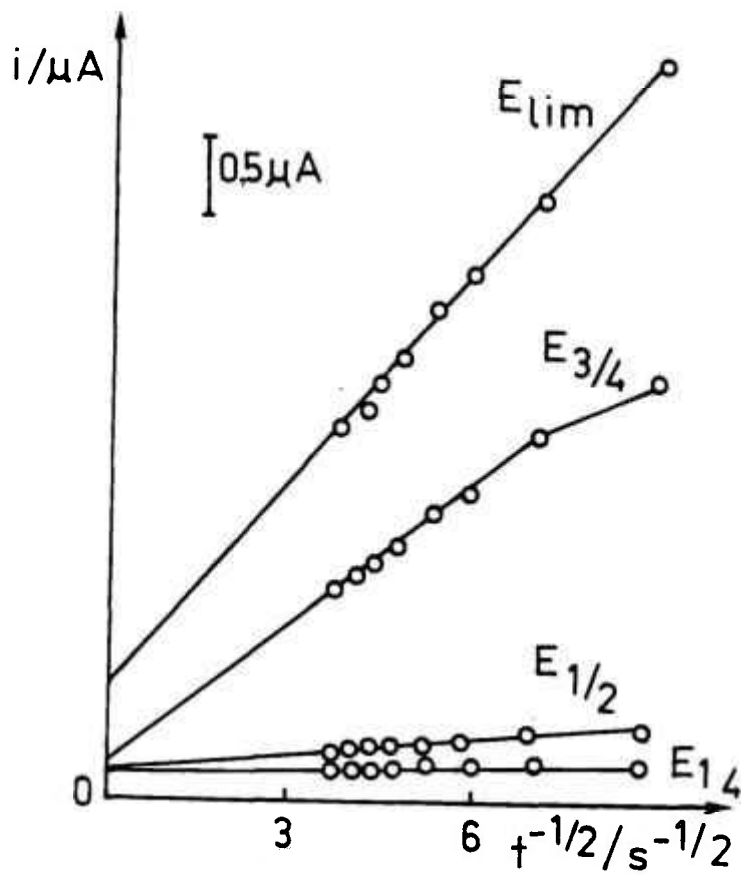


FIGURA 22b - Dependência da corrente com o tempo de amostragem de solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em NaCl 0,068 M e NaBH_4 50 mM. $E_i = -1,15$ V.

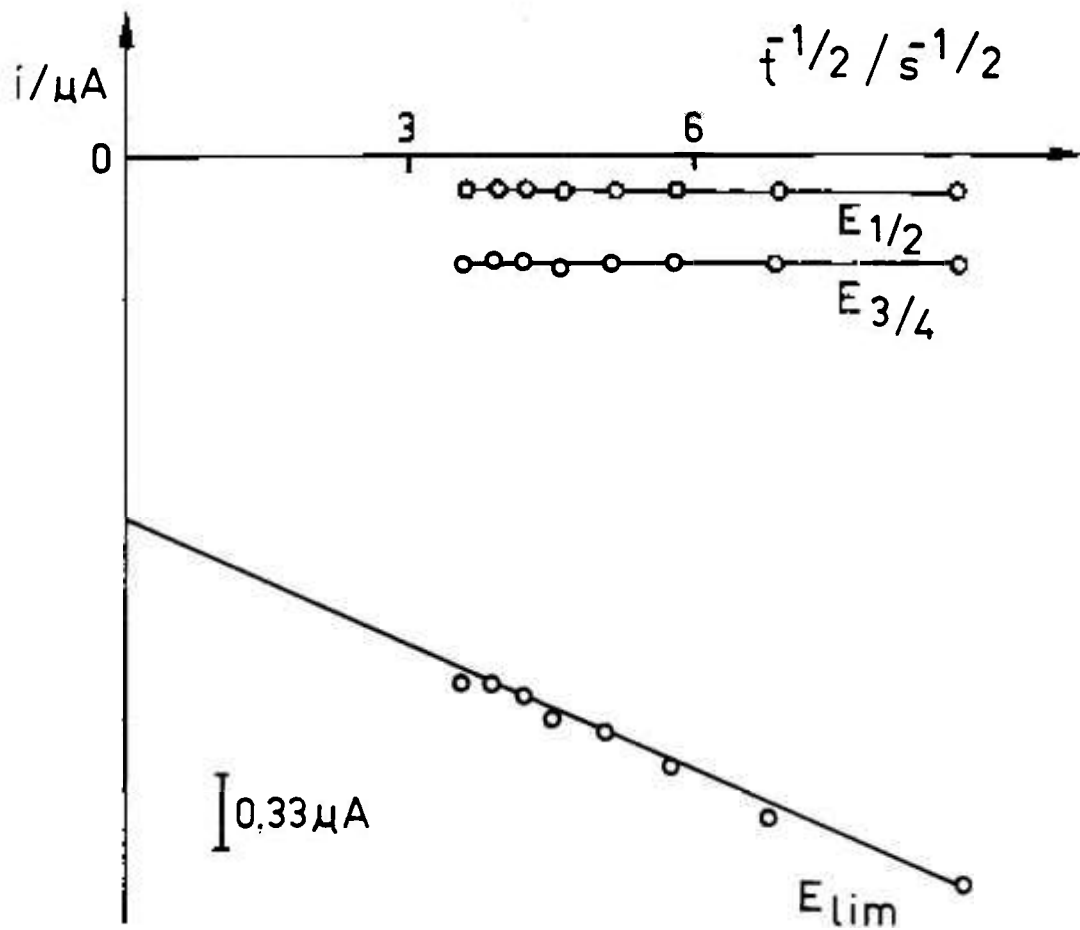


FIGURA 22c - Dependência da corrente com o tempo de amostragem de solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em NaCl 0,068 M e NaBH_4 250 mM. $E_1 = -1,25$ V.

Resumindo, os critérios de caracterização de processo eletródico obtidos com a utilização da técnica de pulso mostram que para as concentrações de NaBH_4 4,1 e 50 mM, os processos são controlados por difusão. Para a concentração de NaBH_4 250 mM, onde aparece apenas onda anódica, o processo é difusional no potencial limite com forte contribuição cinética ao longo da onda.

Os critérios de caracterização de processo de eletrodo do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ utilizando a polarografia de pulso demonstraram que o processo é difusional acompanhado de adsorção para as soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e NaBH_4 4,1 mM ou NaBH_4 50 mM. A determinação do número de elétrons envolvidos nos processos pode ser realizada empregando-se a equação da onda polarográfica⁽²⁻⁵⁾ dos respectivos polarogramas DC Tast. Utilizando-se a equação de Heyrovsky-Ilkovic, obteve-se o número de elétrons igual a 0,86 para a onda catódica e número de elétrons igual a 0,82 para a onda composta, ou seja, um valor muito próximo de 1, corroborando as sugestões para o mecanismo envolvido no processo eletródico da solução do complexo de Co(II) e bipyridina na presença de borohidreto em $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1). O valor de $E_{1/2}$ encontrado foi - 1,17 V vs. E.C. NaCl 3 M e, em ambos os casos, verificou-se comportamento quase reversível, uma vez que não se obteve uma reta perfeita nos respectivos gráficos.

A literatura sobre polarografia fornece muitos exemplos de processos catalíticos catódicos, os quais são produzidos pela reação química de espécies reduzidas no eletrodo com algum composto presente na solução. O resultado desta reação é a regeneração do despolarizador e a exacerbação da corrente catódica

correspondente. Já o processo catalítico anódico, tal qual foi observado para o sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$, apresenta poucas citações na literatura. A primeira corrente anódica catalítica foi observada por Wiesner⁽³⁰¹⁾. Outros exemplos de processo catalítico anódico são dados por Papouchado e Adams⁽³⁰²⁾ e Rashid e Kaldova⁽³⁰³⁾.

III.4.4. Polarografia do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na Presença de Borohidreto em Meio Aprótico

O comportamento polarográfico do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de borohidreto de sódio também foi estudado em meio aprótico com a finalidade de minimizar a reação do próton com o borohidreto e com os hidretos complexos. Havia a restrição de trabalhar-se com concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ maior que 0,1 mM. Estudos preliminares indicaram que caso isto não fosse seguido, a solução não se tornava azul-escura mesmo com a adição de grande excesso de borohidreto.

Dentro desta linha, propôs-se experimento onde a concentração de borohidreto foi variada e manteve-se constante a força iônica 0,1 M com BTEA na solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em DMF. A solução tornou-se azul-escura com as adições de borohidreto e apresentou potencial de meia-onda deslocado para potencial mais negativo. Causou espécie a obtenção de somente onda catódica não

aparecendo onda composta ou anódica mesmo com adição de grande excesso de borohidreto. O valor da corrente catódica era menor do que aquele da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ sem borohidreto. O decréscimo da corrente catódica não era diretamente proporcional à concentração de borohidreto apresentando, portanto, um comportamento não linear.

Especulando-se sobre uma eventual lentidão da reação entre $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e BH_4^- em DMF, realizou-se estudo da dependência da corrente catódica com o tempo para solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e NaBH_4 0,5 M. Observou-se que a corrente catódica decresceu com o tempo, porém não apareceu onda anódica simultaneamente. Após uma hora, a solução tornou-se turva e formou grumos azuis indicando precipitação. A literatura mostra estudos cinéticos revelando a entrada da molécula do DMF como ligante em substituição à bipyridina e esta após coordenação apresenta uma velocidade de saída lenta^(290,304). A presença de porcentagem de água adequada em solução é fundamental para labilizar as trocas de ligante facilitando a reação do BH_4^- com $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e, conseqüentemente aumentando a velocidade das reações envolvidas no processo e a formação do hidreto complexo eletroativo quanto à oxidação.

III.4.5. Estudos Espectrofotométricos

A solução do complexo de cobalto (I) e bipyridina

apresenta intensa coloração azul-escura sugerindo estudos espectrofotométricos para a eventual elucidação da estrutura do mesmo.

A Figura 23 mostra os espectros da solução aquosa azul-escura obtida pela reação do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ com borohidreto. Obteve-se uma banda na região de 632 nm e um ombro na região de 406 nm. A absorvância da banda em 632 nm é diretamente proporcional à concentração de BH_4^- , ao mesmo tempo em que o ombro vai tornando-se uma banda mais definida. O composto azul é solúvel em solução, mas ocorre a formação de precipitado azul-escuro à medida que a concentração de borohidreto aumenta.

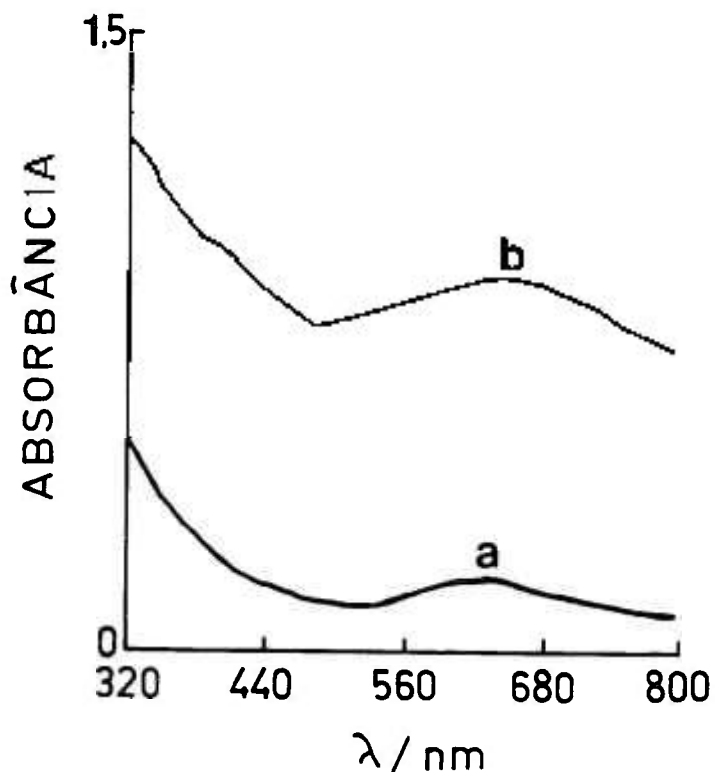


FIGURA 23 - Espectro da solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,40 mM na presença de NaBH_4 : (a) 4 mM, (b) 250 mM.

A solução azul-escura resultante da coulometria exaustiva da solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ apresentou o espectro da Figura 24. O potencial de trabalho foi fixado no potencial limite do processo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_2]^+$. Obteve-se uma banda na região de 700 nm. O composto azul formado mostrou-se pouco solúvel, de modo que observou-se um depósito em solução após certo tempo em repouso.

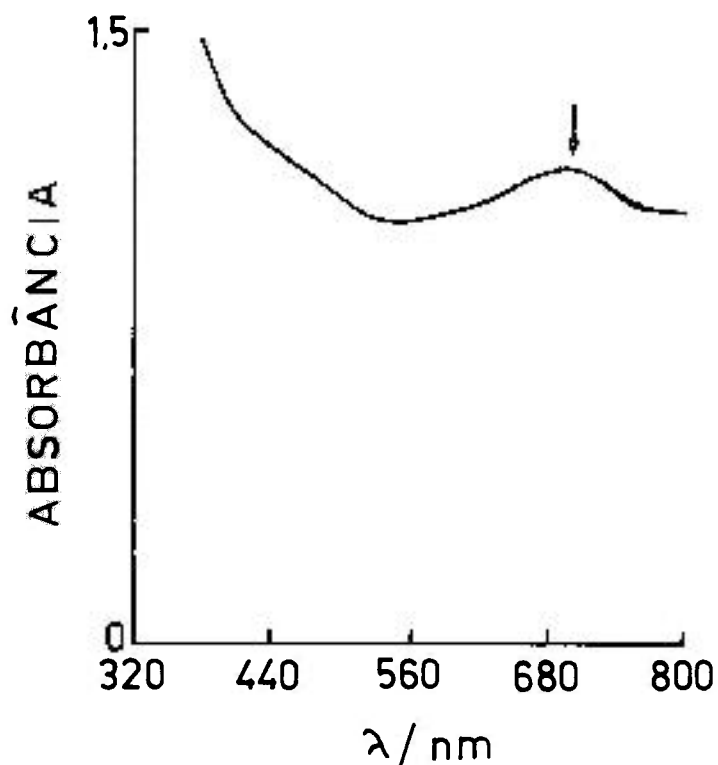


FIGURA 16 - Espectro da solução aquosa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,40 mM em NaCl 0,1 M após coulometria exaustiva. $E_{\text{trab}} = -1,20 \text{ V vs. E.C. NaCl } 3 \text{ M}$.

A comparação dos espectros das Figuras 23

e 24 mostrou que a banda correspondente à cor azul da solução obtida por via química tem comprimento de onda menor em relação à solução azul obtida por via eletroquímica. Paralelamente, a segunda banda (ou ombro) na região de 400 nm não aparece definida na solução azul preparada por coulometria exaustiva. O íon hidrogênio em complexos de metais de transição tem um campo ligante muito forte e a formação de hidretos complexos causa um deslocamento de bandas para a região ultravioleta⁽³⁰⁵⁾. A literatura relata que a banda observada na região entre 600 - 700 nm e na região entre 390 - 410 nm são atribuídas às transições permitidas de transferência de carga do tipo $t_{2g} \longrightarrow \Pi^*$ (96,176,177). Os complexos de cobalto e bipyridina também apresentam uma banda na região de 300 nm, cuja absorbância é bastante elevada, a qual corresponde à transição interna do ligante.

A Figura 25 apresenta o espectro da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM com NaBH_4 10 mM registrado em diferentes tempos. A absorbância máxima correspondente à cor azul da solução (~600 nm) aumentou até 17 minutos após a adição de borohidreto em solução. Houve, posteriormente, uma queda de 23% no valor da absorbância, a qual permaneceu aproximadamente constante no período de uma hora. A solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM não se tornou azul com a adição de NaBH_4 com concentração menor que 4,0 mM. Os resultados obtidos na espectrofotometria confirmam que a velocidade da reação entre $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e NaBH_4 é lenta e o composto azul formado não é estável devido às reações paralelas que ocorrem em

solução. A estabilidade do composto azul formado depende das concentrações iniciais dos reagentes.

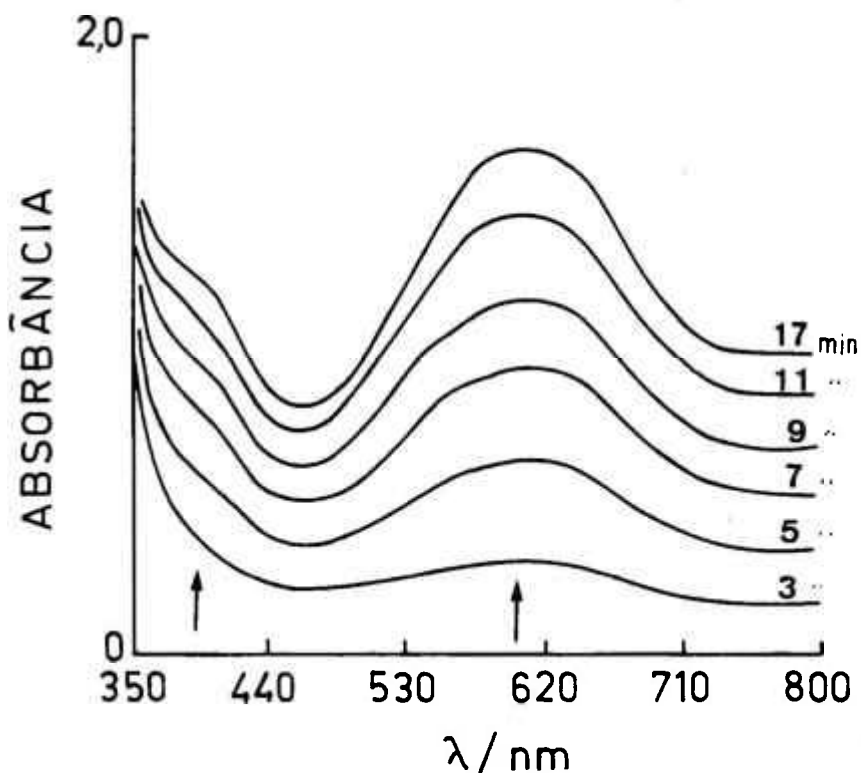


FIGURA 25 - Espectros da solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e NaBH_4 10 mM em diferentes tempos.

Os experimentos espectrofotométricos também demonstraram a diminuição da velocidade da reação entre $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e NaBH_4 com o abaixamento da temperatura da solução. A solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 mM e NaBH_4 75 mM tornou-se azul-escura ($\lambda_{\text{max}} \sim 600 \text{ nm}$) à 25.C após três minutos da adição do borohidreto. A mesma solução mantida a 5.C não se tornou azul (Figura 26).

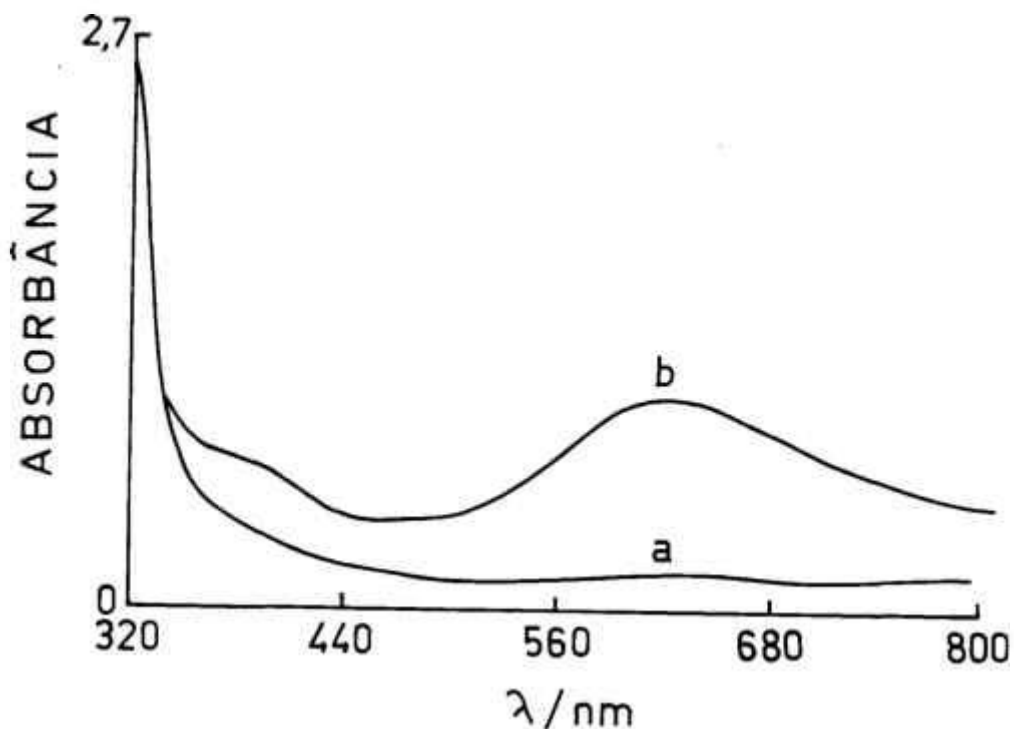


FIGURA 26 - Espectros da solução $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 0,50 mM e NaBH_4 75 mM a temperatura de: (a) 5.C , (b) 25.C.

A Figura 27 mostra a influência da concentração de NaBH_4 no espectro do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em DMF. O mesmo experimento foi repetido em meio de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) conforme Figura 28. Em ambos os casos, observou-se que a solução tornava-se mais azul com o aumento de borohidreto de sódio em solução e, a banda na região de 620 - 600 nm apresentava absorbância crescente conseqüentemente. Paralelamente, na região de 380 nm definiu-se um ombro e, posteriormente, uma banda com o crescimento de $[\text{BH}_4^-]$.

Estudos espectroeletróquímicos foram realizados na solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 7,4 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF. A utilização da técnica espectroeletróquímica permite registrar-se os espectros eletrônicos das espécies geradas na superfície do eletrodo. O potencial do eletrodo de trabalho foi fixado em um valor onde o complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ era gerado em solução. Obteve-se bandas em 628 nm e 400 nm conforme Figura 29. A espécie responsável pelo espectro não era estável em solução, pois o mesmo apresentava um decréscimo contínuo das absorbâncias máximas com a interrupção da aplicação de potencial. Este mesmo fato foi verificado nos estudos coulométricos a potencial controlado da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF ou $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) na presença de excesso de bipyridina. As soluções tornavam-se azuis-escuras com a aplicação de carga, mas adquiriam rapidamente a cor amarelada inicial quando o coulômetro era desligado.

Resumindo, o comportamento espectrofotométrico da solução azul originada por via química é semelhante àquele da solução azul gerada por via eletroquímica. Os espectros do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) na presença de diferentes concentrações de borohidreto são semelhantes aos espectros das mesmas soluções em DMF. Por outro lado, os comportamentos polarográficos do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ em $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ e em DMF são diferentes. Os estudos espectrofotométricos corroboraram as indicações da literatura⁽²¹¹⁻³⁰⁵⁾, as quais afirmam que as bandas indicativas da formação de hidretos complexos em solução (transições d - d fracas) são difíceis de detectar porque são encobertas por bandas fortes de transferência de carga metal-ligante.

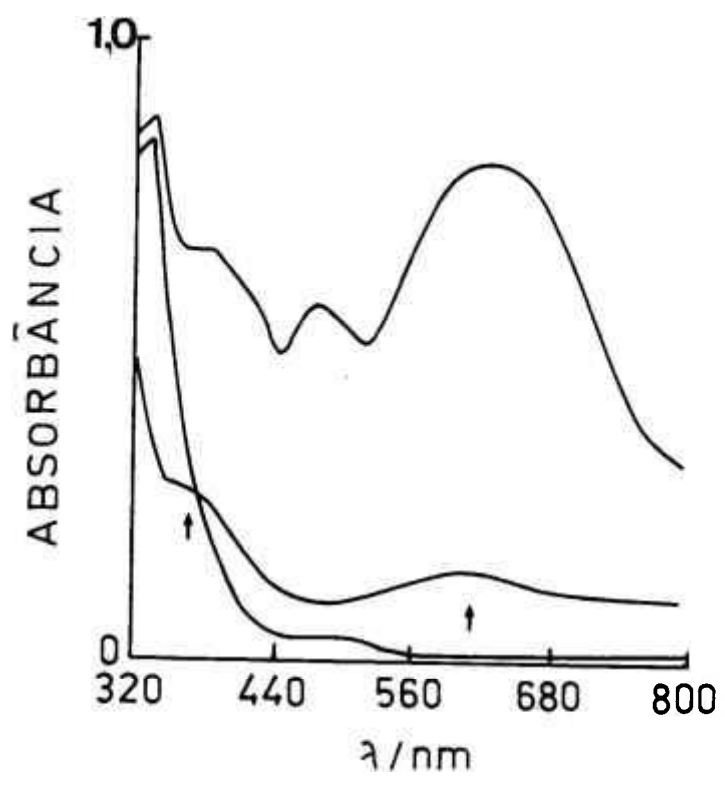


FIGURA 27 - Espectros de $[Co(bipy)_3]^{2+}$ 1,0 mM em DMF na presença de concentrações crescentes de $NaBH_4$.

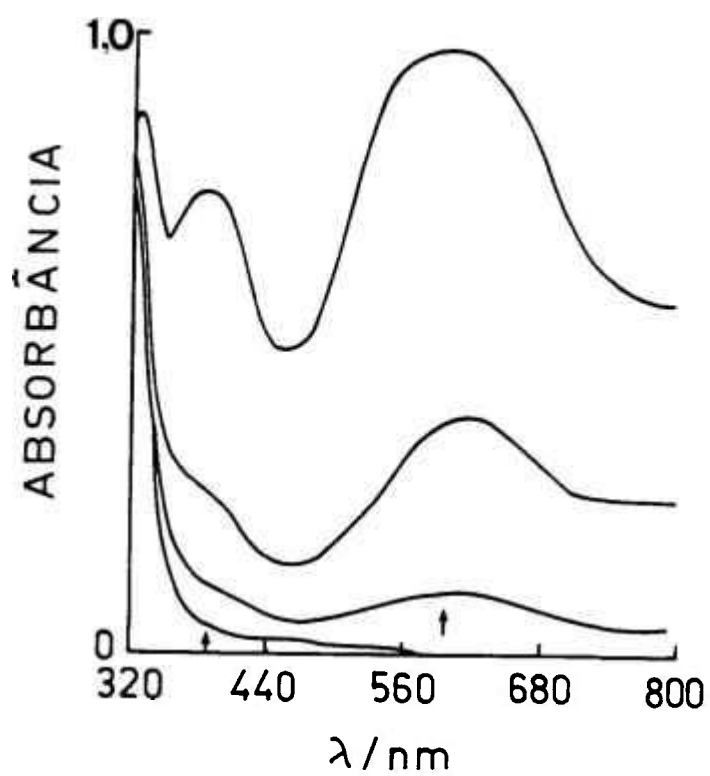


FIGURA 28 - Espectros de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) na presença de concentrações crescentes de NaBH_4 .

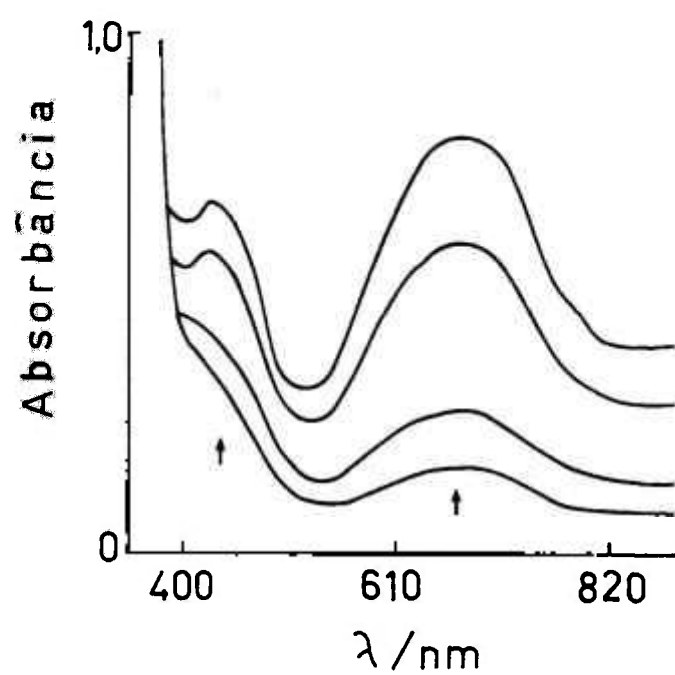


FIGURA 29 - Espectros de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 7,4 mM em DMF em diferentes tempos.

III.5. ESTUDO DO COMPORTAMENTO POLAROGRAFICO DO $[\text{Co}(\text{BIPY})_3]^{2+}$ NA PRESENÇA DE HALETOS DE ALQUILA

Os complexos de Co(I) estabilizados por agentes quelantes conjugados comportam-se como poderosa espécie nucleófila e são ótimos agentes redutores como foi observado por vários trabalhos descritos na literatura (Capítulo II.3).

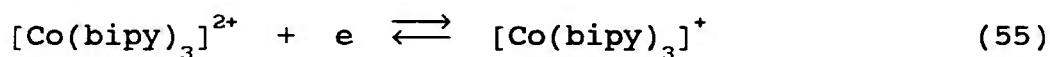
Vl ek e Konrád⁽¹²¹⁾ estudaram o comportamento polarográfico do complexo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de hidrocarbonetos halogenados em solução aquo-etanólica. Foi sugerido o envolvimento de mecanismo catalítico no processo de eletrodo catódico. Eles analisaram também a reação química homogênea entre $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e hidrocarbonetos halogenados na presença de NaBH_4 em solução aquo-etanólica, não abordando o estudo eletroquímico do sistema.

No presente trabalho, verificou-se o comportamento polarográfico do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF com a adição de clorofórmio, na ausência e presença de borohidreto de sódio. O estudo eletroquímico, ao contrário do trabalho de Vl ek e Konrad⁽¹²¹⁾, foi realizado em meio aprótico com o propósito de eliminar a competição entre o próton e o grupo orgânico pelas espécies nucleófilas do Co(I). Procurou-se comparar o mecanismo eletródico do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de haleto de alquila em meio de DMF com aquele observado em meio de acetonitrila nos trabalhos de Anson e colaboradores⁽¹³¹⁾. Estudos preliminares qualitativos demonstraram que o borohidreto de sódio era muito pouco solúvel em acetonitrila, razão pela qual o estudo eletroquímico do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ na presença de borohidreto foi desenvolvido mais

adequadamente em meio de DMF.

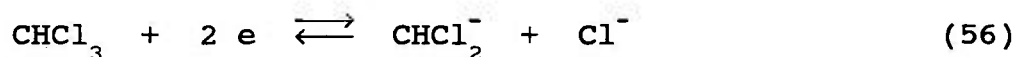
III.5.1. Estudos Polarográficos na Ausência de Borohidreto

O polarograma de pulso normal do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em LiClO_4 0,1 M e DMF apresentou onda catódica - 1,29 V referente ao processo:



O complexo de Co(I) encontra-se dissociado em solução conforme observado por Budnikov e Kozitsyna⁽¹⁰⁵⁾.

O polarograma de solução de CHCl_3 5,0 mM em LiClO_4 0,1 M e DMF mostrou onda catódica em - 1,50 V atribuída ao processo⁽³⁰⁶⁾:



A presença de dipiridina livre em solução não modificou o polarograma do CHCl_3 .

A verificação de processo catalítico polarográfico foi efetuada adicionando-se clorofórmio com concentrações crescentes para uma concentração fixa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF. Obser-

vou-se a antecipação da onda catódica obtida em $-1,29$ V, bem como o aumento da altura da corrente de difusão com o crescimento da concentração de CHCl_3 em solução (Figura 30). O gráfico da corrente limite em função da concentração de CHCl_3 mostrou o perfil do tipo isoterma de adsorção, para a concentração fixa de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ igual a $1,0$ mM, indicando a ocorrência de processo catalítico (Figura 31).

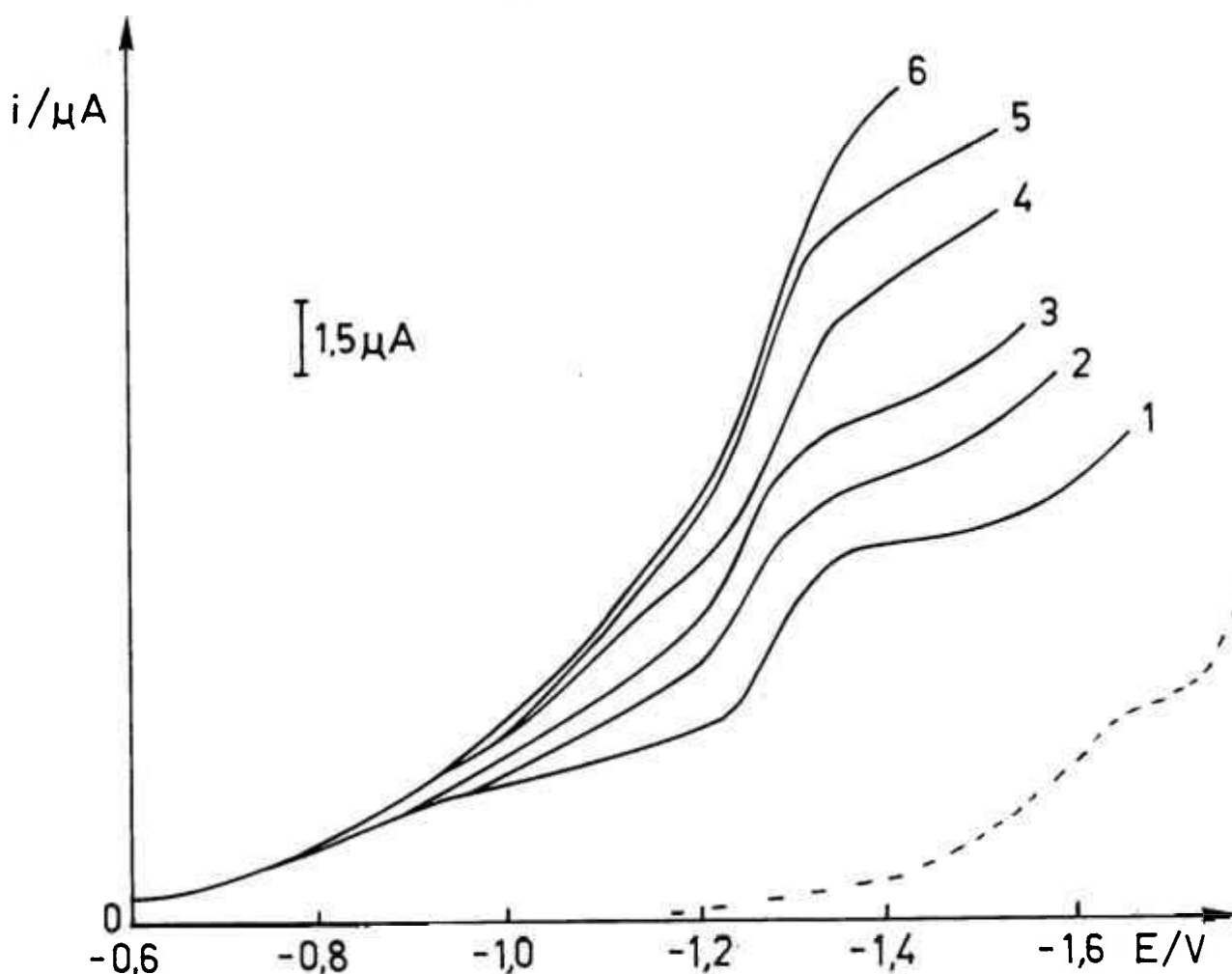


FIGURA 30 - Polarogramas de pulso normal de solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ $1,0$ mM em LiClO_4 $0,1$ M / DMF e CHCl_3 : (1) 0 ; (2) $2,0 \times 10^{-4}$ M; (3) $4,0 \times 10^{-4}$ M; (4) $8,0 \times 10^{-4}$ M; (5) 1×10^{-3} M; (6) $1,6 \times 10^{-3}$ M. $E_1 = 0$ V. (PPN da solução de CHCl_3 5 mM em LiClO_4 $0,1$ M/DMF em linha pontilhada).

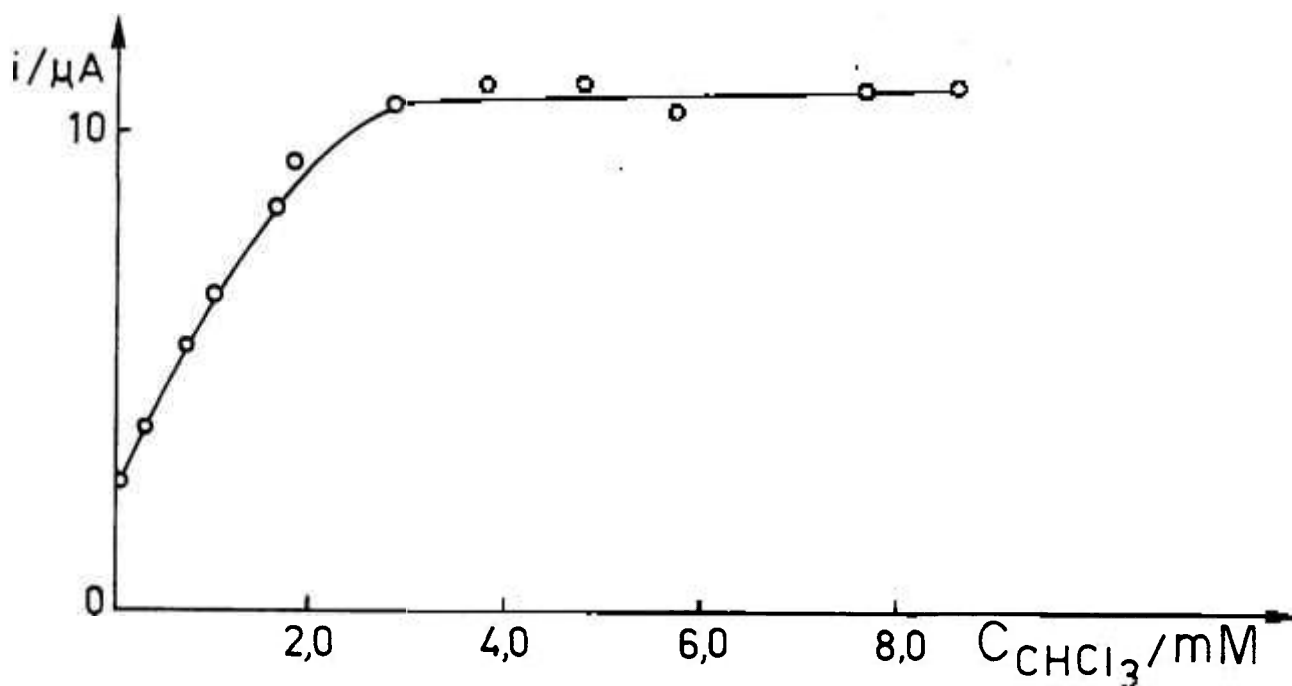
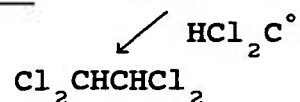
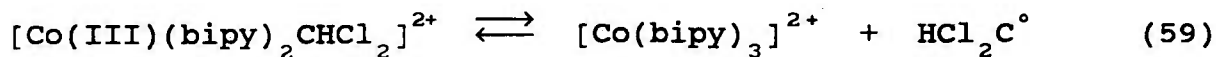
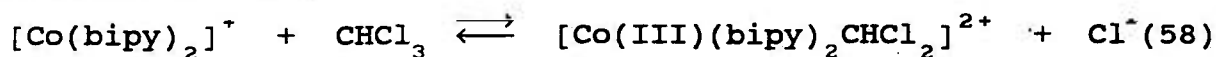
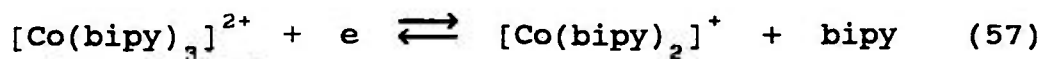


FIGURA 31 - Dependência da corrente em função da concentração de CHCl_3 para solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF

Postulou-se, baseado em trabalho de Anson e Margel⁽¹³¹⁾, que a redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ eletroquimicamente provoque a formação química de um complexo intermediário instável entre o $[\text{Co}(\text{bipy})_2]^+$ e CHCl_3 ocorrendo mecanismo do tipo adição oxidativa. O aumento da corrente catódica deve-se à regeneração do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, o qual entra novamente no ciclo. O esquema do mecanismo formal proposto é o seguinte:



Um mecanismo semelhante foi proposto por Costa et al.⁽¹⁴⁸⁾ com complexos de Co(I) e bases de Schiff tetradentadas.

O complexo intermediário foi detectado por Anson e Margel⁽¹³¹⁾ na técnica de voltametria cíclica para a solução de $[Co(bipy)_3]^{3+}$ em acetonitrila na presença de cloreto de alila. Vl ek e konrad⁽¹²¹⁾ identificaram o complexo intermediário por estudos de infravermelho realizando a mistura entre o complexo de Co(I) e bipyridina com $CHCl_3$ em concentrações elevadas. Nos estudos polarográficos foi detectada apenas a reoxidação do complexo de Co(II) e bipyridina. No presente estudo, o complexo intermediário não foi detectado no polarograma de pulso normal.

A polarografia de pulso reverso foi utilizada para investigar a presença de cloreto em solução, o qual é um dos possíveis produtos da reação entre $[Co(bipy)_2]^+$ e $CHCl_3$. O cloreto pode ser identificado pela obtenção da onda anódica do mercúrio, a qual ocorre em + 0,35 V em $LiClO_4$ 0,1 M e DMF na presença de cloreto.

O potencial inicial da PPR foi fixado em - 1,1 V, onde $[Co(bipy)_3]^+$ era gerado na superfície do eletrodo. Ato contínuo, o potencial foi varrido no sentido positivo. Cabe frisar

que o potencial de $-1,1$ V corresponde ao valor no qual aparece apenas corrente residual no polarograma de pulso normal do CHCl_3 , ou seja, o clorofórmio não irá ser reduzido eletroquimicamente. Este procedimento foi aplicado para as soluções de: CHCl_3 (Figura 32a), $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (Figura 32b) e a mistura de CHCl_3 e $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (Figura 32c). A onda do mercúrio na presença de cloreto foi observada apenas na solução contendo a mistura de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e CHCl_3 . Quando o potencial inicial da PPR foi fixado em $-0,70$ V, região correspondente à corrente residual da onda do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na PPN, a varredura anódica não revelou a onda relativa à presença de cloreto nas três soluções anteriormente mencionadas.

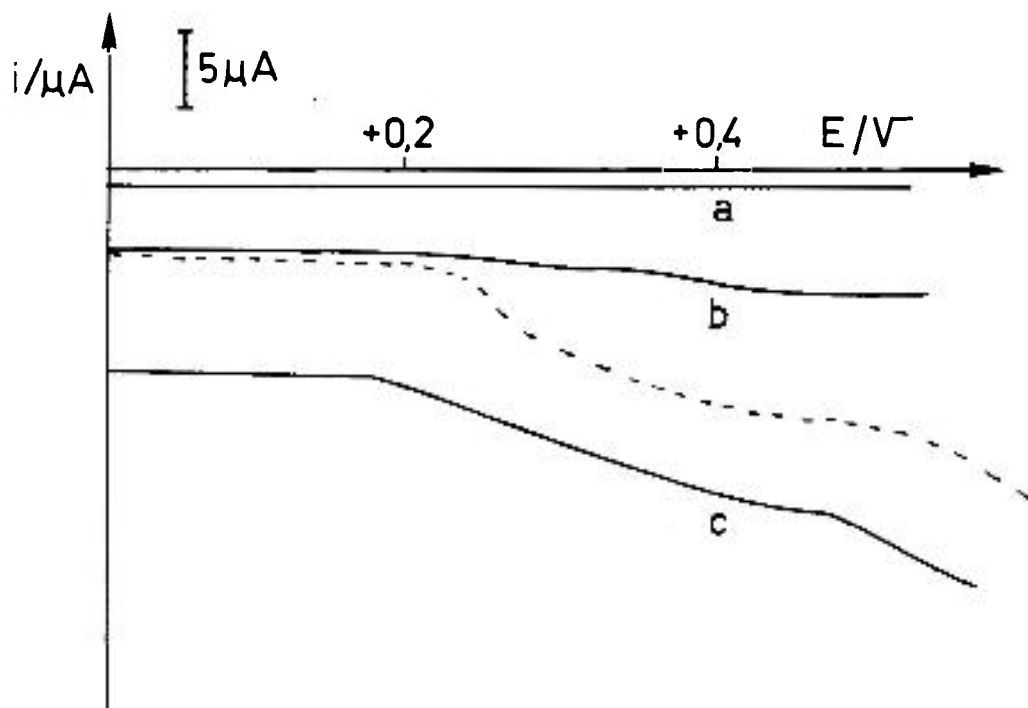


FIGURA 32 - Polarogramas de pulso reverso: (a) CHCl_3 5 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF; (b) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF; (c) (a) + (b) (PPR da solução de LiCl 5 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF em linha pontilhada). $E_i = -1,1$ V.

No estudo polarográfico do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$, a constante de velocidade da reação de transferência homogênea de carga pode ser obtida pela equação descrita no trabalho de Koutecky^(30,40,278) (equação 46). Os dados da corrente catalítica em função da concentração CHCl_3 foram utilizados no método da regressão não linear⁽²⁷⁹⁾, permitindo a obtenção do valor da constante de velocidade (k) igual a $4,55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Vlček e Konrad⁽¹²¹⁾ encontraram a constante de velocidade química com o valor de $2 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para o sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ em meio de água-etanol (1:1). A discrepância nos valores encontrados pode ter explicação nos diferentes solventes utilizados nos estudos polarográficos do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de clorofórmio.

Estudos coulométricos foram realizados com a finalidade de analisar a reação do clorofórmio com o complexo de Co(I) e bipyridina gerado eletroquimicamente.

A solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF e LiClO_4 0,1 M apresenta onda catódica em - 1,29 V referente ao processo: $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$. É possível obter-se o complexo de cobalto monovalente em solução pelo uso da coulometria exaustiva com o potencial de trabalho fixado no valor do potencial limite desta onda catódica.

A coulometria exaustiva de solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM em DMF e ITBA 0,1 M na presença de excesso de bipyridina (3 mM) resultou na mudança da

coloração da solução de amarela para azul-escuro. Quando não há excesso de bipyridina, o DMF pode entrar como ligante em substituição à bipyridina e a solução não se torna azul-escuro após coulometria^(105,108). A solução azul-escuro após adição de CHCl_3 5 mM tornou-se imediatamente amarela evidenciando a oxidação do $[\text{Co(I)(bipy)}_3]^+$ pelo CHCl_3 regenerando o $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ amarelo. A onda catódica resultante apresentou o mesmo aspecto da onda obtida para a solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ na presença de CHCl_3 em DMF.

III.5.2. Estudos Polarográficos na Presença de Borohidreto

A reação entre o complexo de Co(II) e bipyridina e hidrocarbonetos halogenados na presença de borohidreto de sódio procede muito rapidamente e, até mesmo violentamente, se a concentração dos reagentes for muito elevada. Em determinadas condições, foi demonstrado por vários trabalhos da literatura^(80,120,128,129) que ocorre a formação de um novo complexo organometálico estável, o qual foi isolado e caracterizado.

Estudos preliminares revelaram que a adição de NaBH_4 0,03 M em solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ 1,0 mM em DMF e LiClO_4 0,1 M resultava em solução azul-escuro. Após a

adição de CHCl_3 2,5 mM, houve inicialmente um forte desprendimento de bolhas. Porém, passados quatro minutos, a solução tornou-se verde-clara e cessou o desprendimento de bolhas. Nesta parte da pesquisa, não se pretendeu discutir a natureza da espécie organometálica formada. O objetivo principal foi a investigação sobre o comportamento polarográfico do $[\text{Co(II)(bipy)}_3]^{2+}$ frente a substâncias como hidrocarbonetos halogenados. em meio contendo borohidreto. Com este intuito, os experimentos polarográficos foram realizados utilizando-se os reagentes em concentrações não muito elevadas, ou seja, na ordem de milimolar. Nestas condições, o complexo organometálico não é muito estável e participa como intermediário do ciclo catalítico.

A solução de CHCl_3 5,0 mM em DMF e LiClO_4 0,1 M apresentou onda catódica em -1,50 V. Esta mesma onda é obtida quando há borohidreto em solução (Figura 33a). A presença de bipyridina até 3,0 mM também não modificou a onda de redução do CHCl_3 na solução contendo borohidreto.

A Figura 33b mostra o polarograma da solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ 1,0 mM e NaBH_4 1,0 mM em DMF e LiClO_4 0,1 M. Observou-se uma onda catódica em - 1,19 V. A solução não tornou-se azul-escura nesta concentração de borohidreto. A onda anódica em + 0,25 V do borohidreto em DMF não foi obtida nestas condições, indicando a ocorrência da reação entre o complexo de Co(II) e o borohidreto consumindo praticamente todo este último reagente.

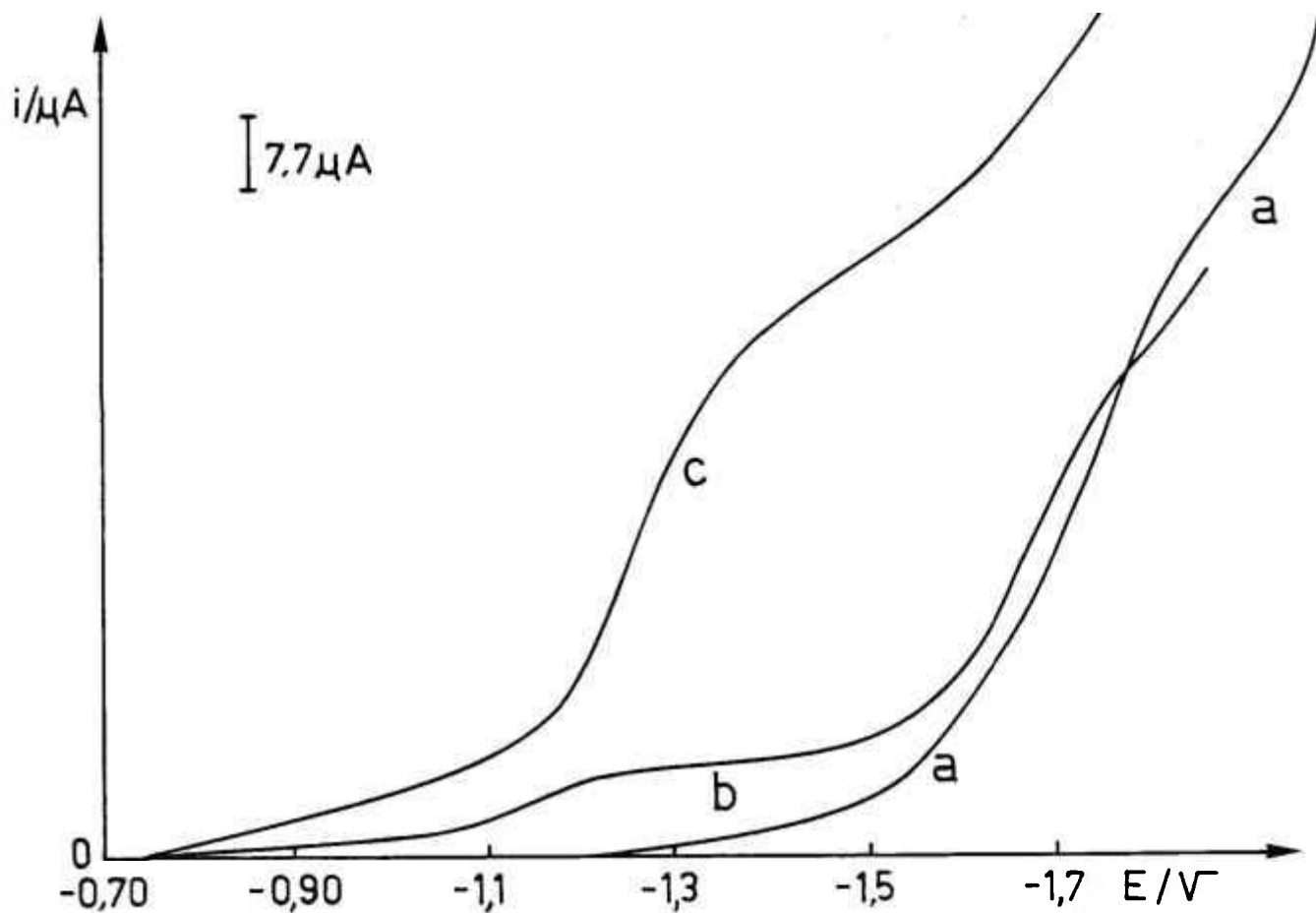
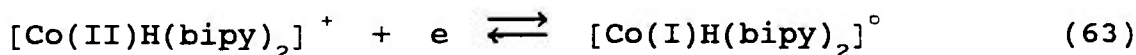
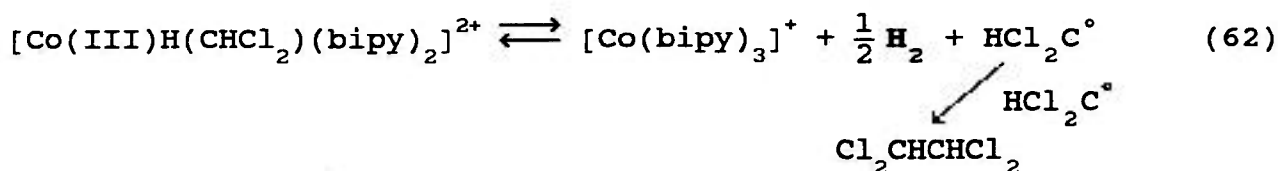
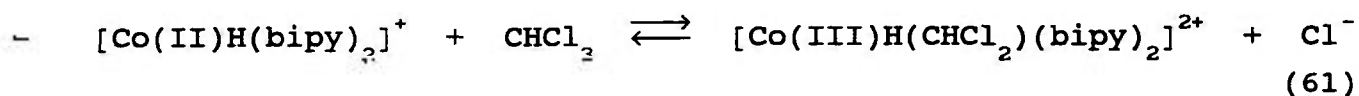
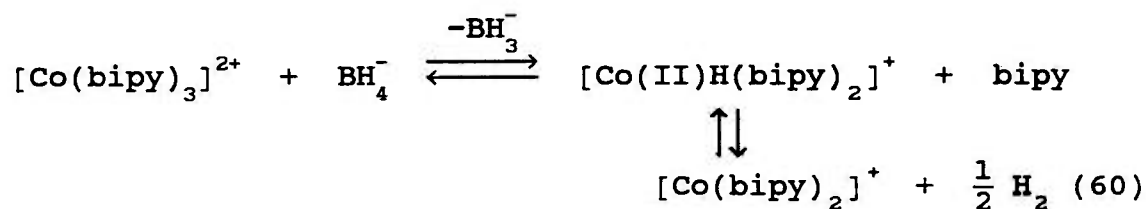


FIGURA 33 - Polarogramas de Pulso Normal ($E_i = -0,70$ V): (a) CHCl_3 5 mM + NaBH_4 1 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF; (b) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF; (c) (a) + (b)

A solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e CHCl_3 5,0 mM na presença de NaBH_4 1,0 mM em LiClO_4 0,1 M / DMF apresentou onda catódica antecipada e com intensidade de corrente bastante elevada em relação à onda catódica do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ conforme Figura 33c. O mecanismo proposto para explicar o comportamento

polarográfico das soluções de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e clorofórmio na presença de borohidreto pode ser esquematizado da seguinte maneira:



onde pode-se observar a formação de espécie intermediária entre o clorofórmio e o hidreto complexo de cobalto e bipyridina. Estas espécies já foram isoladas e caracterizadas em literatura conforme já foi comentado. Cabe ressaltar que as espécies estão representadas de maneira formal, assim como a carga do íon metálico.

Um mecanismo semelhante foi proposto por Levitin et al.⁽¹⁴⁷⁾ para as reações homogêneas de $[\text{Co}(\text{salen})]$ e BH_4^- em DMF. Os autores não estudaram o sistema sob o ponto de vista

eletroquímico.

Os valores das correntes catódicas em função da concentração de borohidreto em solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e CHCl_3 1,0 mM em DMF e LiClO_4 0,1 M encontram-se na Figura 34. As correntes foram lidas no potencial de -1,40 V, correspondendo ao potencial limite da onda catódica da PPN ($E_i = -0,70$ V) do sistema.

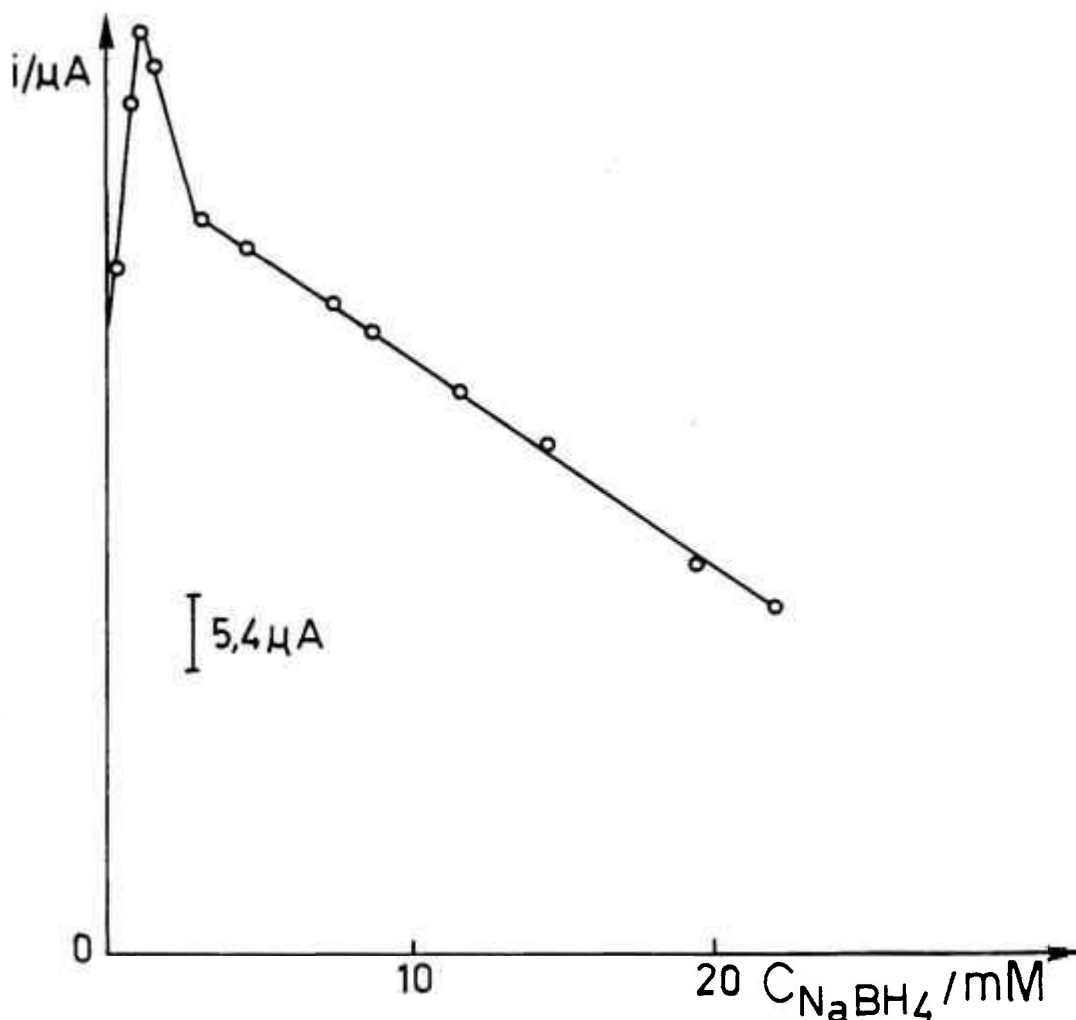


FIGURA 34 - Dependência da corrente em função da concentração de borohidreto de solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e CHCl_3 1,0 mM em LiClO_4 0,1 M / DMF.

No início, antes da adição do borohidreto, a mistura de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e CHCl_3 não interage quimicamente no âmago da solução. Esta mistura submetida à aplicação de tensão apresenta uma onda polarográfica de redução conforme mecanismo (57) a (59). Com a gradual adição de borohidreto pode-se observar um aumento da onda catódica até concentração de 1 mM de borohidreto. Após 1 mM, a onda decresceu de maneira acentuada.

No experimento constatou-se, também, a mudança de coloração da solução alaranjada inicial. A solução começou a ficar azul com $[\text{BH}_4^-] = 4,8 \text{ mM}$ e tornou-se totalmente azul com $[\text{BH}_4^-] = 9,2 \text{ mM}$. A solução foi adquirindo tonalidade verde para concentração de borohidreto acima de 19 mM.

Os dados experimentais colhidos permitem tecer algumas considerações para explicar a dependência da onda catódica do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ com a modificação da concentração do borohidreto no meio de reação. Tendo em vista o mecanismo eletródico catalítico proposto (pág. 153), inicialmente a etapa (60) é a mais lenta. Com crescentes adições de borohidreto a velocidade da reação aumenta e, conseqüentemente há o aumento da corrente catódica.

Quando a concentração de borohidreto está em excesso em relação à concentração de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$, a etapa (60) torna-se mais rápida e a etapa (61) mais lenta. A confirmação desta proposição se configura quando a concentração de borohidreto atinge o valor próximo de 5 mM, onde se observa flagrante cor azul. Tal fato não explica ainda a razão do decréscimo da corrente. Uma provável explicação seria a estabilização do complexo intermediário da etapa (61), o qual toma parte do ciclo catalítico que regenera o

complexo eletroativo $[\text{Co(II)H(bipy)}_2]^+$. A adição de mais borohidreto em solução causa o desaparecimento da onda catódica em - 1,24 V. Paralelamente, a solução adquire tonalidade verde indicando a formação de uma nova espécie estável em solução.

A constante de velocidade da reação de transferência homogênea de carga do sistema de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ na presença de borohidreto foi obtida pela equação de Koutecky^(30,40,278) (equação 46) e os dados polarográficos da corrente catódica em função da concentração de CHCl_3 . Obteve-se o valor de $4,43 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Realizados os experimentos propostos nos itens III.5.1 e III.5.2, a comparação do comportamento do composto azul gerado por via eletroquímica e por via química na presença de haleto de alquila pode ser resumido da seguinte maneira:

1. A adição de CHCl_3 sobre a solução do composto azul gerado eletroquimicamente causa a imediata mudança de coloração da solução para amarela. A solução resultante apresenta polarograma com o mesmo perfil daquele obtido para o sistema $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$.
2. O comportamento químico e eletroquímico da solução azul-escura de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ e NaBH_4 após a adição de CHCl_3 depende da concentração de borohidreto e de CHCl_3 do meio. A adição de CHCl_3 sobre solução de $[\text{Co(bipy)}_3]^{2+}$ e NaBH_4 causa a mudança

da coloração azul inicial para verde-clara final passando por tons de castanho e amarelo (Figura 35). Havia também um forte despreendimento de bolhas o qual cessava quando a solução tornava-se verde. O mesmo comportamento foi observado quando adicionou-se NaBH_4 sobre solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ e CHCl_3 . Paralelamente, o estudo eletroquímico mostrou o decréscimo da onda catódica em $-1,24 \text{ V}$ obtida no sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3/\text{NaBH}_4$ e o aparecimento de uma onda em $-1,00 \text{ V}$, à medida que a solução tornava-se verde.

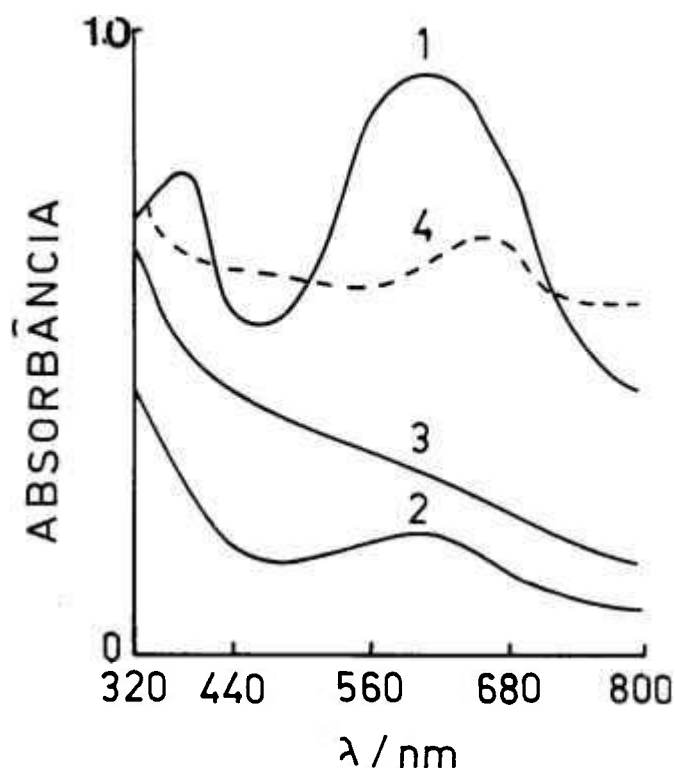


FIGURA 35 - Espectros da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM e NaBH_4 100 mM em ITBA 0,1 M/DMF e CHCl_3 : (1) 0; solução azul-escura; (2) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$; solução azul-escura; (3) $50 \times 10^{-3} \text{ M}$; solução castanha; (4) 500 mM; solução verde-clara.

3. A intensidade da corrente catódica da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ e borohidreto é aproximadamente duas vezes maior do que aquela da solução sem borohidreto. O $E_{1/2}$ da solução com borohidreto é mais negativo e a onda apresenta perfil mais próximo de processo reversível (Figura 36).

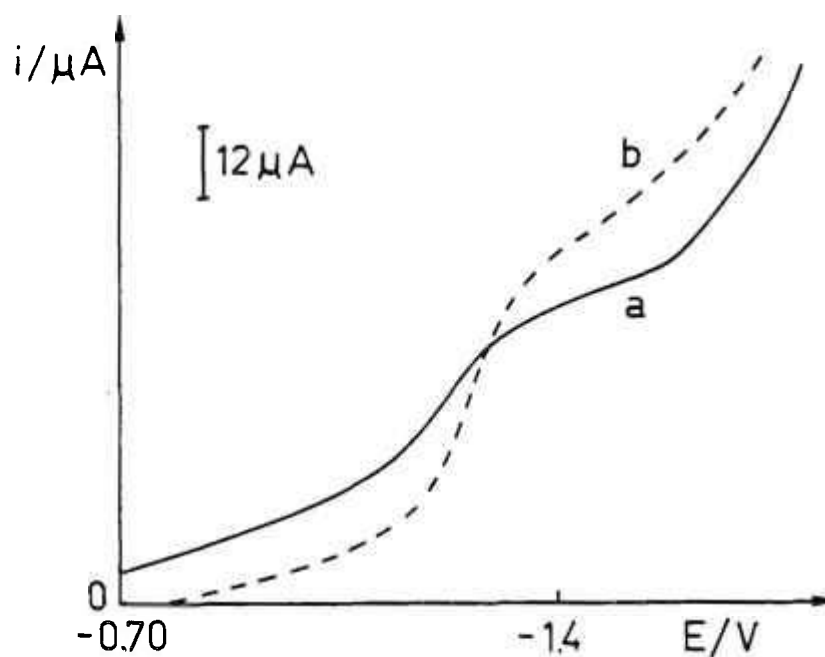


FIGURA 36 - Polarografia de Pulso Normal: (a) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM + CHCl_3 5,0 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF ; (b) $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ 1,0 mM + CHCl_3 5,0 mM na presença de NaBH_4 1,0 mM em LiClO_4 0,1 M/DMF.

4. A constante de velocidade química da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ na presença

de borohidreto é dez vezes maior do que a constante de velocidade química da solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$, ambos em meio de DMF. A literatura aponta exemplos da maior reatividade química dos hidretos complexos de cobalto frente aos correspondentes complexos de cobalto monovalente^(135,307).

III.6. CONCLUSÕES FINAIS

O presente trabalho permite a apresentação das seguintes conclusões mais relevantes a respeito das reações eletroquímicas e químicas envolvendo o complexo de cobalto (I) e bipyridina:

1. A onda catódica referente ao processo $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+} + e \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$ apresenta caráter catalítico na presença de próton. Os estudos polarográficos sobre a influência da concentração do complexo e da acidez foram corroborados por experimentos envolvendo a técnica de coulometria a potencial controlado. Os dados experimentais permitiram chegar-se ao valor de $2,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a constante de velocidade da reação homogênea da solução aquosa do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{HCl}$ em NaCl 0,068 M.
2. A redução eletroquímica do complexo de $[\text{Co}(\text{II})(\text{bipy})_3]^{2+}$ à forma do complexo $[\text{Co}(\text{I})(\text{bipy})_3]^{2+}$ é diferente da redução química utilizando-se borohidreto de sódio. Neste último caso, há o envolvimento de espécies intermediárias de hidreto complexos de cobalto em

equilíbrio na solução. A suposição encontrou suporte nos estudos polarográficos realizados e nas indicações da literatura sobre hidretos complexos de íons metálicos.

3. Em decorrência de evidências experimentais resultantes de estudos polarográficos propôs-se um mecanismo para a redução eletroquímica do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de borohidreto de sódio em meio de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1) compreendendo etapas químicas e eletroquímicas. Verificou-se a influência da concentração do borohidreto, da concentração do complexo e da concentração do ligante, onde ficou caracterizado que a reação química vinculada ao processo eletródico é lenta e ocorre em etapas. Constatou-se a existência de onda anódica catalítica para a solução de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de um grande excesso de borohidreto de sódio.

4. O clorofórmio na solução de dimetilformamida pode reagir com o complexo de cobalto (I) e bipyridina gerado na superfície do eletrodo de Hg pela redução eletroquímica do complexo de cobalto (II) e bipyridina. Estudos polarográficos indicaram o processo catalítico envolvendo a onda catódica do sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{CHCl}_3$ em DMF e permitiram

encontrar o valor de $4,55 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para a constante de velocidade de reação homogênea.

5. A redução química do clorofórmio pelo borohidreto de sódio não ocorre ou ocorre lentamente em meio de dimetilformamida. A adição de $[\text{Co}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ nesta solução causa a rápida redução do clorofórmio e, provavelmente, o mesmo comportamento será apresentado por outros haletos de alquila. Postulou-se, com base em estudos polarográficos, o envolvimento de hidreto complexo de cobalto e bipyridina como espécie intermediária participando do equilíbrio em solução. O valor da constante de velocidade da reação homogênea encontrado foi $4,43 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. O estudo foi complementado por experimentos espectrofotométricos.

IV. PERSPECTIVAS FUTURAS

IV. PERSPECTIVAS FUTURAS

1. A literatura comenta que traços de Pd(II) ou Pt(II) são catalisadores da redução da vitamina B_{12a} (complexo de Co(III)) à vitamina B_{12s} (complexo de Co(I)) por borohidreto de sódio⁽³⁰⁸⁾. Pode-se investigar a influência de traços de Pd(II) ou Pt(II) sobre o comportamento polarográfico do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de borohidreto de sódio. O estudo pode ser complementado pelo uso de técnicas espectrofotométricas.
2. Neste trabalho foi observado o processo catalítico da onda de redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ na presença de próton. Este mesmo estudo polarográfico DC Tast pode ser repetido substituindo-se o ligante bipyridina no complexo de Co(II) por ligantes semelhantes, tais como: fenantrolina, terpiridina, 4,4'-dimetil-bipiridina, etc. É possível fazer uma comparação com os resultados obtidos com a bipyridina e utilizar a coulometria a potencial controlado para corroborar os dados.
3. No presente estudo postulou-se um mecanismo

envolvendo etapas químicas e eletroquímicas para o sistema $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}/\text{BH}_4^-$ em meio de $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ (2:1). Pode-se investigar o comportamento polarográfico com a substituição da bipyridina por ligantes afins.

4. O aparecimento de processo catalítico na onda de redução do $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF na presença de CHCl_3 pode ser confrontado com o comportamento do complexo frente a outros haletos de alquila, como por exemplo: CHBr_3 , CHI_3 , CH_2Cl_2 , CCl_4 , etc. O estudo pode ser acompanhado utilizando-se a voltametria cíclica, técnica adequada no estudo de reações químicas homogêneas, pois permite a utilização de velocidades de varredura bastante altas e a determinação das constantes de velocidade das reações.

5. O complexo de $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ em DMF na presença de clorofórmio apresentou uma onda polarográfica catódica, em forma de pico, no potencial de aproximadamente $-1,70 \text{ V vs. Ag/ITBA } 0,04 \text{ M}$, na técnica DC Tast e com valor de corrente bastante elevado. A caracterização do processo de eletrodo envolvido nesta redução poderá proporcionar a utilização desta onda como método analítico para determinação de cobalto.

V. PARTE EXPERIMENTAL

V.1.

SOLUÇÕES E REAGENTES

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$: J.T. Baker p.a., teor mínimo de 99,5%
- 2,2'-bipiridina: Merck p.a., teor mínimo de 99,5%
- NaBH_4 : Merck, teor mínimo de 98,9%
- NaCl : Merck p.a., teor mínimo de 99,5%
- NaNO_3 : Merck p.a., teor mínimo de 99,5%
- Na_2SO_4 : Merck p.a., teor mínimo de 99%
- $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Merck p.a., teor mínimo de 99%
- $\text{LiClO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: Merck p.a., teor mínimo de 99%
- ITBA: Merck p.a., teor mínimo de 98%
- BTEA: J.T. Baker, teor mínimo de 99%
- HCl fumegante: Merck, teor mínimo de 37%
- HNO_3 : Merck, teor mínimo de 65%

- H_2SO_4 : Merck, teor mínimo de 95 - 97%
- Etanol absoluto: Merck, teor mínimo de 99,8%
- N,N'-dimetilformamida: Aldrich, grau espectrofotométrico.
Foi utilizada sem purificação
prévia.
- $CHCl_3$: Merck, teor mínimo de 99%, grau
espectrofotométrico
- Argônio: Oxigênio do Brasil
- Mercúrio bi-destilado
- Água destilada

V.2. APARELHAGEM E PROCEDIMENTOS

V.2.1. Polarografia

Os polarogramas foram registrados utilizando-se polarógrafo Tacussel modelo PRG-5 acoplado ao registrador EPL-3. Empregou-se o sistema de três eletrodos e cela polarográfica Metrohm EA 874. Como eletrodo de trabalho utilizou-se o eletrodo gotejante de mercúrio acoplado a um destacador automático de gotas. O eletrodo de referência constituiu-se de eletrodo de calomelano de NaCl 3 M dentro de Luggin com solução do eletrólito suporte e agar-agar na ponta. Como eletrodo auxiliar empregou-se fio de platina dentro de Luggin com solução do eletrólito suporte e agar-agar na ponta. Empregou-se também: borbulhador de argônio de vidro e termostato Tacussel RTP-POL ($25,0 \pm 0,1$).C. Para a obtenção dos polarogramas no modo DC Tast, Polarografia de Pulso Normal e Reverso usou-se as seguintes condições: tempo de gotejamento = 1,3 s e velocidade de varredura = 10 mV.A^{-1} .

Em meio de dimetilformamida foi utilizado o seguinte eletrodo de referência: um fio de Ag dentro de Luggin contendo solução de iodeto de tetrabutylamônio 0,04 M em DMF. Este conjunto foi colocado dentro de um segundo Luggin contendo o eletrólito suporte em DMF e agar-agar na

ponta.

Alguns polarogramas DC Tast foram também obtidos com: polarógrafo Polarecord 626 Metrohm acoplado com STAND 663 VA; cela polarográfica Metrohm 6.1418.220; eletrodo gotejante de mercúrio; eletrodo auxiliar de Pt dentro de Luggin com solução do eletrólito suporte e agar-agar na ponta; eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 M) dentro de Luggin com solução de eletrólito suporte e agar-agar na ponta; banho termostaticado ($25,0 \pm 0,1$).C e argônio. Para a obtenção dos polarogramas usou-se: tempo de gotejamento = 0,5 s; damping = 2; tamanho da gota = 3; velocidade = 50 mV.cm^{-1} e 10 mV.s^{-1} .

V.2.2. Coulometria

O polarógrafo Tacussel PRG-5 foi empregado como fonte de aplicação de potencial constante na coulometria a potencial controlado. Ao sistema polarógrafo/cela eletroquímica acoplou-se um Integrador Tacussel IG6N de maneira a obter-se a carga que fluia no circuito com o decorrer da eletrólise. Como eletrodo de trabalho utilizou-se um poço de mercúrio de aproximadamente 2,5 cm^2 cobrindo o fundo da cela, cujo contato com o polarógrafo foi feito com a ponta de um fio de platina

isolado da solução por tubo de vidro. O eletrodo de referência constitui-se de eletrodo de calomelano de NaCl 3 M dentro de Luggin com solução do eletrólito suporte e agar-agar na ponta. O eletrodo auxiliar era um fio de platina dentro de Luggin com solução do eletrólito suporte e agar-agar na ponta. Ao longo da coulometria as soluções foram continuamente borbulhadas com argônio e manteve-se agitação adequada com barra magnética de 1 cm de comprimento e temperatura constante de $(25,0 \pm 0,1).C$.

V.2.3. Curvas Corrente vs. Tempo

As curvas i vs. t foram obtidas com aparelho Hewlett-Packard HP 7090 A, conectado à saída do conversor de corrente-tensão do polarógrafo Tacussel PRG-5. Obteve-se dados que ocorreram ao longo da vida de uma gota ou durante a aplicação de um pulso de potencial.

V.2.4. Espectrofotometria

Os dados espectrofotométricos foram

obtidos no espectrofotômetro Beckman DU-70 e cubeta de quartzo Beckman com caminho ótico de 1,000 cm.

V.2.5. Espectroeletróquímica

Os dados espectroeletróquímicos foram feitos com o potenciostato PAR 173 acoplado ao espectrofotômetro HP 8452A. Um sistema de três eletrodos constituindo-se de: rede de ouro (eletrodo de trabalho), Ag/Ag⁺ (eletrodo de referência) e fio de platina (eletrodo auxiliar) foi utilizado e cela de quartzo com caminho ótico de 0,025 cm.

V.2.6. Preparação do complexo

O complexo de $[\text{Co(II)(bipy)}_3](\text{ClO}_4)_3$ foi preparado segundo Burstall e Nyholm⁽³⁰⁹⁾ e a microanálise mostrou: N 11,9%; C 48,09%; H 3,3% para os valores calculados: N 11,5%; C 49,6%; H 3,3%.

V.2.7. Mercúrio

O mercúrio utilizado na polarografia e coulometria passou por limpeza prévia com água destilada e filtração para posterior tratamento químico alternado com HNO_3 10% e NaOH 10% sob agitação constante. Após este tratamento, o mercúrio foi exaustivamente lavado com água destilada e seco em papel absorvente. O mercúrio seco foi bidestilado à vácuo em sistema de destilação montado em capela.

V.2.8. Argônio

O argônio (Oxigênio do Brasil) foi utilizado para arraste do oxigênio das soluções.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. J. Koryta, J. Eletroanal. Chem., 296, 293 (1990)
2. I.M. Kolthoff e J.J. Lingane, Polarography, Inters. Pub., N. York (1952)
3. J.J. Lingane, Eletroanalytical Chemistry, Inters. Pub., N. York (1958)
4. L. Meites, Polarographic Techniques, Inters. Publ, N. York (1965)
5. J. Heyrovsky e J. Kuta, Principles of Polarography, Academic Press, N. York (1966)
6. A.J. Arvia e J.A. Bolzan, Polarografia, Sec. Geral O.E.A., Washington (1974)
7. D. De Ford e D Hume, J. Am. Chem. Soc., 73, 5321 (1951)
8. A.A. Vl ek, Prog. Inorg. Chem., 5, 211 (1963)
9. J. Mašek, Talanta, 12, 1173 (1965)
10. D.R. Crow, Polarography of Metal Complexes, Academic Press, N. York (1969)
11. A.M. Bond, Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry, Marcel Dekker, N. York (1980)
12. A.C. Testa e W.H. Reinmuth, Anal. Chem., 33, 132 (1961)
13. N. Tanaka, Pure and Appl. Chem., 44, 627 (1975)
14. A.J. Bard e L.R. Faulkner, Electrochemical Methods, John Wiley, N. York (1980)

* Baseadas nas Normas da IUPAC

15. H.A. Mottola, Kinetic Aspects of Analytical Chemistry, Wiley Inters., N. York (1988)
16. D. Pletcher, Chem. Soc. Rev., 4, 471 (1975)
17. D.H. Evan, Acc. Chem. Research, 10, 313 (1977)
18. G.A. Mabbott, J. Chem. Education, 60, 697 (1983)
19. P.T. Kissinger e W.R. Heineman, J. Chem. Education, 60, 702 (1983)
20. H.B. Mark e G.A. Rechnitz, Kinetics in Analytical Chemistry, Inters. Pub., N. York (1968)
21. K. Wiesner, Z. Elektrochem., 49, 6 (1943)
22. R. Brdicka e K. Wiesner, Naturwiss, 31, 247 (1943)
23. E.F. Orlemann e D.M.H. Kern, J. Am. Chem. Soc., 75, 3058 (1953)
24. R. Brdicka, Coll. Czech. Chem. Comm., 11, 614 (1939)
25. I. Slendyk, Coll. Czech. Chem. Comm., 4, 335 (1932)
26. I. Slendyk e P. Herasymenko, Coll. Czech. Chem. Comm., 5, 479 (1933)
27. H.B. Mark e C.N. Reilley, J. Electroanal. Chem., 4, 189 (1982)
28. S.G. Mairanovskii, Catalytic and Kinetic Waves in Polarography, Plenum Press, N. York (1968)
29. J.M. Saveant e S.K. Binh, J. Electroanal. Chem., 91, 35 (1978)
30. P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, John Wiley, N. York (1980)
31. R. Ramaswamy, S.R. Rajagopalan e J.C. Kuriacose, Trans. of Saest, 2, 4 (1967)
32. Y.S. Milyavskii, Soviet Electrochem., 15, 1137 (1979)

33. Y.S. Milyavskii, Soviet Electrochem., 12, 1370 (1976)
34. Y.S. Milyavskii, Soviet Electrochem., 15, 546 (1979)
35. P.M. Zaitsev et al., Russian Chem. Rev., 51, 552 (1982)
36. R. Brdi ka e K. Wiesner, Coll. Czech. Chem. Comm., 12, 139 (1947)
37. P. Delahay e G.L. Stiehl, J. Am. Chem. Soc., 74, 3500 (1952)
38. S.L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 74, 4130 (1952)
39. Z. Pospíšil, Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 337 (1953)
40. J. Koutecky, Coll. Czech. Chem. Comm., 18, 311 (1953)
41. K. Henke e W. Hans, Z. Elektrochem., 59, 676 (1955)
42. R.S. Nicholson e I. Shain, Anal. Chem., 36, 706 (1964)
43. J. Jacq, Electrochim. Acta, 12, 1 (1967)
44. R.A. Shein e Y. S. Milyavskii, Soviet Electrochem., 10, 435 (1974)
45. C. Nishihara e H. Matsuda, Electroanal. Chem., 51, 287 (1974)
46. N.G. Elenkova et al., J. Electroanal. Chem., 119, 219 (1981)
47. Id., ibid., 119, 241 (1981)
48. Id., ibid., 119, 251 (1981)
49. H. Kaneko, J. Electroanal. Chem., 169, 221 (1984)
50. K. Kikuchi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 903 (1987)
51. S.I. Zhdanov et al., J. Anal. Chem. USSR, 37, 1307 (1982)
52. K. Kano, T. Ikeda e M. Senda, Agric. Biol. Chem., 47, 1043 (1983)
53. M.I.C. Cantagallo, Aplicação da Cronocoulometria à Determinação de Traços de Urânio com Base na Redução Catalítica de Nitrato em Eletrodo de Mercúrio, São Paulo (1988) / Tese de Doutorado - Instituto de Química - USP
54. T.A. O'Shea e G.A. Parker, Anal. Chem., 44, 184 (1972)

55. M. Otto, H. Mueller e G. Werner, Talanta, 25, 123 (1978)
56. E.F.A. Neves, Estudos sobre a Reação entre íons Azoteto e Cátions Metálicos em Meio Aquoso, São Paulo (1965) / Tese de Doutorado - Faculdade de Filosofia Ciências e Letras - USP
57. R. Tokodo, Estudos sobre a Redução Polarográfica do Ácido Azotídrico e das Condições de Aparecimento de Ondas Catalíticas, São Paulo (1965) / Tese de Doutorado - Instituto de Química - USP
58. R.O. Macedo, Estudo Polarográfico sobre a Redução Catalítica do Ácido Azotídrico na Presença de Ru(IV), São Paulo (1988) / Tese de Doutorado - Instituto de Química - USP
59. M. Bertotti, Estudos Polarográficos Envolvendo Aquo-íons de Molibdênio em Meio Sulfúrico e Caracterização de Processo Catalítico na Presença de Ácido Azotídrico, São Paulo (1992) / Tese de Doutorado - Instituto de Química - USP
60. G.C. Barker, Proc. Congr. Mod. Anal. Chem. Ind., St. Andrews, 199 (1957)
61. G.C. Barker, Z. Anal. Chem., 173, 79 (1960)
62. G.C. Barker e A.W. Gardner, Aere C/R 2297, H.M. Stationary Office, London (1958)
63. J.H. Christie e R.A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem., 49, 301 (1974)
64. H. Willard, L. Merrit e J. Dean, Análise Instrumental, Fund. Calouste Gulbekian, Lisboa (1974)
65. F.G. Cottrell, Z. Phys. Chem., 42, 385 (1903)
66. K.B. Oldham e E.P. Parry, Anal. Chem., 42, 229 (1970)
67. J. Osteryoung e E. Kirowa-Eisner, Anal. Chem., 52, 62 (1980)
68. R. Osteryoung, Anal. Chem., 37, 1634 (1965)

69. J. Osteryoung e K. Hasebe, Review of Polarog., 22, 1 (1976)
70. J. Osteryoung e R. Osteryoung, Electrochemistry, Sensors and Analysis, Elsevier Sci. Publ., N. York (1980)
71. R.A. Osteryoung e J. Osteryoung, Phil. Trans. R. Lond., A302, 315 (1981)
72. J.B. Flato, Anal. Chem., 44, 75A (1972)
73. K.Z. Brainina, Talanta, 34, 41 (1987)
74. P.M. Bersier e J. Bersier, Analyst, 114, 1531 (1989)
75. M.R. Smyth e J. G. Vos, Analytical Voltammetry, Elsevier Sci. Publ, N. York (1992)
76. S. Carrà e R. Ugo, Inorg. Chim. Acta Rev., 1, 49 (1967)
77. J.P. Collman, Accounts Chem. Res., 1, 136 (1968)
78. G.N. Schrauzer, Accounts Chem. Res., 1, 97 (1968)
79. G.N. Schrauzer e R.J. Holland, J. Am. Chem. Soc., 93, 4060 (1971)
80. G. Mestroni, A. Camus e E. Mestroni, J. Organometal. Chem., 24, 775 (1970)
81. F. Blau, Ber., 21, 1077 (1888)
82. F. Blau, Monatsh. Chem., 19, 647 (1898)
83. A. Werner, Ber., 45, 433 (1912)
84. L.P. Hammett, G.H. Walden e R.P. Chapman, J. Am. Chem. Soc., 53, 3908 (1931)
85. W.W. Brandt, F.P. Dwyer e E.C. Gyarfas, Chem. Rev., 54, 959 (1954)
86. J. Korita, Anal. Chim. Acta, 61, 381 (1972)
87. F.P. Dwyer et al., Nature, 170, 190 (1952)
88. E. Beccari, Boll. Soc. Ital. Biol. Sper., 13, 6 (1938)
89. L. Michaelis e K.G. Stern, Biochem. Z., 240, 192 (1931)

90. F. Panimon, M.K. Horvitt e R.W. Gerard, J. Cellular Comp. Physiol., 17, 17 (1941)
91. Z. Beccari, Arch. Sci. Physiol., 3, 611 (1949)
92. N. Maki e N. Tanaka, apud Encyclopedia of Electrochem. of Elements, A.J. Bard, 3, p. 43, Marcel Dekker, N. York (1981)
93. B. Martin e G.M. Waing, Proc. Chem. Soc., 169 (1958)
94. A.A. Vl ek, Nature, 180, 573 (1957)
95. E. Paglia e C. Sironi, Gazz. Chim. Ital., 87, 1125 (1957)
96. G.M. Waing e B. Martin, J. Inorg. & Nucl. Chem., 8, 551 (1958)
97. A.A. Vl ek, Z. Physik. Chem. (Sonderheft), 143 (1958)
98. P. Silvestroni e L. Ceciarelli, Ric. Sci. Suppl., 30, 1760 (1960)
99. S. Cabani, Gazz. Ital., 90, 1410 (1960)
100. B. Martin, W.R. McWhinnie e G.M. Waing, J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 207 (1961)
101. A.A. Vl ek, Prog. Inorg. Chem., 5, 211 (1963)
102. E.A. Osipova, G.V. Prokhorova, P.K. Agasyan e S.V. Rudometkin, J. Anal. Chem. USSR, 38, 530 (1983)
103. G.N. Kamau, T. Leipert, S.S. Shukla, J.F. Rusling, J. Electroanal. Chem., 233, 173 (1987)
104. J. Hanzlik, J. Hovorka e A.M. Camus, Coll. Czech. Chem. Comm., 52, 838 (1987)
105. G.K. Budnikov, T.N. Kozitsyna e V.A. Mikhailov, Zh. Obshch. Khim., 41, 2132 (1971)
106. S.K. Dhar e W.E. Kurcs, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 53, 325 (1974)
107. Y. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 2065 (1965)

108. T. Saji e S. Aoyagui, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 60, 1 (1975)
109. R. Prasad e D.B. Scaife, J. Electroanal. Chem., 87, 373 (1977)
110. J.M. Rao, M.C. Hughes e D.J. Macero, Inorg. Chim. Acta, 5, L369 (1979)
111. H. Sawamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 2096 (1970)
112. E.A. Neves e F.C. Anson, J. Electroanal. Chem., 43, 71 (1973)
113. L. Pospíšil e J. Kůta, J. Electroanal. Chem., 101, 391 (1979)
114. L. Pospíšil e J. Kůta, J. Electroanal. Chem., 101, 399 (1979)
115. L. Pospíšil, J. Electroanal. Chem., 123, 323 (1981)
116. H. Sawamoto, Koshi Daigaku Kyoikugakubu Kenkyu Hokoku, 33, 9 (1981)
117. L. Pospíšil, J. Electroanal. Chem., 206, 269 (1986)
118. L. Pospíšil, J. Phys. Chem., 92, 2501 (1988)
119. N. Kato, Y. Abe, K. Nakano, K. Tanaka e K. Aoki, J. Electroanal. Chem., 251, 193 (1988)
120. A.A. Vl ek e A. Rusina, Proc. Chem. Soc., 161 (1961)
121. D. Konrad e A.A. Vl ek, Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany Hung., 265 (1964)
122. G. Henrici-Olivé e S. Olivé, Chimia, 20, 27 (1966)
123. M. Stackelberg, W. Hans e W. Jensch, Z. Elektrochem., 62, 839 (1958)
124. V.F. Toropova e G.L. Elizarova, Zh. Anal. Khim., 18, 4 (1963)
125. R.G.S. Banks, R.J. Henderson e J.M. Pratt, Chem. Commun., 387 (1967)
126. R.G. Banks, R.J. Henderson e J.M. Pratt, J. Chem. Soc., 2886 (1968)

127. N. Tanaka e Y. Sato, Bull. Chem. Soc. Jpn., 41, 2059 (1968)
128. G. Mestroni, A. Camus e C. Cocevar, J. Organometal. Chem., 29, C17 (1971)
129. A. Camus, C. Cocevar e G. Mestroni, J. Organometal. Chem., 39, 355 (1972)
130. S. Margel, W. Smith e F.C. Anson, J. Electrochem. Soc., 125, 241 (1978)
131. S. Margel e F.C. Anson, J. Electrochem. Soc., 125, 1232 (1978)
132. B.C. Willett e F.C. Anson, J. Electrochem. Soc., 129, 1260 (1982)
133. K. Irie e K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 53, 1366 (1980)
134. K. Irie e K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 1195 (1981)
135. H. Kanai, N. Yamamoto, K. Kishi, K. Mizuno e K. Tarama, J. Catal., 73, 228 (1982)
136. J.F. Rusling e G.N. Kamau, J. Electroanal. Chem., 187, 355 (1985)
137. G.N. Kamau e J.F. Rusling, J. Electroanal. Chem., 240, 217 (1988)
138. N. Sutin e C.V. Krishnan, J. Am. Chem. Soc., 103, 2141 (1981)
139. N. Sutin et al., Isr. J. Chem., 22, 98 (1982)
140. N. Sutin et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 3036 (1984)
141. N. Sutin e C. Creutz, Coord. Chem. Rev., 64, 321 (1985)
142. N. Sutin, C. Creutz e F. Keene, Coord. Chem. Rev., 64, 247 (1985)
143. M. Kirch, J.M. Lehn e J.P. Savage, Helv. Chim. Acta, 62, 1345 (1979)

144. J.M. Lehn e R. Ziessel, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 79, 701 (1982)
145. G. Costa, G. Mestroni e G. Pellizer, J. Organometal. Chem., 11, 333 (1968)
146. G. Costa e G. Mestroni, J. Organometal. Chem., 11, 325 (1968)
147. L. Levitin, M. Dvolaitzky e M.E. Vol'Pin, J. Organometal. Chem., C37 (1971)
148. G. Costa, A. Puxeddu e E. Reisenhofer, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2034 (1973)
149. J.M. Pratt, Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂, Academic Press, N. York (1972)
150. D. Brown, Prog. Inorg. Chem., 18, 147 (1973)
151. D. Lexa e J. Savrant, Acc. Chem. Res., 16, 235 (1983)
152. H. Irving e D.P. Mellor, J. Chem. Soc., 5222 (1962)
153. G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 46, 2397 (1963)
154. A.E. Martell e L.G. Sillén, Chem. Soc. (London), Spec. Publ., 17 (1964)
155. G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 46, 2813 (1963)
156. R.L. Davies e K.W. Dunning, J. Chem. Soc., 4168 (1965)
157. R.H. Holyer et al., Inorg. Chem., 4, 929 (1965)
158. R. Davies, M. Green e A.G. Sykes, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1171 (1972)
159. F. Basolo e R.G. Pearson, Mechanism of Inorg. Reaction, 2a. ed., p. 218, Wiley, N. York (1967)
160. M.G. Simic et al., J. Phys. Chem., 83, 439 (1979)
161. W.L. Waltz e R.G. Pearson, J. Phys. Chem., 73, 1941 (1969)
162. E.V. Dose et al., J. Am. Chem. Soc., 100, 1141 (1978)
163. R.G. Williams et al., J. Chem. Soc., 4456 (1957)

164. M.J. Weaver et al., J. Am. Chem. Soc., 101, 1131 (1979)
165. M.J. Weaver e E.L. Yee, Inorg. Chem., 19, 1936 (1980)
166. C. Creutz, N. Sutin e H. Schwarz, Inorg. Chem., 24, 433 (1985)
167. JH. Ito, Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1399 (1956)
168. A. Kiss e J. Császár, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 38, 405 e 421 (1963)
169. G. Favini e A. Gamba, Gazz. Chim. Ital., 96, 391 (1966)
170. K. Sone, P. Krumholtz e H. Stammreich, J. Am. Chem. Soc., 77, 777 (1955)
171. K. Yamasaki, H. Yoki e K. Sone, J. Chem. Soc. Jp., Pure Chem. Sect., 69, 137 (1948)
172. K. Yamasaki et al., Proc. Japan Academy, 29, 337 (1953)
173. H.L. Schläfer, Z. Physik. Chem., 8, 373 (1956)
174. B. Martin e G.M. Waind, J. Chem. Soc., 4284 (1958)
175. L. Gil, E. Moraga e S. Bunel, Mol. Phys., 12, 333 (1967)
176. J. Császár, Die Natur., 46, 488 (1959)
177. Y. Kaizu, Y. Torii e H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 3296 (1970)
178. C.J. Ballhausen e C.K. Jørgensen, Acta Chem. Scand., 9, 397 (1955)
179. D.G. Holmes e D.S. McClure, J. Chem. Phys., 26, 1686 (1957)
180. R. Pappalardo, Phil. Mag., 4, 219 (1959)
181. G.W. Pratt e R. Coelho, Phys. Rev., 116, 281 (1959)
182. R. Newman e R.M. Chrenko, Phys. Rev., 115, 1147 (1959)
183. J. Ferguson, J. Chem. Phys., 32, 533 (1960)
184. R. Pappalardo, D.L. Wood e R.C. Linares, Jr., J. Chem. Phys., 35, 2041 (1961)

185. A.B.P. Lever, Inorg. Electronic Spectroscopy, p. 112, Elsevier, N. York (1968)
186. B.N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, p. 165, Interscience, N. York (1966)
187. A.D. Liehr, J. Phys. Chem., 67, 1314 (1963)
188. C.K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Binding Complexes, Pergamon, Londres (1962)
189. R.A. Palmer e T.S. Piper, Inorg. Chem., 5, 864 (1966)
190. Y. Tanabe e S. Sugano, J. Phys. Soc. Jap., 9, 753, 766 (1954)
191. S.S. Dharmatti e C.R. Kanekar, J. Chem. Phys., 31, 1436 (1959)
192. J.D. Miller e R.H. Prince, J. Chem. Soc., 3185 (1965)
193. Id., ibid., 9706 (1965)
194. M.L. Wicholas e R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 90, 2196 (1968)
195. R.J. Fitzgerald, B.B. Hutchinson e K. Nakamoto, Inorg. Chem., 9, 2618 (1970)
196. R.G. Inskeep, J. Inorg. & Nucl. Chem., 24, 763 (1962)
197. R.J.H. Clark e C.S. Williams, Spectrochim. Acta, 21, 1861 (1965)
198. Id., ibid., A23, 1055 (1967)
199. A.A. Schilt e R.C. Taylor, J. Inorg. & Nucl. Chem., 9, 211 (1959)
200. S.P. Sinha, Spectrochim. Acta, 20, 879 (1964)
201. G.C. Percy e D.A. Thornton, J. Mol. Struc., 10, 39 (1971)
202. Y. Saito, J. Takemoto, B. Hutchinson e K. Nakamoto, Inorg. Chem., 11, 2003 (1972)

203. D. Szalda, C. Creutz, D. Mahajan e N. Sutin, Inorg. Chem., 22, 2372 (1983)
204. B. Brunshwig et al., Faraday Discuss Chem. Soc., 74, 113 (1982)
205. A.P. Ginsberg, Trans. Metal Chem., 1, 111 (1965)
206. G. Wilkinson, Proc. Chem. Soc., 72 (1961)
207. R.D. Gillard e G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3594 (1963)
208. J.A. Osborn, R.D. Gillard e G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 3168 (1964)
209. J. Homer, A.R. Dudley e W.R. McWhinnie, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 23, 893 (1973)
210. J. Homer e A. Coupland, Analyst, 100, 865 (1975)
211. M.L.H. Green e D.J. Jones, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem., 7, 115 (1965)
212. J.P. McCue, Coord. Chem. Rev., 10, 266 (1973)
213. F.A. Cotton e G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 3a. ed., 682-723, 888, Interscience Publishers, N. York (1972)
214. F. Bertinotti, A.M. Liquori e R. Pirisi, Gazz. Chem. Ital., 86, 893 (1956)
215. A.M. Liquori e A. Ripamonti, Ric. Sci. Suppl., 26, 1442 (1956)
216. L.L. Merritt e E.D. Schroeder, Acta Cryst., 9, 801 (1956)
217. A. Felix, M.L. Caunt e J.L. Amoros, Bol. Real Soc. Espan. Hist. Nat., Secc. Geol., 62, 187 (1964)
218. W.A.E. McBryde, Can. J. Chem., 43, 3472 (1956)
219. F.H. Westheimer e O.T. Benfey, J. Am. Chem. Soc., 78, 5309 (1956)
220. Y. Gondo e Y. Kanda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1187 (1967)

221. J.P. Phillips, R.E. Lyle e P.R. Jones, Organic Electronic Spectral Data, V, 204 (1969)
222. D.E.C. Corbridge e E.G. Cox, J. Chem. Soc., 594 (1956)
223. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 32, 1340 (1959)
224. P. Krumholz, J. Am. Chem. Soc., 73, 3487 (1951)
225. S. Castellano, H. Günther e S. Ebersole, J. Phys. Chem., 9, 4166 (1965)
226. J.N. Murell, V.M.S. Gil e F.B. Duijneweldt, Rec. Trav. Chim., 84, 1399 (1965)
227. F.A. Kramer e R. West, J. Phys. Chem., 70, 944 (1966)
228. V.M.S. Gil, Mol. Phys., 9, 97 (1967)
229. T.M. Spotswood e C.I. Tanzer, Australian J. Chem., 20, 1227 (1967)
230. M.A. Bennett e R.J.H. Clark, J. Chem. Soc. Suppl. 1, 5560 (1964)
231. J.R. Ferraro, L.J. Basile e D.L. Kovacic, Inorg. Chem., 5, 391 (1966)
232. G.C. Kulasingam, W.R. McWhinnie e R.R. Thomas, Spectrochim. Acta, 22, 1365 (1966)
233. K. Morinaga et al., Bull Chem. Soc. Jpn., 39, 357 (1966)
234. A.I. Popov et al., J. Am. Chem. Soc., 83, 3586 (1961)
235. A. Albert et al., Brit. J. Exptl. Pathol., 28, 69 (1947)
236. E. Baldwin, Brit. J. Pharmacol., 3, 91 (1948)
237. P. Krumholz, J. Am. Chem. Soc., 75, 2163 (1953)
238. A.A. Shilt, Analytical Application of 1-10-Phenantroline and Related Compounds, Pergamon Press, Londres (1969)
239. W.R. McWinnie e J.D. Miller, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 12, 135 (1969)

240. P. Senise, Sobre uma Nova Reação Analítica do Íon Perclorato, São Paulo (1965) / Tese de Livre Docência - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras - USP
241. L.G. Silva, Estudo de Novas Reações dos Íons Perrenato e Periodato, São Paulo (1972) / Tese de Doutorado - Instituto de Química - USP
242. E.A. Neves, Participação de Ânions na Adsorção de Complexos de 2,2-dipiridila sobre Eletrodo de Mercúrio, São Paulo (1973) / Tese de Livre Docência - Instituto de Química - USP
243. F.T.P. Lélis, Propriedades Eletrônicas de Complexos de Vanádio com Bipyridina e Cianometalatos, São Paulo (1988) / Tese de Doutorado - Instituto de Química - USP
244. P. Silvestroni, Ric. Sci. Suppl., 24, 1695 (1954)
245. A.B. Zahlan e R.H. Linnell, J. Am. Chem. Soc., 77, 6207 (1955)
246. M.T. Falqui e M. Secci, Rend. Seminar. Fac. Sci. Univ. Cagliari, 26, 190 (1956)
247. B.V. Tucker, Nucl. Sci. Abstr., 18 (18), 4446 (1964)
248. B.V. Tucker, Dissertation Abstr., 26B, 2443 (1965)
249. Y.F. Balybin e A.V. Kotova, Zavod. Lab., 33, 24 (1967)
250. H. Erhard e W. Jaenicke, J. Electroanal. Chem., 65, 675 (1975)
251. Id., ibid., 81, 79 (1977)
252. Id., ibid., 81, 89 (1977)
253. K.B. Wiberg e T.P. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 92, 7154 (1970)
254. V.O. Gürtler, K.P. Dietz e P. Thomas, Z. Anorg. Allg. Chem., 396, 217 (1972)
255. C.V. Krishnan et al., J. Am. Chem. Soc., 105, 5617 (1983)

256. Q.G. Mulazzani et al., J. Phys. Chem., 83, 1583 (1979)
257. J. Volke, Abhandl. Deut. Akad. Wiss., 1, 70 (1964)
258. D.A. Fungaro, Estudos do Comportamento Polarográfico e Espectrofotométrico do Complexo de Cobalto Monovalente com Dipiridila, São Paulo (1987) / Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - USP
259. L. Meites, J. Am. Chem. Soc., 72, 2293 (1950)
260. G.C. Barker e J.A. Bolzan, Fresenius Z. Anal. Chem., 216, 215 (1966)
261. F.C. Anson et al., J. Electroanal. Chem., 85, 257 (1977)
262. E. Laviron, J. Electroanal. Chem., 52, 355 (1974)
263. P. Zuman e I.M. Kolthoff, Progress in Polarography, vol. I, Intersc. Publ., N. York (1962)
264. A.J. Bard e K.S.V. Santhanam, in Electroanal. Chem. (ed. A.J. Bard), 4, 215, Marcel Dekker (1970)
265. J.E. Harrar, in Electroanal. Chem. (ed. A.J. Bard), 8, 1, Marcel Dekker (1975)
266. D.H. Geske e A.J. Bard, J. Phys. Chem., 63, 1057 (1959)
267. H. Barnes e A.R. Folkard, Analyst, 76, 599 (1951)
268. A.I. Vogel, Quim. Anal. Qualitativa, 5^a ed., p. 265, Ed. Mestre Jou, SP (1981)
269. L. Meites, in Techniques of Chemistry (ed. A. Weissberg e B.W. Rossiter), Part IIA, vol. I, cap. IX, Wiley Intersc., N. York (1971)
270. G.A. Rechnitz e H.A. Laitinen, Anal. Chem., 33, 1473 (1961)
271. G.A. Rechnitz e J.E. McClure, Anal. Chem., 36, 2265 (1964)
272. Idem, Talanta, 12, 153 (1965)
273. S.A. Moros e L. Meites, J. Electroanal. Chem., 5, 103 (1963)

274. J. Israel e L. Meites, J. Electroanal. Chem., 8, 99 (1964)
275. Idem, Anal. Chem., 31, 23 (1959)
276. D.A. Costanzo, Anal. Chem., 36, 2042 (1964)
277. M.M. Baizer, Organic Chemistry, p. 111, Marcel Dekker, N. York (1973)
278. J. Koutecky, Chem. Listy, 47, 9 (1953)
279. F. Boratto, Basic para cientistas e engenheiros, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1984)
280. A.J. Bard e M. Mirkin, Anal. Chem., 63, 532 (1991)
281. D.J. Cram e G.S. Hammond, Organic Chemistry, 2^a ed., McGraw-Hill, N. York (1964)
282. J. Gardiner e J. Collat, J. Am. Chem. Soc., 87, 1692 (1965)
283. J. Hanzlík e A.A. Vl ek, Coll. Czech. Chem. Comm., 38, 650 (1973)
284. T. Morita e R. Assumpção, Manual de Reagentes e Soluções, pág. 101, 2^a ed., Ed. E. Blücher, São Paulo (1972)
285. C.R. Mann, Apud: Electroanal. Chem., A.J. Bard, 3, 57, Dekker, N York (1969)
286. V. Gutzmann, Coord. Chem. in Non-Aqueous Solutions, Sprienger-Verlag, N. York (1968)
287. I.M. Kolthoff, Pure and Appl. Chem., 2, 305 (1971)
288. T.R. Griffiths e D.C. Push, Coord. Chem. Rev., 29, 129 (1979)
289. L.S. Frankel et al., Canad. J. Chem., 46, 3183 (1968)
290. N. Tanaka, Electrochim. Acta, 21, 701 (1976)
291. R.L. Pecsok, J. Am. Chem. Soc., 75, 2862 (1953)
292. J. Gardiner e J. Collat, Inorg. Chem., 4, 1208 (1965)
293. M. Heyrovsky, J. Electroanal. Chem., 226, 117 (1987)
294. W.P. Griffith e G. Wilkinson, J. Chem. Soc., 2757 (1959)

295. N.K. King e M.E. Winfield, J. Am. Chem. Soc., 83, 3366 (1961)
296. R.G. Banks e J.M. Pratt, Chem. Comm., 776 (1967)
297. J. Hanzlik e A.A. Vl ek, Coll. Czech. Chem. Comm., 37, 693 (1972)
298. I.I. Bhayat e W.R. McWhinnie, J. Organometal. Chem., 46, 159 (1972)
299. A.M. Bond et al., Coord. Chem. Rev., 93, 1 (1989)
300. M.B. Mathews, J. Biol. Chem., 176, 229 (1948)
301. K. Wiesner, Z. Elektrochem., 49, 164 (1943)
302. Z. Papouchado e R.N. Adams, J. Electroanal. Chem., 21, 408 (1969)
303. A. Rachid e R. Kalvoda, J. Electroanal. Chem., 28, 245 (1970)
304. H.P. Bennetto e E.F. Caldin, J. Chem. Soc. (A), 2198 (1971)
305. J. Chatt, Proc. Chem. Soc. London, 319 (1962)
306. S. Wawzonek e R.C. Duty, J. Electrochem. Soc., 108, 1135 (1965)
307. G.N. Schrauzer e R.J. Holland, J. Am. Chem. Soc., 93, 4060 (1971)
308. G.N. Schauzer e E. Deutsch, J. Am. Chem. Soc., 91, 3341 (1969)
309. F.H. Burstall e R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 3570 (1952)

C U R R I C U L U M V I T A E

Nome: DENISE ALVES FUNGARO

Local e Data de Nascimento: São Paulo / SP - 01/08/59

Educação:

- EPSCG Caetano de Campos, São Paulo, SP, 1969-1977
- Universidade de São Paulo, 1978-1981
 Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas
- Universidade de São Paulo, 1978-1983
 Licenciatura Plena em Química
- Universidade de São Paulo, 1983-1987
 Mestrado em Química Analítica
 Orientador: Prof. Dr. Roberto Tokoro
 Título da Dissertação: Estudos do comportamento polarográfico e espectrofotométrico do complexo de cobalto monovalente com dipiridila.

Ocupação:

Bolsista: FAPESP

Publicações:

- D.A. Fungaro e R. Tokoro, Determinação espectrofotométrica de cobalto na presença de níquel, manganês e zinco, Química Nova, 8, 228 (1985)