

JOÃO CARLOS DA SILVA BARBOSA SOTOMAYOR

**Reactividade térmica e fotoquímica de pares iónicos
contendo complexos de metais de transição**



Lisboa, 1994

n° de arquivo

"copyright"

JOÃO CARLOS DA SILVA BARBOSA SOTOMAYOR

**Reactividade térmica e fotoquímica de
pares iónicos
contendo complexos de metais de
transição**

Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Doutor em Química,
especialidade em Química Inorgânica,
pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
em Lisboa, no ano de 1994.

Queria deixar aqui expresso o meu agradecimento às pessoas que de alguma maneira contribuíram neste meu trabalho.

Em primeiro lugar o meu agradecimento ao Professor Fernando Pina pelo facto de me ter possibilitado a entrada no mundo da Fotoquímica Inorgânica e pela supervisão deste trabalho ao longo destes anos. Não queria deixar de agradecer o seu empenho na formação de doutorandos cientificamente independentes e a sua aposta nos novos doutorados deste Departamento e desta Faculdade.

Ao Professor Manuel Nunes da Ponte um grato obrigado pelo apoio humano (e por vezes financeiro) com que sempre me brindou nas horas difíceis.

Queria agradecer ao Dr. Quinto Giuliano Mulazzani do FRAE/CNR de Bolonha pelos primeiros rendimentos quânticos de produção de gases obtidos para esta tese, pela ajuda na construção da instalação de análise de gases e pelas medidas de radiólise pulsada efectuadas no LINAC/CNR. Estou igualmente grato ao operador G. Mancini pela ajuda nas experiências de radiólise pulsada e à Míla D'Angelantonio e à Dr. Margherita Venturi pelo tratamento dos respectivos decaimentos.

A minha gratidão vai também para o grupo do Professor Vincenzo Balzani do Instituto *Giacomo Ciamician* de Bolonha, em especial o Dr. Roberto Ballardini, Dr. Mauro Maestri, Dr. Teresa Gandolfi e Dr. Luca Moggi pela colaboração científica que se formou entre nós e pela amizade e boa disposição com que sempre me receberam.

Ao Professor João Cardoso Pais do Departamento de Ciências da Terra desta Faculdade o meu obrigado pelos primeiros estudos da estrutura do catalisador de platina por Microscopia Electrónica de Varrimento, assim como ao Dr. Andrea Parisini e ao técnico

Andrea Migliori do LAMEL/CNR de Bolonha pelos estudos finais por Microscopia Electrónica de Transmissão.

Quero igualmente agradecer à Professora Helena Santos pelos numerosos domingos que passamos frente ao espectrómetro de Ressonância Magnética Nuclear medindo desvios químicos e ao Professor Joaquim Vital pela ajuda prestada na parte computacional do tratamento cinético da aquação térmica de compostos de coordenação de crómio.

A colaboração dos técnicos Carlos Nuno e José Luis Rodrigues foi essencial para concretizar o projecto de construção da instalação de análise de gases. A eles o meu obrigado pelas muitas horas de trabalho e pelo apoio constante. Não queria deixar de lembrar o técnico L. Minghetti do FRAE/CNR pela construção do vacuómetro de McLeod e da válvula de Toepler, o técnico Luis Leandro pelas alterações nas saídas da electroválvula e nas ligações dos sensores de vácuo e os Serviços Técnicos da FCT pelos trabalhos de torno e serralharia.

Pela síntese do hexacianocromato(III) e do pentacianoaquocromato(III) pelo grupo do Professor Edoardo Zinato da Universidade de Perugia e pela síntese do macrociclo [32]ane-N₈ pelo Dr. A. Jorge Parola e os numerosos estudantes e bolseiros que passaram pelo nosso laboratório, o meu sincero obrigado.

À Ana Minnemann e às suas ajudantes agradeço as facilidades criadas na docência das aulas a que me habituei e à disponibilidade de meios e apoio à minha investigação.

Generalizando, de modo a não correr o risco de não mencionar alguma ajuda que me tenha sido querida, queria agradecer aos meus colegas do Departamento de Química, em especial a Secção de Química Física e Inorgânica, pela amizade e companheirismo.

A todos os meus colegas do Grupo de Fotoquímica, em especial ao Jorge e ao Paulo, assim como ao Leonel, Carlos Afonso e Paula, companheiros de laboratório, a minha amizade.

Aos meus Pais e à Manela uma ternura especial pela força inculcada ao longo deste tempo.

À Ni, pelo seu amor constante e incondicional que me deu a resistência quando tudo corria bem, pela sua paixão e sede de vida que me deu a força quando tudo corria mal, para ela todo o meu amor e admiração, porque há coisas que não se agradecem.

Ao Frederico, pela sua compreensão, pela sua boa disposição e noites bem dormidas, um beijo de Pai derretido.

RESUMO

Foi estudada a reactividade térmica e fotoquímica de pares iónicos contendo complexos de metais de transição em solução aquosa.

Os pares iónicos foram classificados segundo a sua estrutura: pares iónicos não possuindo estrutura específica, Parte I, e pares iónicos possuindo estrutura específica, denominados pares iónicos supramoleculares, Parte II.

Na parte I desta dissertação estudaram-se as interacções entre o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e uma vasta série de iões carboxílicos (mono, di, tri e tetracarboxílicos), calcularam-se as respectivas constantes características do par iónico pelo método espectrofotométrico e efectuaram-se estudos da reactividade fotoquímica do par iónico. Observou-se na ausência de oxigénio a produção e acumulação em solução da espécie reduzida do complexo, $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, assim como a descarboxilação do substracto orgânico com produção de dióxido de carbono. São definidos os rendimentos quânticos corrigidos de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e de CO_2 para cada par iónico e relacionados com os rendimentos quânticos observáveis. Foi provado que a dependência destes últimos com o pH era devida somente à variação da concentração dos pares iónicos reactivos presentes em solução.

Na presença de um catalisador de platina a espécie reduzida do complexo é reoxidada, depositando electrões no catalisador, que são utilizados na redução da água em hidrogénio. Esta redução mostrou uma dependência do pH por efeito de impedimentos termodinâmicos, além da já referida dependência da produção de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$.

De modo a medir quantitativamente os gases produzidos fotoquimicamente em soluções aquosas na ausência de oxigénio, construiu-se uma instalação de desarejamento de soluções e outra de análise e concentração de gases que foi ligada a um cromatógrafo gasoso.

O tipo de interacções estudado nesta primeira parte foi ainda alvo de um estudo comparativo entre métodos experimentais de detecção. Para o efeito foram analisados os pares iónicos formados por $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e alguns aniões orgânicos e inorgânicos pelo método

espectrofotométrico e por Ressonância Magnética Nuclear de ^{59}Co e comparadas as constantes características do par iónico.

Na parte II desta dissertação o complexo metálico escolhido foi o $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e estudou-se a interacção supramolecular com o macrociclo [32]ane- N_8 ao nível da aquação do complexo metálico. Esta foi feita à temperatura ambiente, quer térmica quer fotoquimicamente numa gama larga de pH e os produtos obtidos foram identificados e analisados segundo um mecanismo cinético.

O efeito do macrociclo na aquação deste complexo é discutido com base no mecanismo de aquação e comparado com o anteriormente observado para o caso de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$.

ABSTRACT

The thermal and photochemical reactivity of ion pairs containing transition metal complexes in aqueous solution was studied.

The ion pairs were classified by its structure: ion pairs without specific structure, Part I, and ion pairs with specific structure, the so-called supramolecular ion pairs, Part II.

In the first part of this thesis the interactions between $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ and a vast series of carboxylic ions were studied (mono, di, tri and tetra carboxylic ions), the characteristic constants of the ion pair were calculated using the spectrophotometric method and the photochemical reactivity of the ion pair were measured. In the absence of oxygen the production and accumulation in solution of the reduced species of the complex was observed, $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, as well as the decarboxylation of the organic anion with carbon dioxide production. The corrected quantum yields of $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ and CO_2 formation are defined for each ion pair and related with the overall quantum yield. It was proved that the dependence of the rate on the pH was due only to the variation of the reactive ion pair concentrations present in solution.

In the presence of a platinum catalyst the reduced species of the complex is reoxidized, laying electrons on the catalyst, that will be used on the water reduction to hydrogen. This reduction showed a pH dependence due to thermodynamic impediments, beyond the $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ production dependence already mentioned.

In order to measure quantitatively the gases photochemically produced in aqueous solution in the absence of oxygen, a solution deoxygenation installation was constructed as another one for the analysis and concentration of the gases connected to a gas chromatograph.

Different experimental detection methods of this kind of ion pairs were compared. The ion pairs formed between $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ and several organic and inorganic anions were analysed by both spectrophotometric and ^{59}Co Nuclear Magnetic Resonance methods and the respective characteristic constants were compared.

In the second part of this thesis the metal complex was the $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ and its aquation was studied in the presence (and in the absence) of the [32]ane- N_8 macrocycle. It was made at room temperature, both thermal and photochemically in a large pH range and the products obtained were identified and analysed by a kinetic mechanism.

The macrocycle effect on the aquation of this complex is discussed on basis of the aquation mechanism and compared with the previous observed for the $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ case.

SÍMBOLOS E NOTAÇÕES

A - anião genérico

A^{n-} - anião genérico de carga $n-$

a_i - raio iónico da espécie i

A_i - armadilha de gases i de uma instalação de vácuo

A_{obs} - absorvância observada

$[A]_0^{\text{pH}}$ - concentração inicial da espécie carboxílica A a um dado pH

Acet⁻ - ião acetato

b - ordenada na origem das rectas obtidas por métodos de mínimos quadrados

c_i - concentração da espécie i

CIT³⁻ - ião citrato

CT - transferência de carga

CTAC - cloreto de cetotrimetilamónio

CTTS - transferência de carga para o solvente

E_i - eléctrodo de tungsténio i da bureta de gases

Es_i - esmerilado i de uma instalação de vácuo

f_i - razão de factores de actividade para o par iónico i

f_{it} - função multiplicativa de impedimento termodinâmico

Form⁻ - ião formiato

Gli⁻ - ião glicolato

Glu²⁻ - ião glutarato

$H_p A^{(p-n)}$ - anião carboxílico genérico

HCIT²⁻ - ião hidrogenocitrato

$H_2\text{CIT}^-$ - ião dihidrogenocitrato

$H_3\text{CIT}$ - ácido cítrico

HGlu⁻ - ião hidrogenoglutarato

HMalei⁻ - ião hidrogenomaleiato

HMali⁻ - ião hidrogenomalicato

HMalon⁻ - ião hidrogenomalonato
HOx⁻ - ião hidrogenoxalato
HSuc⁻ - ião hidrogenosuccinato
HTart⁻ - ião hidrogenotartarato
H₂Tart - ácido tartárico
I - força iónica
I_{abs} - intensidade de luz absorvida pela amostra
I₀ - intensidade de luz incidente na amostra
ILCT - transferência de carga intraligando
IPCT - transferência de carga do par iónico
IP_i - par iónico *i*
j_i - fracção de luz absorvida pela espécie *i*
k_i - constante de velocidade
K_i - constante de associação da espécie ou do passo *i*
K_i⁰ - constante de associação termodinâmica da espécie *i*
Lact⁻ - ião lactato
LLCT - transferência de carga interligandos
LMCT - transferência de carga ligando para metal
m - declive das rectas obtidas por métodos de mínimos quadrados
M - complexo de metal de transição
mM - milimolar
Malei²⁻ - ião maleiato
Mali²⁻ - ião malicato
Malon²⁻ - ião malonato
MLCT - transferência de carga metal para ligando
MMCT - transferência de carga metal-metal
n - número de moles
OSCT - transferência de carga da esfera exterior
Ox²⁻ - ião oxalato

P_{0i} - altura da coluna de Hg para a calibração de cada volume da bureta de gases

$P_{j,i}$ - altura da coluna de Hg para cada volume da bureta de gases

PEG - poli etilenoglicol

PVA - poli álcool vinílico

R - transportador de carga

$R_F(a)$ - factor de resposta da espécie α

RMN ^{59}Co - Ressonância Magnética Nuclear de ^{59}Co

RMN ^1H - Ressonância Magnética Nuclear do protão

RMN ^{127}I - Ressonância Magnética Nuclear de ^{127}I

S - fotossensibilizador

SSCT - transferência de carga da segunda esfera

Suc $^{2-}$ - ião succinato

T_i - torneira i de uma instalação de vácuo

T_j - temperatura de trabalho na bureta de gases

T_0 - temperatura de calibração da bureta de gases

Tart $^{2-}$ - ião tartarato

TEOA - trietanolamina

$t_R(a)$ - tempo de retenção da espécie α

V_i - volume i da bureta de gases

Z_i - carga eléctrica da espécie i

δ_i - desvio químico da espécie i em relação ao ião Co^{3+}

δ_{obs} - desvio químico observado em relação ao ião Co^{3+}

Δ_0 - energia do campo de ligandos

$\Delta\omega$ - desvio químico observado em relação ao complexo de Co^{3+}

$\Delta\omega_i$ - desvio químico da espécie i em relação ao complexo de Co^{3+}

ϵ_i^λ - coeficiente de extinção molar da espécie i ao comprimento de onda λ

Φ_i - rendimento quântico corrigido da espécie i

Φ_{obs} - rendimento quântico observável

λ_{irr} - comprimento de onda de irradiação

ÍNDICE DE MATÉRIAS

Página

Introdução geral	1
------------------	---

Parte I - Reactividade térmica e fotoquímica de pares iónicos contendo Co(sep)³⁺: a) associação com aniões de ácidos carboxílicos, b) associação com halogenetos

Capítulo 1 - Introdução teórica

1.1. Compostos de coordenação em sistemas fotoquímicos	7
1.2. Transferência electrónica em pares iónicos contendo compostos de coordenação	11
1.3. Ciclos de conversão de energia e de fotocatalise	14
1.4. Fotodissociação da água e produção de hidrogénio	16
1.5. Aplicação experimental	20
1.6. Referências	21

Capítulo 2 - Parte experimental

2.1. Preparação dos compostos de partida	23
2.1.1. Síntese Inorgânica	23
2.1.2. Preparação do catalisador de platina	24
2.2. Irradiação contínua das soluções	27
2.3. Instalação de desarejamento de soluções	30
2.4. Instalação de análise de gases	31
2.4.1. Descrição geral	31

	Página
2.4.2. Zona de vácuo	31
2.4.3. Zona de admissão da amostra	35
2.4.4. Zona de condensação	36
2.4.5. Zona da bureta de gases com válvula de Toepler	37
2.4.6. Zona de análise de gases por Cromatografia Gasosa	43
2.4.7. Processo experimental	46
2.5. Obtenção das constantes características de pares iônicos por espectrofotometria	47
2.6. Obtenção das constantes características de pares iônicos por Ressonância Magnética Nuclear de ^{59}Co	48
2.7. Referências	50

Capítulo 3 - Modelos Matemáticos

3.1. Cálculo de rendimentos quânticos	51
3.2. Cálculo das constantes características do par iônico por Ressonância Magnética Nuclear de ^{59}Co	66
3.3. Cálculo dos erros das constantes características	69
3.4. Referências	70

Capítulo 4 - Resultados

4.1. Obtenção das constantes características dos pares iônicos por espectrofotometria	71
4.2. Obtenção das constantes características dos pares iônicos por RMN ^{59}Co	80
4.3. Fotoquímica de pares iônicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$	86

4.4.	Fotoquímica de pares iônicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ na presença do catalisador de platina	101
4.5.	Fotoquímica de pares iônicos contendo MV^{2+}	104
4.6.	Referências	106

Capítulo 5 - Discussão

5.1.	Da síntese dos compostos de partida	107
5.2.	Das constantes características	111
5.2.1.	Por espectrofotometria	111
5.2.2.	Por espectroscopia de RMN ^{59}Co	121
5.3.	Da fotoquímica de pares iônicos	122
5.3.1.	Pares iônicos contendo aniões de ácidos carboxílicos	122
5.3.2.	Par iônico do sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{I}^-$	132
5.4.	Dos rendimentos quânticos em sistemas contendo o catalisador de platina	136
5.5.	Dos rendimentos quânticos em sistemas contendo metilviologénio	140
5.6.	Referências	142

Parte II - Associação iônica entre macrociclos poliamônio e complexos de metais de transição: sua influência na aquação térmica e fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Capítulo 6 - Introdução teórica

6.1.	Supramoléculas e Química Supramolecular	147
6.2.	Aquação térmica e fotoquímica de hexacianocobaltato(III) e de hexacianocromato(III) de potássio	149

	Página
6.3. Referências	154
 Capítulo 7 - <u>Parte experimental</u>	
7.1. Aqueção térmica e fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	157
7.2. Referências	160
 Capítulo 8 - <u>Cálculos</u>	
8.1. Obtenção das concentrações dos cianoaquocomplexos	161
8.2. Obtenção das constantes cinéticas de aqueção térmica	163
8.3. Referências	166
 Capítulo 9 - <u>Resultados</u>	
9.1. Aqueção térmica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	167
9.2. Aqueção fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	174
9.3. Constantes cinéticas da aqueção térmica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	176
9.4. Referências	181
 Capítulo 10 - <u>Discussão</u>	
10.1. Da aqueção térmica de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	183
10.2. Da aqueção fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$	187
10.3. Referências	190

Apêndices

Apêndice 1 (Parte I, Parte experimental) - Síntese do $\text{Co}(\text{sep})\text{Cl}_3$ pelo método de A. Indelli	193
Apêndice 2 (Parte I, Parte experimental) - Actinómetros usados no cálculo da intensidade de luz monocromática incidente na amostra	193
Apêndice 3 (Parte I, Parte experimental) - Calibração dos volumes da bureta de gases	197
Apêndice 4 (Parte I, Parte experimental) - Esquema eléctrico da central electrónica de controlo da electroválvula	199
Apêndice 5 (Parte I, Parte experimental) - Factores de resposta dos gases analisados por cromatografia gasosa	201
Apêndice 6 (Parte I, Modelos Matemáticos) - Obtenção dos erros das constantes características estimadas pelo método dos mínimos quadrados	205
Referências	208

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Tipos de par iónico: A) Par iónico separado por solvente; B) Par iónico partilhado por solvente; C) Par iónico de contacto; D) Par iónico penetrado	1
Figura 2. Representação esquemática dos tipos de processos de transferência electrónica num sistema de par iónico (supramolecular ou não): 1-óptico, 2+3-fotoinduzido, 4-térmico	3
 Parte I - Reactividade térmica e fotoquímica de pares iónicos contendo Co(sep)³⁺: a) associação com aniões de ácidos carboxílicos, b) associação com halogenetos	
Figura 1.1. Sistema de fotodissociação da água ou de fotooxidação de um agente sacrificial com vista à produção de hidrogénio	7
Figura 1.2. Potenciais redox do sistema Ru(bpy) ₃ ²⁺ /MV ²⁺ /H ₂ O	8
Figura 1.3. Fotorredução da água com produção de hidrogénio para o sistema Co(sep) ³⁺ .HC ₂ O ₄ ⁻ , pH=2.5, λ _{irr} =313 nm	11
Figura 1.4. Estrutura e nomenclatura trivial de ligandos tipo <i>gaiola</i>	12
Figura 1.5. Representação esquemática dos 3 casos limite de interacção em pares iónicos: banda IPCT a) alta energia, b) da mesma ordem que as outras transições e c) de baixa energia	13
Figura 1.6. Representação esquemática dos tipos de aplicação de processos de transferência electrónica envolvendo um reagente no estado excitado: a) fotocatalise, b) conversão de energia radiante em energia química e c) conversão de energia química em energia radiante	15

	Página
Figura 1.7. Fotodissociação da água através da absorção directa de energia solar	17
Figura 1.8. Fotodissociação da água através da absorção de energia solar por um fotossensibilizador S	12
Figura 1.9. Fotodissociação da água através da absorção de energia solar usando um sistema constituído por um fotossensibilizador S e um transportador de carga R	12
Figura 1.10. Exemplo de um catalisador bifuncional: RuO ₂ e Pt depositados em TiO ₂ : vb-banda de valência, cb-banda de condução, EF-nível de Fermi	20
Figura 2.1. - Espectro electrónico do Co(sep)Cl ₃ em H ₂ O	24
Figura 2.2.a) Microscopia Electrónica de Transmissão de uma microssuspensão de Platina metálica com ampliação de 1.2.10 ⁵ vezes	25
Figura 2.2.b) Microscopia Electrónica de Transmissão de uma microssuspensão de Platina metálica com ampliação de 4.1.10 ⁵ vezes	25
Figura 2.3. Distribuição por tamanho de partícula do catalisador de platina	26
Figura 2.4. Difracção de electrões num aglomerado de partículas de platina metálica	27
Figura 2.5. Esquema da célula de desarejamento utilizada para irradiação de soluções de pH a) inferior a 6 e b) superior a 6	29
Figura 2.6. Torneira de alto vácuo com bolbo de vácuo	30
Figura 2.7. Instalação de desarejamento de soluções	31
Figura 2.8. Instalação de análise de gases e cromatógrafo gasoso	32
Figura 2.9. Esquema da instalação de análise de gases	33
Figura 2.10. Transformador de tensão variável que regula o aquecimento da bomba difusora	34

	Página
Figura 2.11. Variação da pressão na região de vácuo principal com a tensão aplicada no transformador variável	35
Figura 2.12. Zona de admissão de amostras	36
Figura 2.13. Bureta de gases com válvula de Toepler	38
Figura 2.14. A válvula de Toepler	39
Figura 2.15. A electroválvula	40
Figura 2.16. Central electrónica de controlo da electroválvula	41
Figura 2.17. "Loop" de vidro e torneira de (2+2) vias	44
Figura 3.1. Formação de pares iónicos em sistemas contendo multi equilíbrios ácido-base	52
Figura 4.1. Variação espectral típica com a adição de um ião <i>não inocente</i> a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$. Os iões estudados não absorvem nesta gama de energias	72
Figura 4.2. A) Variação espectral de uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-4} M, com a adição de oxalato	74
Figura 4.2. B) Espectros diferenciais entre uma solução contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e oxalato e uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$	74
Figura 4.3. Variação espectral das soluções de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M com o pH	75
Figura 4.4. Variação da absorvância com a concentração de anião segundo a equação (3.16) a A) 280 nm e B) 290 nm para uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M, com a adição do ião acetato	77
Figura 4.5. Elipses de confiança para os parâmetros da regressão linear da equação (3.16) para A) 280 nm e B) 290 nm para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ + ião acetato	77
Figura 4.6. Áreas de confiança para as constantes características do par iónico entre $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e o ião acetato em solução aquosa a 25°C para A) 280 nm e B) 290 nm	78

- Figura 4.7.** Variação espectral da banda de RMN ^{59}Co a 298 K com a adição de fluoreto de potássio a)0.05 M, b)0.075 M, c)0.1 M, d)0.12 M, e)0.14 M, f)0.15 M, g)0.17 M, h)0.20 M, i)0.22 M, j)0.25 M, k)0.30 M e l)0.35 M a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M 81
- Figura 4.8.** Variação espectral da banda de RMN ^{59}Co a 298 K com a adição de perclorato de sódio a)0 M, b)0.05 M, c)0.075 M, d)0.14 M, e)0.20 M, f)0.25 M, g)0.30 M e h)0.35 M, a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M 82
- Figura 4.9.** Variação espectral da banda de RMN ^{59}Co a 298 K com a adição de iodeto de potássio a)0 M, b)0.05 M, c)0.075 M, d)0.10 M, e)0.12 M, f)0.14 M, e g)0.17 M a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M 83
- Figura 4.10.** Desvios químicos da banda de ressonância do ^{59}Co de soluções aquosas contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M e diversos aniões 84
- Figura 4.11.** Variação espectral de uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M, na presença de citrato, 0.25 M, com o tempo de irradiação, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm: 1-t=0 min; 2-t=5 min; 3-t=10 min; 4-t=15 min; 5-t=20 min; 6-t=25 min 86
- Figura 4.12.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do substracto orgânico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Lact}^-]_0=0.25$ M, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm 87
- Figura 4.13.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iónico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Lact}^-]_0=0.25$ M 88
- Figura 4.14.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.067$ 88

- Figura 4.15.** Cromatograma dos gases produzidos fotoquimicamente no sistema Co(sep)³⁺-Lact, $\lambda_{irr}=313$ nm: $t_R(N_2)=0.90$ min e $t_R(CO_2)=1.65$ min 89
- Figura 4.16.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema Co(sep)³⁺-Lact, $\lambda_{irr}=313$ nm, com $\Phi_1(Co^{2+})=0.067$ e $\Phi_1(CO_2)=0.035$ 90
- Figura 4.17.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema Co(sep)³⁺-Gli, $\lambda_{irr}=313$ nm, com $\Phi_1(Co^{2+})=0.065$ e $\Phi_1(CO_2)=0.031$ 91
- Figura 4.18.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema Co(sep)³⁺-Form, $\lambda_{irr}=313$ nm, com $\Phi_1(Co^{2+})=0.002$ e $\Phi_1(CO_2)=0.003$ 91
- Figura 4.19.** Cromatograma dos gases produzidos fotoquimicamente no sistema Co(sep)³⁺-Acet, $\lambda_{irr}=313$ nm: $t_R(N_2)=0.84$ min, $t_R(CO_2)=1.66$ min e $t_R(CH_4)=1.07$ min 92
- Figura 4.20.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema Co(sep)³⁺-Acet, $\lambda_{irr}=313$ nm, com $\Phi_1(Co^{2+})<0.001$, $\Phi_1(CO_2)=0.0025$ e $\Phi_1(CH_4)\leq 0.0025$ 93
- Figura 4.21.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de Co(sep)²⁺ e da concentração do substracto orgânico com o pH para o sistema Co(sep)³⁺-Ox, com $[Co(sep)^{3+}]_0=5\times 10^{-3}$ M, $[Ox^{2-}]_0=0.25$ M, $\lambda_{irr}=313$ nm 93
- Figura 4.22.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de Co(sep)²⁺ e da concentração do par iónico com o pH para o sistema Co(sep)³⁺-Ox, com $[Co(sep)^{3+}]_0=5\times 10^{-3}$ M, $[Ox^{2-}]_0=0.25$ M, $\lambda_{irr}=313$ nm 94

- Figura 4.23.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Ox}$, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=\Phi_1(\text{CO}_2)=0.443$ e $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=\Phi_2(\text{CO}_2)=0.236$ 94
- Figura 4.24.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Malon}$, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.002$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})<10^{-4}$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.017$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.005$ 95
- Figura 4.25.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Mali}$, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.036$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.005$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.055$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.050$ 96
- Figura 4.26.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Tart}$, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.053$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.14$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.053$, $\Phi_2(\text{CO}_2)<10^{-4}$ 97
- Figura 4.27.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iônico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-CIT}$, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{CIT}^{3-}]_0=0.25$ M, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm 97
- Figura 4.28.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-CIT}$, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.10$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.08$, $\Phi_3(\text{Co}^{2+})=0.05$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.10$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.04$, $\Phi_3(\text{CO}_2)=0.025$ 98
- Figura 4.29.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iônico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-EDTA}$, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{EDTA}^{4-}]_0=0.25$ M, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm 99

- Figura 4.30.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -EDTA, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.16$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.11$, $\Phi_3(\text{Co}^{2+})=\Phi_4(\text{Co}^{2+})<10^{-4}$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.16$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.11$, $\Phi_3(\text{CO}_2)=\Phi_4(\text{CO}_2)<10^{-4}$ 99
- Figura 4.31.** Rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 , $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, na presença de catalisador de platina para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Ox, $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Ox}^{2-}]_0=0.25$ M e comparação com a variação do rendimento quântico observável de formação de CO_2 na ausência do catalisador 102
- Figura 4.32.** Rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 , $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, na presença de catalisador de platina para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -CIT, $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{CIT}^{3-}]_0=0.25$ M e comparação com a variação do rendimento quântico observável de formação de CO_2 na ausência do catalisador 103
- Figura 4.33.** Rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 , $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, na presença de catalisador de platina para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -EDTA, $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{EDTA}^{4-}]_0=0.25$ M e comparação com a variação do rendimento quântico observável de formação de CO_2 na ausência do catalisador 103
- Figura 4.34.** Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de MV^{+} e da concentração de par iônico com o pH para o sistema MV^{2+} -Ox, com $[\text{MV}^{2+}]_0=10^{-4}$ M, $[\text{Ox}^{2-}]_0=0.25$ M, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm 105
- Figura 4.35.** Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema MV^{2+} -Ox, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{MV}^{+})=0.036$, $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.07$ e $\Phi_2(\text{MV}^{+})=\Phi_2(\text{CO}_2)<10^{-3}$ 105
- Figura 5.1.** Complexos formados na tentativa de síntese de $\text{Ni}(\text{sep})^{2+}$ 108
- Figura 5.2.** Parâmetros estruturais do $\text{M}(\text{sep})^{n+}$, ($2=2'=N$) 109

- Figura 5.3.** Efeito da associação iônica na absorvância para dois iões de carga $3+$ e -1 , $a_M=4.4\text{\AA}$, $a_A=5\text{\AA}$ e $a_{IP}=6\text{\AA}$, segundo a constante de associação termodinâmica 112
- Figura 5.4.** Variação do quociente dos factores de actividade f_1 com a carga do anião para $Z_M=3$, $a_M=4.4\text{\AA}$ e $a_A=5\text{\AA}$ 113
- Figura 5.5.** Variação do quociente dos factores de actividade f_1 com o parâmetro a do anião, para $a_M=4.4\text{\AA}$, $Z_M=3$ e $Z_A=2$ 113
- Figura 5.6.** Região de confiança para a fracção de luz absorvida para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}.\text{I}^-$ para a) força iónica constante e igual a 0.1 M , b) força iónica variável 120
- Figura 5.7.** Reacção de encapsulação a partir de $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ para se obter $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ 123
- Figura 5.8.** Representação esquemática das curvas de potencial para complexos de $\text{Co}(\text{III})$ lábeis e inertes à reacção fotoquímica redox 124
- Figura 5.9.** Esquema geral das descarboxilações de Kolbe para um ácido dicarboxílico, caso do ácido adípico 126
- Figura 5.10.** Esquema reaccional da irradiação do par iónico $\text{Co}(\text{sep})^{3+}.\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 127
- Figura 5.11.** Variação da relação $\text{Co}(\text{sep})^{2+}/\text{CO}_2$ com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}.\text{CIT}$, $\lambda_{\text{irr}}=313\text{ nm}$ 129
- Figura 5.12.** Radicais formados por radiólise pulsada de soluções aquosas contendo EDTA 130
- Figura 5.13.** Variações espectrais observadas por radiólise pulsada, $10\ \mu\text{s}$ após o pulso, de soluções saturadas em N_2O contendo CIT^{3-} a $\text{pH}=12.80$, Dose= 3.99 Krad e H_3CIT a $\text{pH}=2.06$, Dose= 3.85 Krad , ambas 0.1 M , percurso óptico de 2 cm 131

- Figura 5.14.** Variações espectrais observadas por radiólise pulsada, 10 μ s após o pulso, de soluções saturadas em N_2O contendo Suc^{2-} a $pH=12.50$, Dose=3.02 Krad e H_2Suc a $pH=2.54$, Dose=3.11 Krad, ambas 0.1 M, percurso óptico de 2 cm 131
- Figura 5.15.** Oxidação de I^- a iodo molecular pelo oxigénio, fotossensibilizada pelo par iónico $Co(sep)^{3+}.I^-$, $pH=5.5$, $\lambda_{irr}=313$ nm 133
- Figura 5.16.** Variação do rendimento quântico corrigido de formação de $1/2 I_3^-$ com a concentração de iodeto para o sistema $Co(sep)^{3+}.I^-$, $\lambda_{irr}=313$ nm 134
- Figura 5.17.** Reacções envolvidas na excitação por irradiação, fotólise de relâmpago e radiólise pulsada do sistema $Co(sep)^{3+}.I^-$ 135
- Figura 5.18.** Esquema reaccional da irradiação do par iónico $Co(sep)^{3+}.C_2O_4^{2-}$ na presença do catalisador de platina 137
- Figura 5.19.** Ajuste da função impedimento termodinâmico da produção de hidrogénio no sistema $Co(sep)^{3+}.Ox$ na presença de catalisador de platina, $E_1^0=-0.37$ V e $E_2^0\approx-0.30$ V 138
- Figura 5.20.** Ajuste da função impedimento termodinâmico da produção de hidrogénio no sistema $Co(sep)^{3+}.CIT$ na presença de catalisador de platina, $E_1^0=-0.75$ V, $E_2^0=-0.75$ V, e $E_3^0=-0.30$ V 139
- Figura 5.21.** Ajuste da função impedimento termodinâmico da produção de hidrogénio no sistema $Co(sep)^{3+}.EDTA$ na presença de catalisador de platina, $E_1^0=-1.4$ V e $E_2^0\approx-1.4$ V 139

Parte II - Associação iónica entre macrociclos poliamónio e complexos de metais de transição: sua influência na aquação térmica e fotoquímica do $Cr(CN)_6^{3-}$

- Figura 6.1.** Estruturas de alguns macrociclos poliamina 148

Figura 6.2. Estruturas supramoleculares entre $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ e a) [32]ane- N_8 , b) [32]ane- $\text{N}_6\text{-C}_9$ e c) [24]ane- N_6	150
Figura 6.3. Esquema geral da aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ representando todas as espécies presentes em solução	152
Figura 7.1. Espectro electrónico de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ em solução aquosa	157
Figura 8.1. Espectros electrónicos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, <i>fac</i> - $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, <i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em solução aquosa	161
Figura 9.1. Variação espectral observada para tempos de aquação curtos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente	168
Figura 9.2. Variação espectral observada para tempos de aquação longos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente	168
Figura 9.3. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente na gama de tempos curtos	169
Figura 9.4. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente na gama de tempos longos	169
Figura 9.5. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a pH=2.0 à temperatura ambiente na gama de tempos curtos	170
Figura 9.6. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a pH=2.0 à temperatura ambiente na gama de tempos longos	170
Figura 9.7. Variação da concentração das espécies envolvidas na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a pH=4.07 à temperatura ambiente	171

- Figura 9.8.** Variação espectral observada para tempos de aquação curtos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2.95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente 172
- Figura 9.9.** Variação espectral observada para tempos de aquação longos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2.95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente 172
- Figura 9.10.** Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2.95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente na gama de tempos curtos 173
- Figura 9.11.** Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2.95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente na gama de tempos longos 173
- Figura 9.12.** Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a pH=2.0 à temperatura ambiente 174
- Figura 9.13.** Variação espectral observada de uma solução de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, pH=4.3, por irradiação com luz de 313 nm, $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} 175
- Figura 9.14.** Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, pH=4.3, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} 175
- Figura 9.15.** Variação espectral observada de uma solução de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 1.5 mM, pH=6.0, por irradiação com luz de 366 nm, $I_0=9 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} 177
- Figura 9.16.** Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 1.5 mM, pH=6.0, $\lambda_{\text{irr}}=366$ nm, $I_0=9 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} 177
- Figura 9.17.** Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.61 mM, pH=4.3, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} 178

Figura 9.18. Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 1.5 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.0 mM, pH=6.0, $\lambda_{\text{irr}}=366$ nm, $I_0=9 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1}	178
Figura 9.19. Valores obtidos para as constantes cinéticas de aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ à temperatura ambiente	179
Figura 10.1. Modelo de catálise ácida da aquação térmica de hexaciano e cianoaquocomplexos de crómio	184
Figura 10.2. Estruturas possíveis para o par iónico supramolecular formado por $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e o macrociclo [32]ane- N_8 : a) configuração "cinto" e b) configuração "barco"	188

Apêndices

Figura A3.1. Volumes da bureta de gases	197
Figura A4.1. Esquema eléctrico da central electrónica	199
Figura A6.1. Área de confiança dos parâmetros estimados de uma recta	205

ÍNDICE DE TABELAS

Página

Parte I - Reactividade térmica e fotoquímica de pares iônicos contendo Co(sep)³⁺: a) associação com aniões de ácidos carboxílicos, b) associação com halogenetos

Tabela 2.1. Volumes da bureta de gases	42
Tabela 2.2. Pressões de referência na bureta de gases	42
Tabela 2.3. Função do número de moles na bureta	43
Tabela 2.4. Factores de resposta e tempos de retenção dos gases analisados por cromatografia gasosa	45
Tabela 4.1. Valores de pK _a 's dos ácidos utilizados a 25°C	76
Tabela 4.2. Valores obtidos para as constantes características dos pares iônicos contendo Co(sep) ³⁺ pelo método espectrofotométrico em solução aquosa a 25°C	79
Tabela 4.3. Constantes de associação termodinâmicas e desvios químicos de ⁵⁹ Co para pares iônicos contendo Co(sep) ³⁺ em solução aquosa a 25°C	84
Tabela 4.4. Constantes características de pares iônicos contendo Co(sep) ³⁺ e iões halogenetos, perclorato e oxalato, obtidas pelo método espectrofotométrico em solução aquosa a 25°C	85
Tabela 4.5. Valores dos rendimentos quânticos corrigidos de produção de Co(sep) ²⁺ e de CO ₂ , λ _{irr} =313 nm, para sistemas contendo Co(sep) ³⁺ , em solução aquosa e a 25°C	100
Tabela 5.1. Valores do raio de partícula de platina, número de agregação, área de partícula e área de catalisador obtidos por diferentes autores	111
Tabela 5.2. Valores de pK _a 's para os pares iônicos contendo Co(sep) ³⁺ e um ácido carboxílico em solução aquosa a 25°C	115

Tabela 5.3. Constantes características do par e do trio iónico do sistema Co(sep) ³⁺ .I ⁻ para força iónica variável	118
Tabela 5.4. Constantes características do par e do trio iónico do sistema Co(sep) ³⁺ .I ⁻ para força iónica constante, 0.1 M	119
Tabela 5.5. Rendimentos quânticos observáveis e corrigidos de formação de 1/2 I ₃ ⁻ e fracção de luz absorvida pelo par iónico Co(sep) ³⁺ .I ⁻ , [Co(sep) ³⁺] ₀ =5x10 ⁻³ M, λ _{irr} =313 nm, pH=5.5, K _I ⁰ =10.9 e ε _I ³¹³ =1869 M ⁻¹ cm ⁻¹	133

**Parte II - Associação iónica entre macrociclos poliamónio e complexos de metais
de transição: sua influência na aquação térmica e fotoquímica do Cr(CN)₆³⁻**

Tabela 6.1. Valores de pK _a 's de algumas coroas	148
Tabela 8.1. Coeficientes de extinção molar para os cianoaquocomplexos [Cr(CN) _x (H ₂ O) _{6-x}] ^{3-x} , com x = 6, 5, 3, 2, 1, 0	162
Tabela 10.1. Valores das constantes envolvidas no modelo cinético de aquação de Cr(CN) ₆ ³⁻ com catálise ácida, a 25 °C	185

Apêndices

Tabela A2.1. Função de ajuste do actinómetro de ferroxalato de potássio	195
Tabela A3.1. Massas e volumes parciais da bureta de gases	197
Tabela A3.2. Massas e volumes totais da bureta de gases	198
Tabela A5.1. Cálculo do factor de resposta para o azoto	201
Tabela A5.2. Cálculo do factor de resposta para o dióxido de carbono	202
Tabela A5.3. Cálculo do factor de resposta para o hidrogénio	202
Tabela A5.4. Cálculo do factor de resposta para o metano	203

A ideia de que os ligandos da 1ª esfera de coordenação de um ião de um complexo de metal de transição podem interagir de uma maneira previsível com moléculas neutras ou iões para formar os chamados complexos de 2ª esfera de coordenação ou de esfera exterior, foi avançada por Alfred Werner em 1912¹. Às entidades resultantes da interacção entre os dois iões deu-se o nome de *par iónico*.

As forças envolvidas nesta associação, contendo complexos de metais de transição ou não, incluem diversas interacções não covalentes, das quais as ligações por pontes de hidrogénio são provavelmente as mais importantes.

O papel do solvente foi desde cedo considerado² e vários tipos de pares iónicos foram propostos segundo a estrutura envolvendo as moléculas de solvente, figura 1.: *par iónico separado por solvente*, com duas ou mais camadas de moléculas de solvente entre os iões, *par iónico partilhado por solvente*, quando só uma camada de moléculas de solvente se encontra entre os iões, *par iónico íntimo ou de contacto*, quando não existe moléculas de solvente entre os iões.

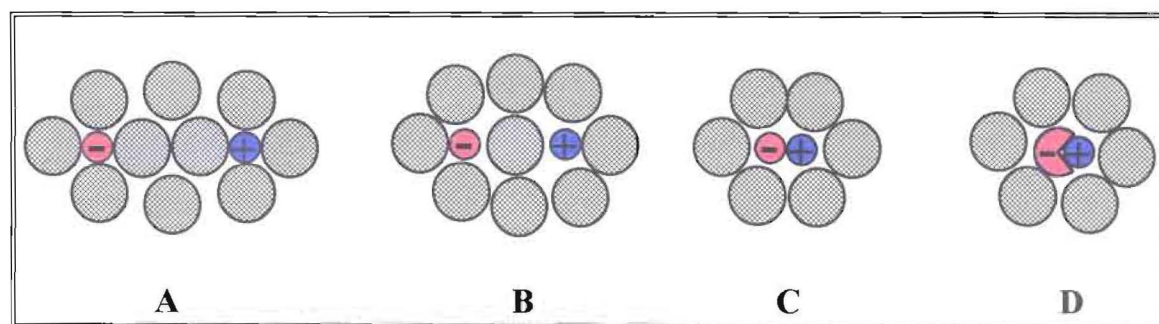


Figura 1. Tipos de par iónico: **A)** Par iónico separado por solvente; **B)** Par iónico partilhado por solvente; **C)** Par iónico de contacto; **D)** Par iónico penetrado

¹A. Werner, *Ann. Chem.*, **386**(1912)1

²a) E. Grunwald, *Anal. Chem.*, **26**(1954)1696; b) S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**(1954)2597; c) R. M. Fuoss, H. Sadek, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**(1954)5897; d) R. M. Fuoss, H. Sadek, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**(1954)5905

Mais recentemente foi ainda proposto³ outro tipo, *par iónico penetrado*, onde um dos iões penetra por entre as cadeias do outro ião.

Das teorias que tentaram explicar este fenómeno há que realçar a primeira, de Bjerrum⁴, que considera uma distância máxima interiónica, para além da qual não existe interacção entre os iões no sentido do par iónico, a de Fuoss⁵, pela primeira aproximação do tratamento dos iões livres à associação iónica e a de Yokoyama e Yamatera⁶, onde as equações para electrólitos dissociados e para associações iónicas funcionam como complemento umas das outras.

Os métodos de detecção destas espécies são numerosos e aplicáveis a uma vasta série de propriedades, tendo sido recentemente revistos⁷.

Estas associações iónicas caracterizam-se por serem constituídas por iões entre os quais as interacções não possuem estrutura específica e a parte da atracção electrostática parece ser um factor importante. Daí que os iões possam ser representados regra geral como esferas unidas sem orientação preferencial, como na figura 1..

Nos últimos 20 anos produziram-se moléculas com estruturas cada vez mais complexas, cujos os nomes usuais referem-se a coisas do dia-a-dia, devido à complexidade do nome dado pelas regras da IUPAC: barril, cesto, gaiola, coroa, tampa, cinto, ponte, criptando, cavitando (de *cave* no original, caverna), sepulcrato, sarcófago, futeboleno, escorpiando, etc.. A síntese e a caracterização destas moléculas, assim como o estudo da sua reactividade, das interacções com outras moléculas ou iões, da sua substituição de estruturas naturais em sistemas biológicos, etc., deu origem à chamada *QUÍMICA SUPRAMOLECULAR*.

As associações que incluem macromoléculas podem ser do tipo hospedeiro-hóspede (*host-guest*, no original), dendímeros, catenanos, etc., e foram recentemente revistas, assim como a sua reactividade térmica e fotoquímica^{8,9}. Estas associações têm a

³G. Boche, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**(1992)731

⁴N. Bjerrum, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab.*, **7**(1926)9

⁵R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(1958)5059

⁶H. Yokoyama, H. Yamatera, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**(1975)1770

⁷a) R. Billing, D. Rehorek, H. Hennig, *Topics Curr. Chem.*, **158**(1990)151 e referências aí citadas;

b) J. Sotomayor, "Teorias de Formação de Pares Iónicos", Monografia, 1988 e referências aí citadas

⁸V. Balzani, F. Scandola, "Supramolecular Photochemistry", Ellis Horwood, 1991 e referências aí citadas

⁹A. J. Parola, "Dispositivos Fotoquímicos Moleculares", Monografia, 1992 e referências aí citadas

particularidade de possuírem uma estrutura específica, o que difere das outras associações iônicas já referidas, podendo ser considerados como *pares iônicos supramoleculares*.

A transferência electrónica numa estrutura de par iónico, no sentido de associação entre dois iões, quer seja supramolecular ou não, é idêntica a de um sistema de dois centros^{8,10}, figura 2., e pode dar-se segundo uma *transferência electrónica óptica*,

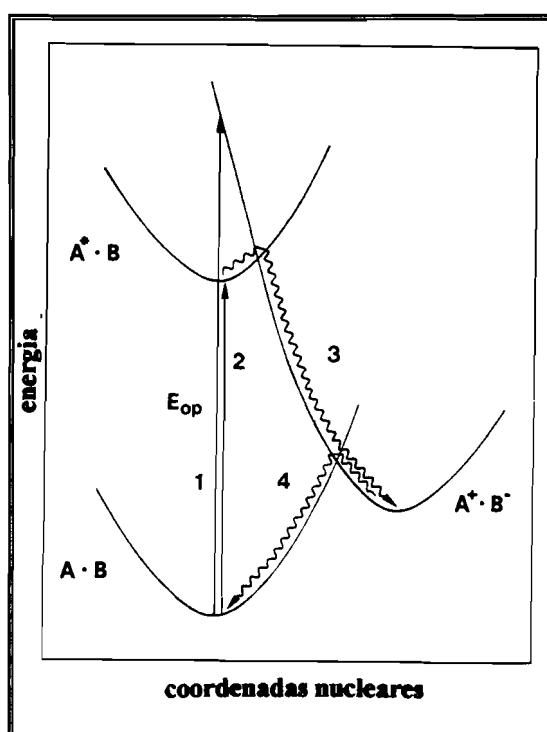
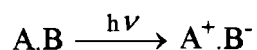


Figura 2. Representação esquemática dos tipos de processos de transferência electrónica num sistema de par iónico (supramolecular ou não)⁸:
1-óptico, 2+3-fotoinduzido, 4-térmico.

quando aparecem bandas novas no espectro electromagnético, em relação aos constituintes isolados, frequente na formação de pares iónicos, *transferência electrónica fotoinduzida*,

¹⁰F. Scandola, M. T. Indelli, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, *Topics Curr.Chem.*, **158**(1990)73



quando há excitação de um só dos constituintes e depois transferência electrónica térmica (não radiativa), e *transferência electrónica térmica*, que é a reacção de recombinação, também chamada reacção inversa de transferência electrónica.

Estes processos de transferência electrónica podem ser aproveitados em sistemas que visam a i) *conversão de energia*, como seja *energia radiativa* → *energia química*, de que é exemplo a fotossíntese, *energia química* → *energia radiativa*, nos sistemas que desenvolvem quimiluminescência e *energia radiativa* → *energia eléctrica*, como, por exemplo, a utilização de semicondutores em células fotovoltaicas, ii) *fotocatálise*, em que a luz funciona como reagente e torna possível o acesso aos produtos da reacção por vias alternativas, fotocatalisadas, nas quais a energia de activação é substancialmente reduzida, tornando a reacção que era termodinamicamente viável em cineticamente observável, iii) *síntese fotoquímica* e isolamento de substâncias que pelos métodos tradicionais não são possíveis. Ao longo deste trabalho serão dados exemplos destas estruturas iónicas associadas de aplicação a cada um destes processos de transferência electrónica.

Parte I

Reactividade térmica e fotoquímica de pares iónicos
contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$:

- a) Associação com aniões de ácidos carboxílicos
- b) Associação com halogenetos

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1. Compostos de coordenação em sistemas fotoquímicos

Os processos de transferência electrónica em complexos de metais de transição foram largamente estudados nas últimas 3 décadas, tendo em vista as suas aplicações práticas no aproveitamento da energia solar, quer na produção de energia eléctrica quer na produção de hidrogénio através da água^{[1]-[3]}.

Os sistemas mais estudados foram, sem dúvida, os que incluem o tris(2,2'-bipiridilo) de ruténio (II), $Ru(bpy)_3^{2+}$, como fotossensibilizador, que irradiado na gama do visível em solução aquosa pode ser oxidado a $Ru(bpy)_3^{3+}$, produzindo hidrogénio molecular da água, sendo posteriormente reduzido através da água formando oxigénio molecular. Todas estas reacções redox só serão possíveis se para o efeito forem utilizados um transportador de carga e catalisadores adequados. Na figura 1.1. encontra-se esquematizado um sistema de fotodissociação da água em oxigénio e hidrogénio, utilizando $Ru(bpy)_3^{2+}$ como fotossensibilizador, viologénio de metilo (MV^{2+}) como transportador de carga, uma microemulsão de platina metálica como catalisador 1 e óxido de ruténio (RuO_2) como catalisador 2.

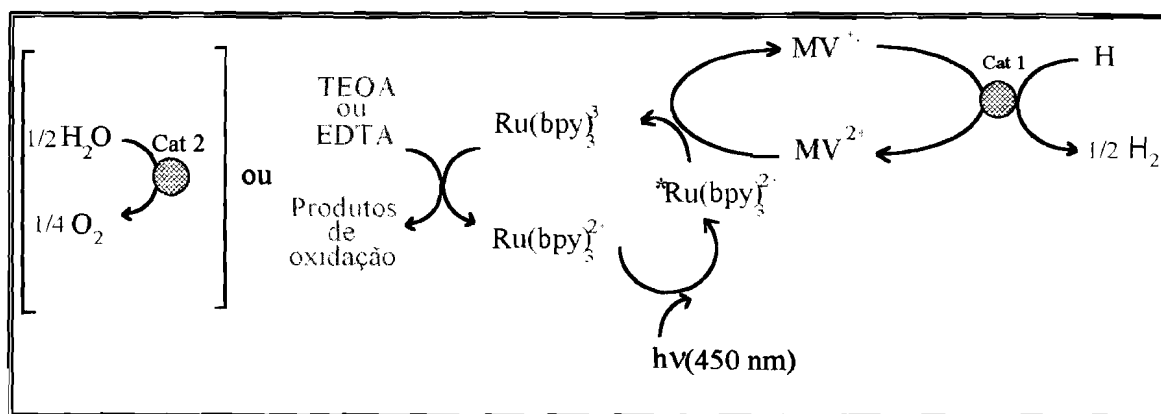


Figura 1.1. Sistema de fotodissociação da água ou de fotooxidação de um agente sacrificial com vista à produção de hidrogénio.(*ver texto*)

A produção de oxigénio a partir da água é um processo que envolve a transferência de 4 electrões por molécula de oxigénio formada, o que cria muitas barreiras cinéticas ao processo, mesmo na presença de um catalisador adequado. Por essa razão, é muitas vezes utilizado um agente sacrificial que reduza o $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$, como o ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) ou a trietanolamina (TEOA), também representados na figura 1.1..

Os potenciais redox postos em jogo estão apresentados na figura 1.2.^[4]

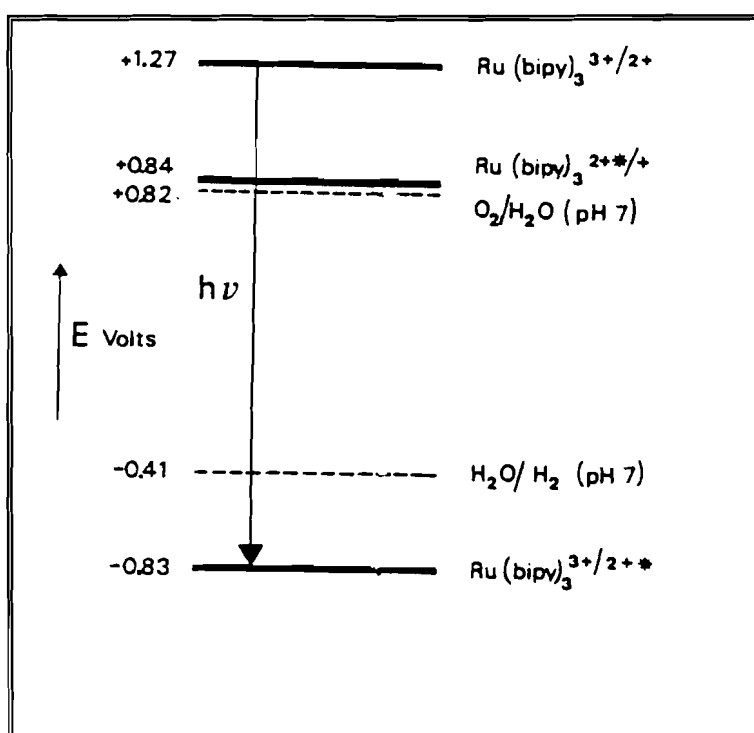


Figura 1.2. Potenciais redox do sistema $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{MV}^{2+}/\text{H}_2\text{O}$ ^[4]. (bipy=bpy)

Como o potencial padrão para a oxidação do EDTA é sensivelmente +0.4 V, este é redutor face ao par redox $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$, assim como na oxidação da água, possível neste caso para qualquer pH ($E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})=+1.23$ V para pH=0). O potencial do metilviologénio é independente do pH ($E^0(\text{MV}^{2+}/\text{MV}^{\cdot+})=-0.44$ V), pelo que será sempre oxidante do $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Para o caso da redução da água com produção de hidrogénio

utilizando o MV^{2+} como transportador de carga até ao catalisador, não será possível para pH's superiores a 7.

O sistema de fotodissociação da água apresentado na figura 1.1. suscitou alguma controvérsia devido à não reproductibilidade de alguns resultados publicados na década passada tentada por autores independentes, e mesmo a própria possibilidade de funcionamento do sistema foi posta em causa. O problema será abordado novamente na secção 1.4.. Claro está que a produção de hidrogénio ou de oxigénio separadamente, ou seja, sistemas de produção só de um dos gases, são experimentalmente viáveis.

O sistema é excitado a 450 nm, possuindo o complexo de ruténio a esta energia uma banda de transferência de carga do metal para o ligando. Se o complexo no estado excitado transfere o electrão a um transportador de carga, promove-se a oxidação do metal. Esta banda de transferência de carga *CT* é característica quando a transição electrónica se faz entre orbitais localizados em átomos diferentes^{[5],[6]}. Estas bandas *CT* podem ser de diversos tipos, consoante os átomos envolvidos: *MLCT*, bandas de *transferência de carga metal-ligando*, que são bandas de absorção de complexos metálicos em que o metal é redutor e o ligando oxidante com orbitais vazios de baixa energia, como é o exemplo do $Ru(bpy)_3^{2+}$ e do $Fe(CN)_6^{4-}$; *LMCT*, bandas de *transferência de carga ligando-metal*, que são bandas de absorção em que o metal é oxidante e o ligando redutor, que são as mais comuns, como é exemplo os complexos de Co(III) e os de Fe(III); *MMCT*, bandas de *transferência de carga metal-metal*, presentes em complexos metálicos bi ou polinucleares contendo um metal redutor e outro oxidante; *LLCT*, bandas de *transferência de carga ligando-ligando*, só detectadas na década de 80 em complexos com diferentes ligandos; *ILCT*, bandas de *transferência de carga intraligando*, referente a transições dentro do próprio ligando; *IPCT*, bandas de *transferência de carga do par iónico*, no fundo bandas *LMCT* ou *MLCT* entre duas espécies associadas, com estrutura específica ou não; e *CTTS*, bandas de *transferência de carga para o solvente*, que podem ser vistas como uma *IPCT*, na qual é o solvente que se encontra associado. Estas duas últimas incluem-se na chamada *SSCT*, bandas de *transferência de carga da segunda esfera*, ou *OSCT*, bandas de *transferência de carga da esfera exterior*.

A fotoquímica dos complexos de Co(III) tem sido estudada há mais de 20 anos^{[7],[8]}, dando, regra geral, decomposição redox quando estes compostos são irradiados quer na banda *LMCT* quer na banda *IPCT*: enquanto que os complexos de Co(III) são inertes quimicamente, os de Co(II) formados são muito lábeis, devido ao electrão (ou electrões) que se encontra(m) nos orbitais e_g antiligantes^[9]. De facto, sistemas contendo, por exemplo, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ou $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, apresentam-se pouco interessantes do ponto de vista fotoquímico devido à perda do ligando e produção de Co^{2+} aquoso^{[7]-[9]}. No entanto, a síntese do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ ^[10] (*sep*=sepulcrato=1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosano)¹ a partir de $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ usando NH_3 e CH_2O , tornou possível a utilização deste complexo em sistemas cíclicos fotoquímicos, pois o ligando encapsula totalmente o ião metálico e o carácter dissociativo da *LMCT* não consegue competir com o decaimento não radiativo para o estado fundamental; assim, o complexo não se dissocia quando se dá a reacção fotoquímica redox.

Devido à sua inércia após a redução, o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ pode ser usado como transportador de carga em sistemas de produção de hidrogénio a partir da água^[11]: possui comportamento redox reversível a um potencial acessível ($E=-0.30 \text{ V}$ ^[12] em relação ao eléctrodo normal de hidrogénio), é estável face à decomposição térmica e fotoquímica, apresenta elevada velocidade de transferência electrónica de permuta ($k=5.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[12], a $I=0.2 \text{ M}$). No entanto, por lhe faltar uma forte absorção na zona do visível e por ter um tempo de vida do estado excitado curto, este complexo é um fraco fotossensibilizador, tendo em vista a utilização da energia solar. Contudo, a sua aplicabilidade em sistemas de fotorredução da água é possível desde que forme pares iónicos, por exemplo, com aniões orgânicos^[13], como seja o oxalato, e a energia de excitação se situe na banda de *IPCT*, regra geral no ultra violeta próximo. Desta forma, promove-se uma transferência electrónica dos orbitais preenchidos do anião para os orbitais vazios do complexo metálico^[7], que poderá resultar na redução do metal com concomitante oxidação do anião, desde que a reacção de recombinação não seja competitiva. O complexo metálico na forma reduzida pode ser reoxidado, depositando electrões num catalisador apropriado do tipo 1 (figura 1.1.), enquanto que o radical do anião

¹de 1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosane no original

oxidado poderá ser reduzido através de um agente sacrificial ou produzindo oxigénio por meio de um catalisador adequado do tipo 2, se não existirem impedimentos termodinâmicos.

A fotólise de soluções contendo o par iónico $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (ou $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{HC}_2\text{O}_4^-$, dependendo do pH) encontra-se esquematizada na figura 1.3.

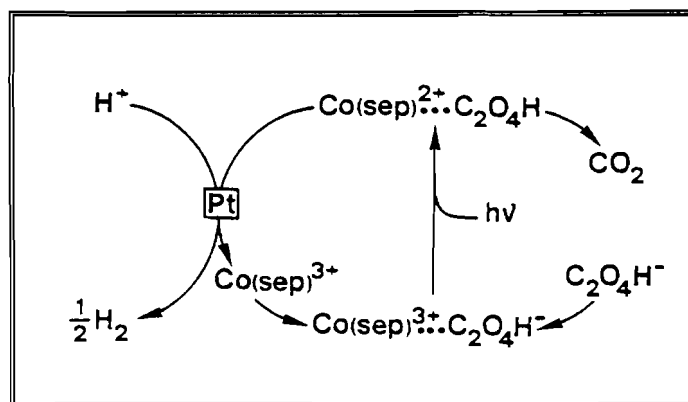


Figura 1.3. Fotorredução da água com produção de hidrogénio para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{HC}_2\text{O}_4^-$, $\text{pH}=2.5$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}^{[14]}$.

Por excitação na banda IPCT o anião orgânico oxida-se e produz CO_2 enquanto que o complexo metálico se reduz, podendo reoxidar-se depositando um electrão num catalisador de platina, que poderá ser aproveitado na redução da água a H_2 .

A encapsulação do Co^{3+} estendeu-se a outros macrobicyclos como os representados na figura 1.4^[15], embora poucos estudos tenham sido levados a cabo sobre a possível aplicação a sistemas como os aqui referenciados.

1.2. Transferência electrónica em pares iónicos contendo compostos de coordenação

Com a formação de um par iónico e da banda IPCT, 3 casos limite podem ser considerados no que respeita à energia posta em jogo nessa transferência de carga, figura 1.5.:

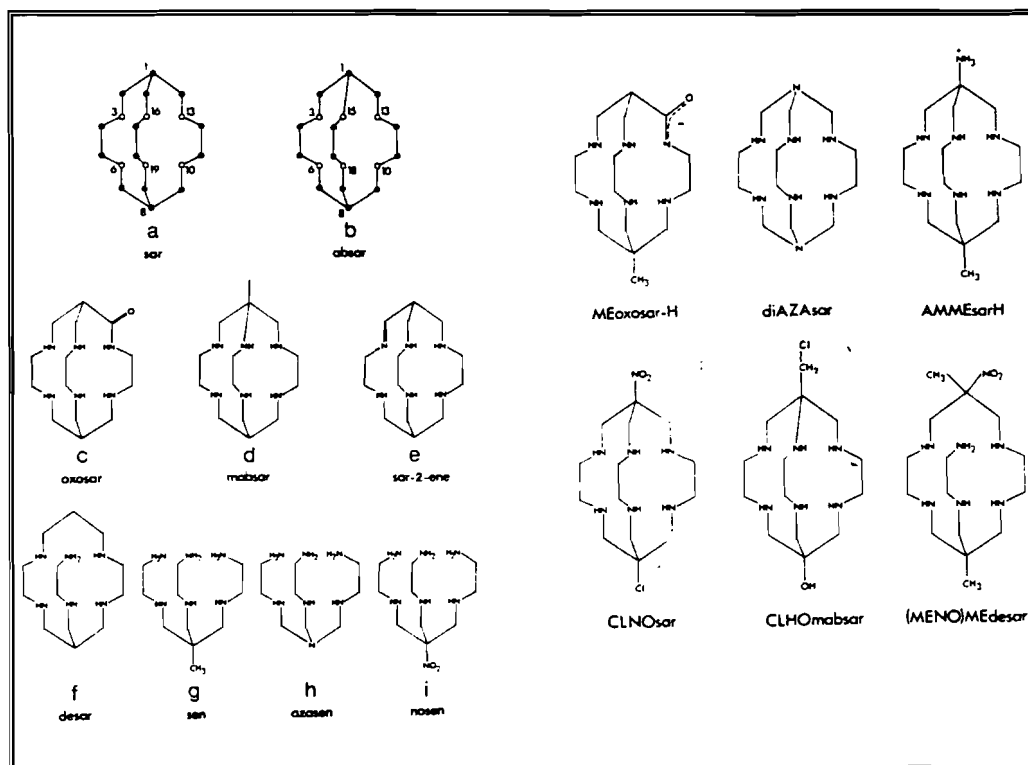


Figura 1.4. Estrutura e nomenclatura trivial de ligandos tipo *gaiola*^[15].

se a banda IPCT se encontra a energias altas, *caso a)*, o espectro de absorção do par iónico é essencialmente a soma dos espectros dos iões isolados e não se observa qualquer reacção fotoquímica de transferência de carga do par iónico^{[11],[14]}. A desactivação é feita através de transições não radiativas entre os níveis dos dois iões, induzidas pela interacção existente.

Quando a banda IPCT se encontra a energias da mesma ordem das bandas existentes nos iões isolados, *caso b)*, o espectro do par iónico é mais do que a soma dos espectros dos iões isolados. Por excitação na IPCT ou a energias maiores, pode provocar-se uma reacção fotoquímica ou uma desactivação não radiativa até ao estado excitado de menor energia. Quando uma energia menor é posta em jogo, só se dá a desactivação não radiativa até este estado. A partir deste, essencialmente localizado num dos dois iões, o sistema pode emitir, radiativamente ou não, assim como no *caso a)*.

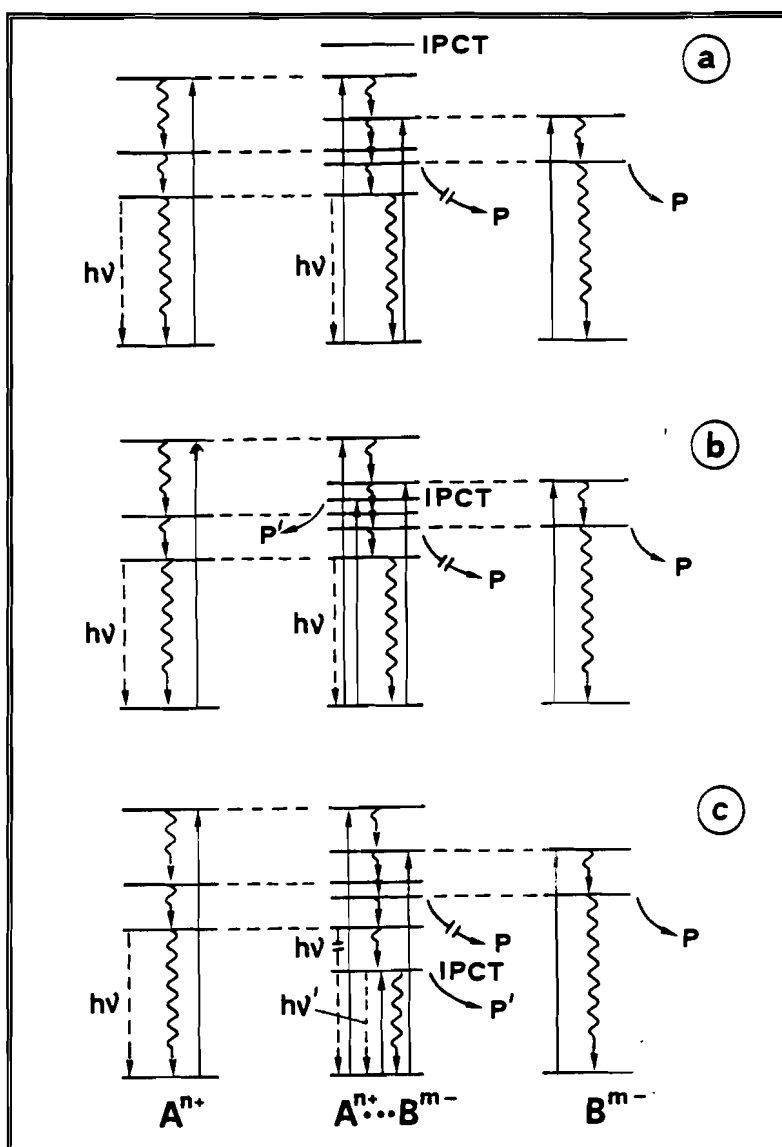


Figura 1.5. Representação esquemática dos 3 casos limite de interação em pares iônicos: banda IPCT a **a)** alta energia, **b)** da mesma ordem que as outras transições e **c)** de baixa energia^[14]. (*ver texto*)

Por último, se a banda IPCT é pouco energética comparativamente às bandas dos iões isolados, *caso c)*, ela corresponde à transição para o estado excitado de menor energia, definindo as novas propriedades fotoquímicas do sistema. Se a energia de excitação

for maior, pode haver desactivação não radiativa até este nível, extinguindo assim todas as propriedades fotoquímicas dos dois iões.

Os pares iónicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ não serão detectados, por exemplo, por espectrofotometria, se a sua banda IPCT se situar a comprimentos de onda menores do que 200 nm, caso a), entre 200 nm e 250nm, devido à forte absorção da banda LMCT do complexo metálico, e para comprimentos de onda maiores, digamos, do que 1000 nm, caso c). Por outro lado, se os coeficientes de extinção molar do par iónico e do complexo metálico não forem muito diferentes numa gama de energia, é impossível distinguir uma espécie da outra dentro dessa gama. Em todas estas situações designa-se o anião por *inocente*, em oposição a *activo*, visto não alterar a propriedade a observar. Iões inocentes segundo uma técnica experimental poderão ser activos segundo outra. Deste modo, uma associação iónica deve ser caracterizada pela sua constante de associação no sentido termodinâmico, ou seja, independente da força iónica do meio e função da temperatura, e pela propriedade referente ao processo experimental utilizado. Estas duas grandezas definem as chamadas *constantes características do par iónico*^[16].

Embora seja aqui focado essencialmente o estudo destas associações nas quais só um dos iões é um complexo de um metal de transição, recentemente as associações entre dois complexos têm sido estudadas, quer a nível das constantes de formação quer das propriedades fotoquímicas e fotofísicas^{[5],[17],[18]}.

1.3. Ciclos de conversão de energia e de fotocatalise

Em processos de transferência electrónica em sistemas de dois centros a luz pode promover a formação de um estado electrónico excitado ou a separação de cargas, representados na figura 2, em ambos os casos funcionando como um reagente. Pode igualmente participar como produto de uma reacção de desactivação radiativa.

A utilização da luz como reagente está na base das principais aplicações dos processos de transferência electrónica do estado excitado: *fotocatálise e conversão de energia*.

A figura 1.6. esquematiza essas aplicações^{[19],[20]}.

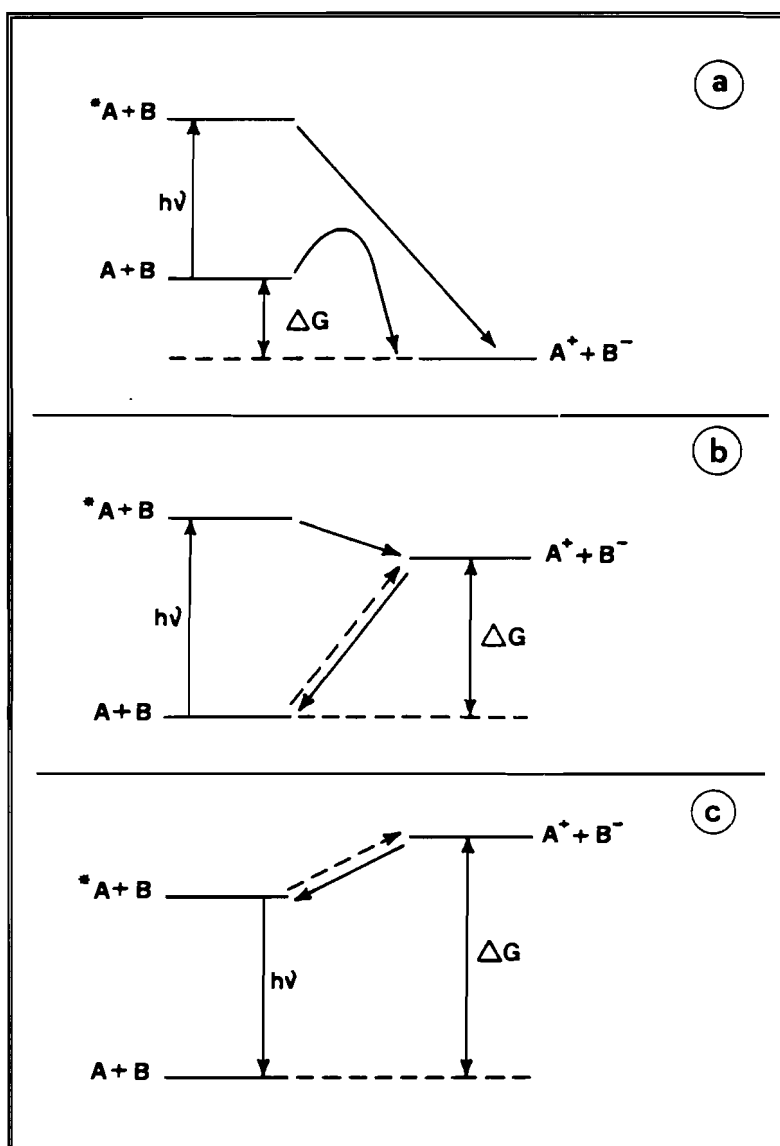


Figura 1.6. Representação esquemática dos tipos de aplicação de processos de transferência electrónica envolvendo um reagente no estado excitado: **a)** fotocatalise, **b)** conversão de energia radiante em energia química e **c)** conversão de energia química em energia radiante^[19].

No *caso a)* a reacção $A+B \rightarrow A^++B^-$ é termodinamicamente favorável mas possui uma elevada energia de activação o que a torna cineticamente inviável. A excitação por fotólise transforma o redutor A numa espécie mais redutora *A , tornando a reacção mais exoenergética e com menor barreira cinética. A luz tem um papel de fotocatalisador porque é usada para superar uma barreira cinética. No *caso b)* a reacção é termodinamicamente inviável a partir do estado fundamental mas possível a partir do estado excitado; assim, a reacção $A+B \rightarrow A^++B^-$ dá-se via $^*A+B$ e neste processo parte da energia radiante é convertida em energia química dos produtos. Essa energia é libertada através da reacção inversa de transferência electrónica.

Por outro lado, se o estado final correspondente a A^++B^- possui uma energia mais alta do que a de $^*A+B$, *caso c)*, a reacção $A+B \rightarrow A^++B^-$ não é possível nem termica nem fotoquimicamente. Se se produzir de outra maneira A^++B^- , electroquimicamente, por exemplo, o sistema desloca-se para $A+B$, uma fracção da energia química que era disponível aos reagentes transforma-se em energia radiativa e observa-se emissão de luz - *quimiluminescência*.

1.4. Fotodissociação da água e produção de hidrogénio

Com o aparecimento da crise energética mundial na segunda metade do século XX especialmente ligada à grande dependência do petróleo, após a grande dependência do carvão no século passado, foi necessário avançar para outras matérias primas e energias alternativas. A utilização do hidrogénio como fonte energética aparece como uma hipótese a considerar visto ser um óptimo combustível, com uma potência calorífica de 120 KJ g^{-1} , 3 vezes maior do que a do petróleo e 4 vezes maior do que a do carvão e, acima de tudo, não poluente. Mas o método presente mais importante de produção envolve derivados do petróleo, o que não resolve a dependência energética desta matéria prima.

A fotodissociação da água em hidrogénio e oxigénio através de energia solar reúne as excelentes propriedades combustíveis do hidrogénio com o baixo custo da energia

utilizada. No entanto, a água só absorve no ultra violeta longínquo pelo que não pode ser excitada electronicamente pela radiação solar, cuja energia chegada à superfície terrestre tem um comprimento de onda maior que 300 nm.

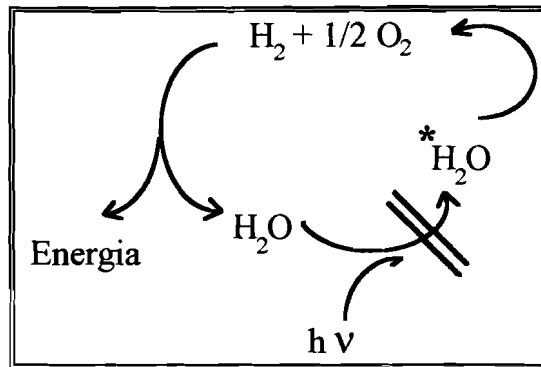


Figura 1.7. Fotodissociação da água através da absorção directa de energia solar.

Como a água não pode ser excitada directamente, há que utilizar um fotossensibilizador para o fazer, mais recentemente denominado por *sensibilizador de absorção de luz*^[20], **S**. Este terá de absorver uma fracção substancial da radiação solar, o seu estado excitado terá de ser suficientemente redutor para produzir H_2 da água e na forma oxidada ser suficientemente oxidante para se regenerar e produzir O_2 da água. Na prática, um sistema deste género também não iria funcionar devido a problemas mecanísticos ligados com a troca de dois e quatro electrões na produção de H_2 e O_2 , respectivamente, e ao tempo de vida da espécie excitada que regra geral é curto. Há como um curto circuito na cedência do electrão por parte do fotossensibilizador e o sistema regressa ao estado fundamental, figura 1.8..

De modo a evitar a desactivação do estado excitado do fotossensibilizador através da reacção inversa de transferência de carga, pode adicionar-se ao sistema um transportador de carga, **R**. Este terá de proceder à transferência electrónica com ***S** muito rapidamente e a sua espécie reduzida terá potencial suficiente para reduzir a água a H_2 . Na prática, um sistema assim constituído não funcionaria devido a barreiras cinéticas que

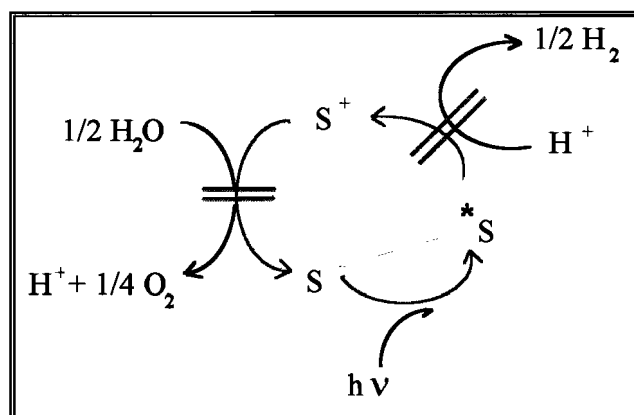


Figura 1.8. Fotodissociação da água através da absorção de energia solar por um fotossensibilizador **S**.

envolvem a oxidação e a redução da água por parte da forma oxidada do fotossensibilizador e da forma reduzida do transportador de carga, respectivamente. Estas duas espécies desactivam através de reacções inversas de transferência electrónica, geralmente muito rápidas, figura 1.9..

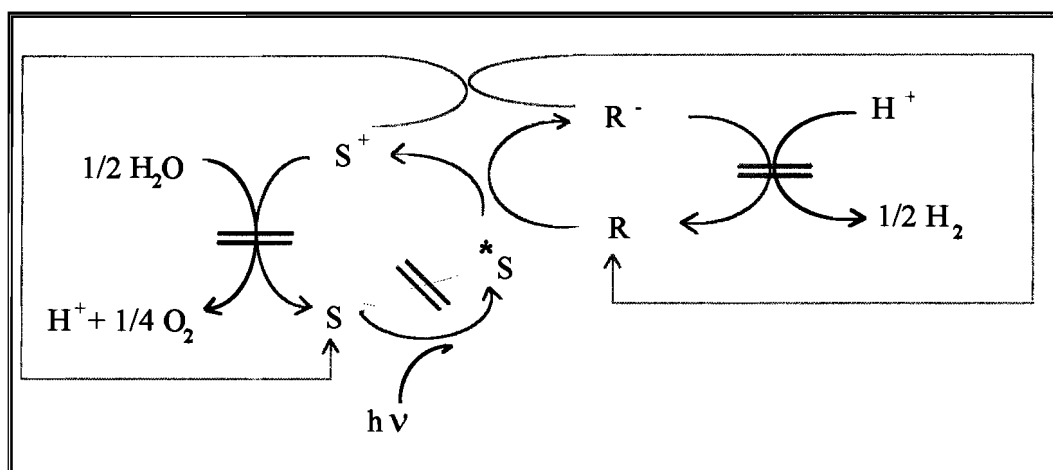


Figura 1.9. Fotodissociação da água através da absorção de energia solar usando um sistema constituído por um fotossensibilizador **S** e um transportador de carga **R**.

Deste modo, é necessário facilitar a transferência electrónica nas reacções redox da água, baixando as barreiras cinéticas com a adição de catalisadores apropriados.

Na presença de catalisadores a reacção entre S^+ e R^- deixa de ser competitiva face às reacções de reoxidação de R^- e de redução de S^+ , e o sistema produz H_2 e O_2 por fotodissociação da água. A figura 1.1. mostra um exemplo de aplicação de um sistema deste género. No entanto, a concretização experimental de um sistema funcionando como o esquematizado na figura 1.1., defendida na década de 80^{[21],[22]}, não foi confirmada por alguns autores^[20]. A própria necessidade de se obter os 2 gases em compartimentos diferentes seria um problema de difícil resolução. Por outro lado, inúmeros exemplos de fotoprodução de H_2 e de fotoprodução de O_2 utilizando agentes sacrificiais têm sido publicados^{[1]-[3]}.

Os catalisadores metálicos que melhores resultados mostraram na redução da água a H_2 e na sua oxidação a O_2 foram o de platina coloidal e o de RuO_2 , respectivamente. Podem ser visualizados como reservatórios de electrões, no caso da produção de hidrogénio, ou de lacunas, no caso da produção de oxigénio, presentes nas suas bandas de valência e de condução.

Os semicondutores são igualmente utilizados nestas reacções redox como geradores de pares *electrão-lacuna*; através da irradiação de energia igual à da diferença entre as bandas de valência e de condução promove-se o salto dos electrões de uma banda para a outra, formando uma lacuna na banda de valência e passando um electrão para a banda de condução.

Mostrou-se especialmente eficaz o uso de catalisadores bifuncionais, constituídos por um semiconductor em que se depositou um ou dois catalisadores metálicos^[23]; por fotólise é produzido um par electrão-lacuna que vai carregar os catalisadores metálicos, figura 1.10..

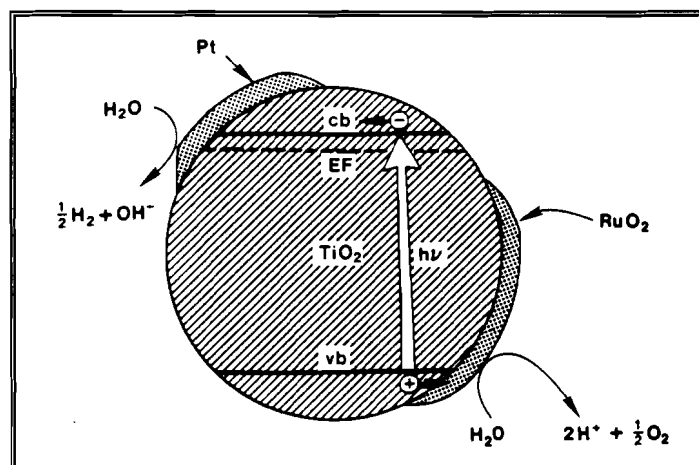


Figura 1.10. Exemplo de um catalisador bifuncional: RuO_2 e Pt depositados em TiO_2 : **vb**-banda de valência, **cb**-banda de condução, **EF**-nível de Fermi^[23].

1.5. Aplicação experimental

De modo a comprovar os mecanismos de fotodescarboxilação de substratos orgânicos e de produção de hidrogénio, através de reacções fotossensibilizadas por pares iónicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, tornou-se necessária a construção de uma instalação experimental que concentre e analise quantitativamente os gases produzidos pela fotólise de pares iónicos no estado fundamental, em solução aquosa.

1.6. Referências

- [1] - M. Gratzel, Ed., "*Energy Resources Through Photochemistry and Photocatalysis*", Academic Press, 1983
- [2] - A. Harriman, M. A. West, Ed., "*Photogeneration of Hydrogen*", Academic Press, 1982
- [3] - J. S. Connolly, Ed., "*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*", Academic Press, 1981
- [4] - J. M. Lehn, in "*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*", J. S. Connolly, Ed., Academic Press, 1981
- [5] - V. Balzani, F. Scandola, in "*Photoinduced Electron Transfer*", M. A. Fox, M. Chanon, Ed., Part D, Elsevier, 1988
- [6] - A. Vogler, in "*Photoinduced Electron Transfer*", M. A. Fox, M. Chanon, Ed., Part D, Elsevier, 1988
- [7] - V. Balzani, V. Carassiti, "*Photochemistry of Coordination Compounds*", Academic Press, London, 1970
- [8] - A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, Ed., "*Concepts of Inorganic Photochemistry*", Wiley & Sons, NY, 1975
- [9] - F. Basolo, R. G. Pearson, "*Mechanisms of Inorganic Reactions*", Wiley & Sons, NY, 1967
- [10] - I. I. Creaser, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, J. Springborg, R. J. Geue, M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977)3181
- [11] - V. Balzani, N. Sabbatini, F. Scandola, *Chem. Rev.*, **86**(1986)319 e referências aí citadas
- [12] - I. I. Creaser, R. J. Geue, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, M. R. Snow, J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**(1982)6016
- [13] - F. Pina, Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg. Chem.*, **24**(1985)848
- [14] - V. Balzani, F. Scandola, "*Supramolecular Photochemistry*", Ellis Horwood, Chichester, 1991
- [15] - A. M. Bond, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.*, **22**(1983)2010

- [16] - J. Sotomayor, *J.Photochem.Photobiol., A:Chem.*, **54**(1994)
- [17] - A. Vogler, H. Kunkely, *Topics Curr.Chem.*, **158**(1990)1 e referências aí citadas
- [18] - R. Billing, D. Rehorek, H. Hennig, *Topics Curr.Chem.*, **158**(1990)151 e referências aí citadas
- [19] - V. Balzani, F. Scandola, in "*Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*", J. S. Connolly, Ed., Academic Press, 1981
- [20] - V. Balzani, F. Barigelletti, L. DeCola, *Topics Curr.Chem.*, **158**(1990)31
- [21] - K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **18**(1979)701
- [22] - A. Harriman, *J.Photochem.*, **25**(1984)33
- [23] - K. Kalyanasundaram, in "*Energy Resources Through Photochemistry and Photocatalysis*", M. Gratzel, Ed., Academic Press, 1983

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparação dos compostos de partida

2.1.1. Síntese Inorgânica

A síntese do sepultrato de cobalto(III) fez-se em dois passos : primeiro, através de etilenodiamina ((CH₂NH₂)₂) a 30% e cloreto de cobalto (II) (CoCl₂.6H₂O) em meio ácido, obteve-se o cloreto de trisetilenodiamina de cobalto (III), segundo J. B. Work^[1]; no segundo passo fez-se reagir o trisetilenodiamina de cobalto (III) com formaldeído em meio básico, processo que foi descrito por Sargeson^[2], embora tivesse sido utilizado com alterações de A. Indelli^[3] (ver Apêndice 1). A razão da preferência do método de Indelli em relação ao original de Sargeson prende-se principalmente pela maior facilidade de precipitação dos cristais de Co(sep).S₂O₃ClO₄ , assim como pelas menores proporções molares dos reagentes, sendo concretamente Co(en)₃Cl₃ / NH₃ / H₂CO de 1 / 13 / 42 para a síntese de Indelli em vez do original de 1 / 50 / 150 para a de Sargeson.

O grau de pureza do Co(sep)Cl₃ foi controlado quer por espectroscopia de Ultra Violeta-Visível - figura 2.1., quer por Análise Elementar e Ressonância Magnética Nuclear de Protão (RMN ¹H).

Foram igualmente tentadas as sínteses de sepulcratos de outros metais de transição, nomeadamente os de níquel e de crómio, sem no entanto se obter resultados positivos. No caso do crómio, partiu-se do sulfato de crómio (III) e obteve-se num primeiro passo o respectivo cloreto de trisetilenodiamina^[4]. Embora a síntese do Cr(sep)Cl₃ a partir de Cr(en)₃Cl₃ já tivesse sido descrita^[5], ela não pode ser confirmada; esta dificuldade, partilhada por outros autores, é devida à ruptura da ligação Cr-N que se observa num dos passos da condensação^[6], formando-se os respectivos aquoaminas. No caso do níquel, e após preparação do Ni(en)₃Cl₂ ^[7] , a síntese do Ni(sep)Cl₂ foi descrita com rendimentos inferiores a 1% ^[8],

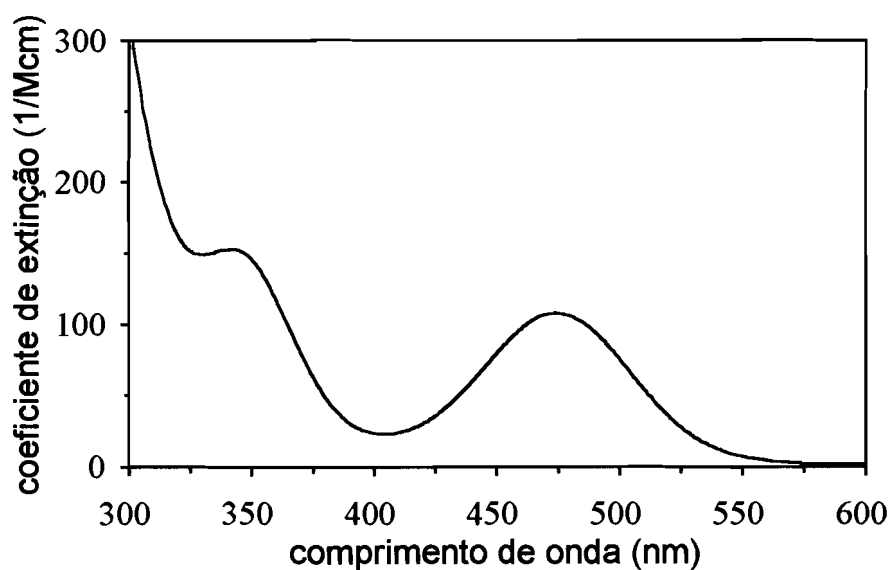


Figura 2.1. - Espectro electrónico do $\text{Co}(\text{sep})\text{Cl}_3$ em H_2O .

embora mais uma vez não fosse possível confirmar esses valores; o Ni^{2+} é um ião d^8 e forma facilmente complexos diamagnéticos quadrangulares planos. Assim, em vez do sepulcrato de níquel, forma-se quase exclusivamente $[\text{NiC}_9\text{H}_{22}\text{N}_6]^{2+}$ e $[\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_7]^{2+}$, de cor amarela, ambos quadrangulares planos, e vestígios de $[\text{NiC}_9\text{H}_{27}\text{N}_7]^{2+}$, vulgarmente referido como $\text{Ni}(\text{azasen})^{2+}$ ou $\text{Ni}(\text{semisep})^{2+}$, de cor rosa e estrutura octaédrica.

O viologénio de metilo, (ião 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridínio), MV^{2+} , vulgarmente chamado metilviologénio, utilizado em alguns casos como substituto do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, foi usado com pureza *p.a.*, quer sem purificação quer recristalizado por duas vezes de água, embora não se observasse qualquer diferença neste tipo de medidas.

Os ácidos carboxílicos e carboxilatos de pureza *p.a.* usados na descarboxilação fotoquímica e nos estudos de associação iónica não foram sujeitos a nenhuma purificação.

2.1.2. Preparação do catalisador de platina

O catalisador de platina é usado como solução aquosa contendo uma microssuspensão de partículas de platina metálica. Foi preparado segundo o processo descrito

por R. M. Wilenzick *et.al.*^[9], mas a partir do tetracloroplatinato de potássio, em vez do complexo hexaclorado; assim, inicia-se a redução da platina com esta já num estado de

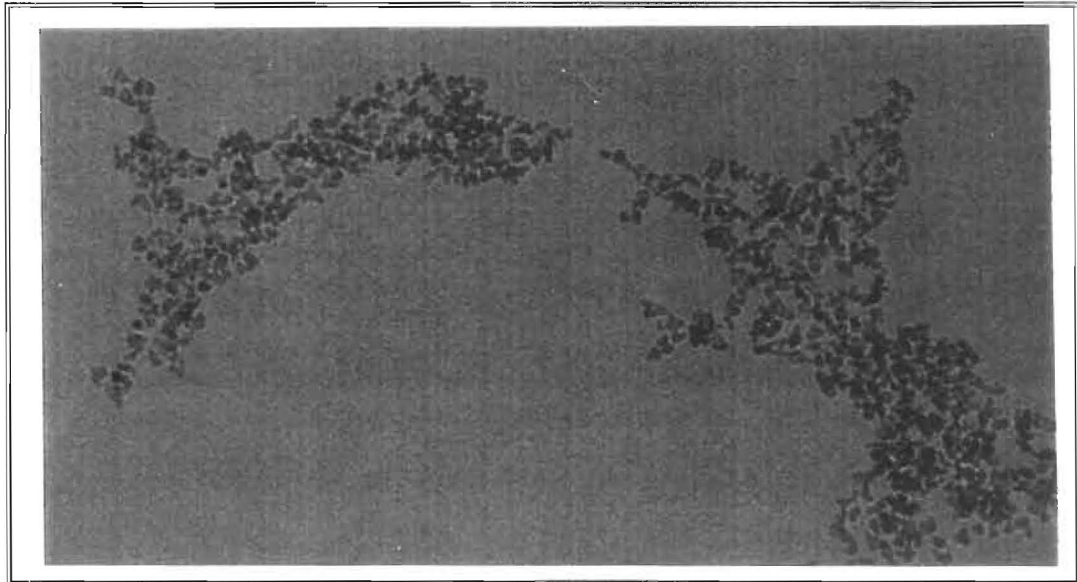


Figura 2.2.a) Microscopia Electrónica de Transmissão de uma microssuspensão de Platina metálica com ampliação de $1.2 \cdot 10^5$ vezes.

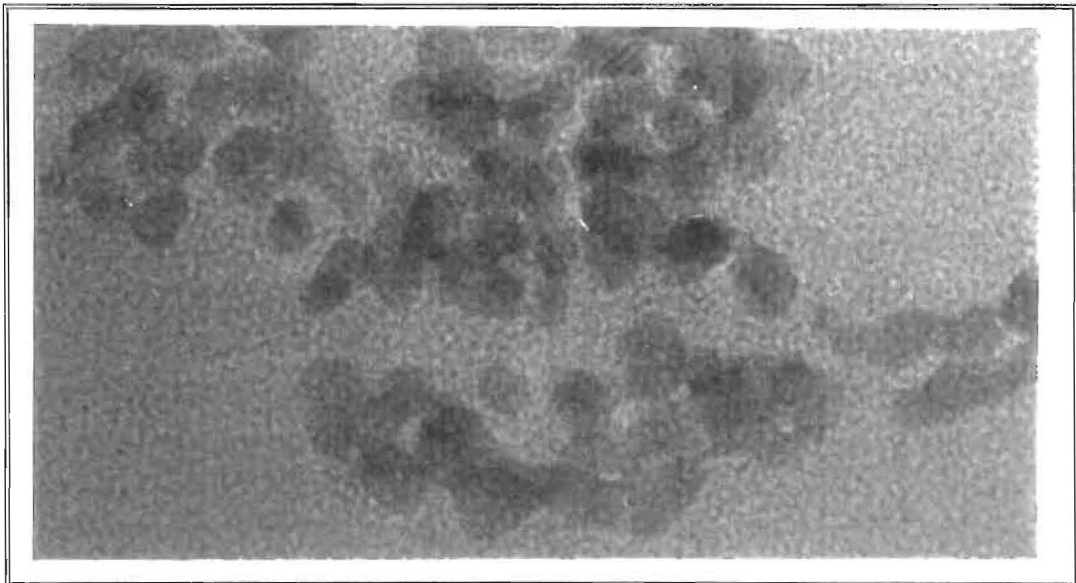


Figura 2.2.b) Microscopia Electrónica de Transmissão de uma microssuspensão de Platina metálica com ampliação de $4.1 \cdot 10^5$ vezes.

oxidação +2 e não de +4. Não se efectuou qualquer protecção às partículas metálicas, nomeadamente com a adição de moléculas do tipo surfactantes como seja o poli álcool vinílico (PVA) ou o cloreto de cetotrimetilamónio (CTAC), ou polímeros como o Carbovax-20M, feitos à base de polietilenoglicol. O catalisador foi sempre conservado ao abrigo da luz e em recipientes contendo pouco ou nenhum ar, além do dissolvido em solução. Desta maneira conseguiu-se manter a actividade catalítica por vários meses. A escolha do método de preparação teve em conta única e exclusivamente o tamanho de partícula, visto menor tamanho de partícula implicar maior actividade catalítica⁽¹⁰⁾. Assim, com o processo de preparação escolhido, dever-se-ia obter um raio de partícula de cerca de $20 \pm 10 \text{ \AA}$ ^[9]. De modo a controlar o método de preparação da micro suspensão, esta foi submetida a algumas medidas de Microscopia Electrónica. Foi utilizado um Microscópio Electrónico de Transmissão Philips CM30 onde as amostras foram concentradas por vácuo e aquecimento e analisadas até uma ampliação real de cerca de 2 milhões de vezes. A figura 2.2. mostra algumas dessas medidas.

O raio de partícula obtido foi de $23 \pm 7 \text{ \AA}$, a partir de 70 observações independentes, o que comprova os valores esperados - figura 2.3..

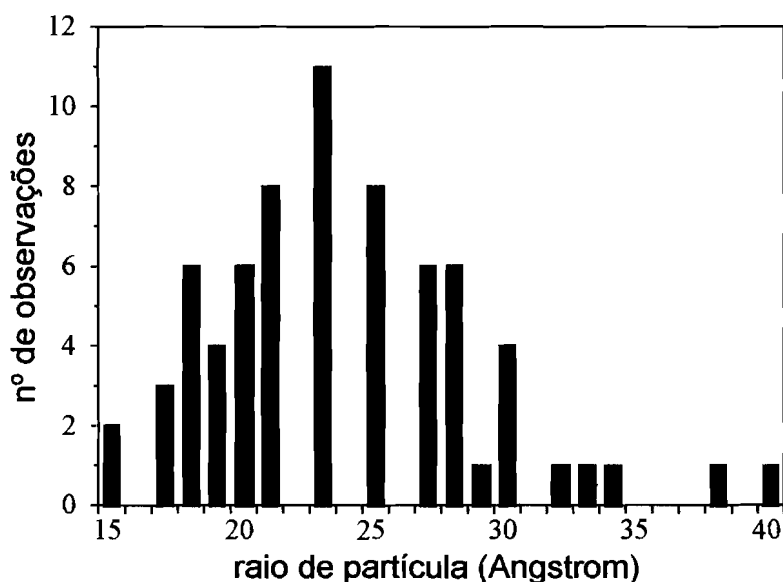


Figura 2.3. Distribuição por tamanho de partícula do catalisador de platina.

Por difracção de electrões num aglomerado de partículas não se observa uma rede de difracção mas só alguns anéis de difracção, o que sugere que parte da platina é cristalina e parte é amorfa. -figura 2.4..

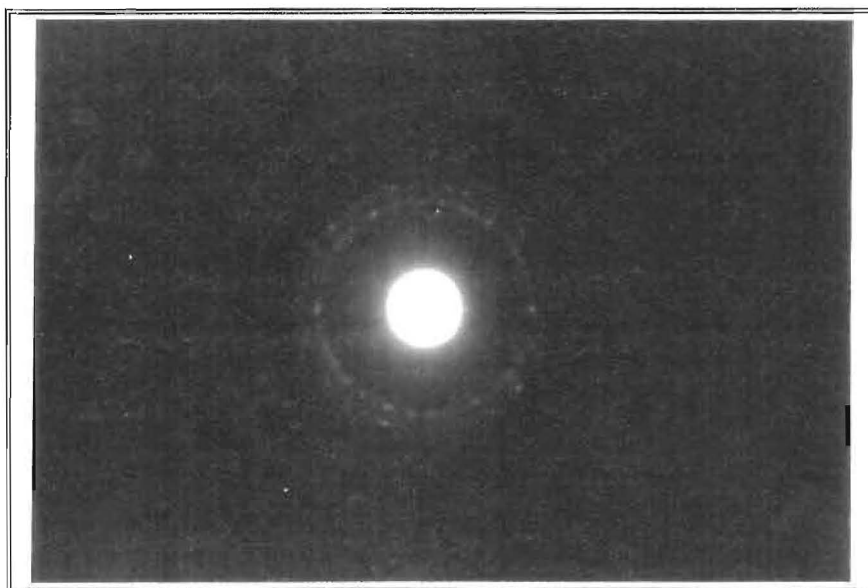


Figura 2.4. Difracção de electrões num aglomerado de partículas de platina metálica.

A parte cristalina apresenta valores cristalográficos iguais aos da literatura para cristais de platina cúbicos de faces centradas^[11].

A concentração das partículas de platina metálica foi calculada com base na absorvância a 450 nm, $\epsilon_{Pt}^{450nm} = 2300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [12]. Através das concentrações iniciais dos reagentes, a concentração máxima de platina metálica seria de $1.34 \times 10^{-4} \text{ M}$, se a redução pelo citrato fosse completa e não houvesse diluição da amostra durante a diálise; no entanto, baseada na absorvância, a concentração do microssuspensão é de $6.22 \times 10^{-5} \text{ M}$.

2.2. Irradiação contínua das soluções

A irradiação contínua das soluções de pares iónicos com $\text{Co}(\text{sep})\text{Cl}_3$ foi feita usando lâmpadas de mercúrio ou mercúrio-xenon de média pressão, a 313 nm e a 366 nm.

Durante a irradiação as soluções foram sempre agitadas magneticamente e a temperatura foi mantida mais ou menos constante através da utilização de ar forçado na zona da célula ou de uma manga de água de arrefecimento. Foram utilizadas lâmpadas de três modelos: uma Photon Technology International Inc., modelo LPS-220 com suporte de lâmpada A1010 arrefecido a água, uma Helios Italquartz GR.E.125W arrefecida a ar e uma Müller TYP SVX 1530 igualmente arrefecida a ar. Estas lâmpadas apresentam um espectro de emissão discreto e a selecção da energia monocromática de irradiação foi feita através de filtros ópticos ou químicos; para a linha de 366 nm utilizou-se um filtro óptico (ORIEL P/N 56430 9 BAGT, máximo a 367 nm, 9% de transmitância) enquanto que para a linha de 313 nm usou-se quer um filtro óptico (CORION G10-313-F-P526, máximo a 313 nm, 12% de transmitância) quer um filtro químico (K_2CrO_4 , $1.8 \times 10^{-3}M$, em NaOH, 0.05 M, máximo a 312.5 nm, 11% de transmitância).

A medição da luz incidente na amostra foi feita com actinómetros químicos para os dois comprimentos de onda. Os actinómetros utilizados foram os de ferroxalato de potássio, hexacianocobaltato(III) de potássio e o Aberchrome 540TM e a sua utilização encontra-se referenciada no Apêndice 2.

Os espectros electrónicos foram traçados num espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 6 de feixe duplo.

O pH das soluções foi medido por um potenciómetro Metrohm 713, usando um microeléctrodo Ingold.

Para a irradiação contínua das soluções foram construídas células de irradiação em quartzo com bolbo(s) de desarejamento em vidro, cujos desenhos estão representados na figura 2.5..

Em todos os desarejamentos as soluções foram agitadas magneticamente no bolbo de vidro de forma a ajudar a remoção do oxigénio. O bolbo de vidro apresenta uma parte achatada de modo a facilitar a transferência do líquido para a célula de quartzo após o desarejamento. Ambas as células terminam num esmerilado macho B14 de forma a poderem ligar-se à instalação de análise de gases através de uma torneira de alto vácuo. Em todos os

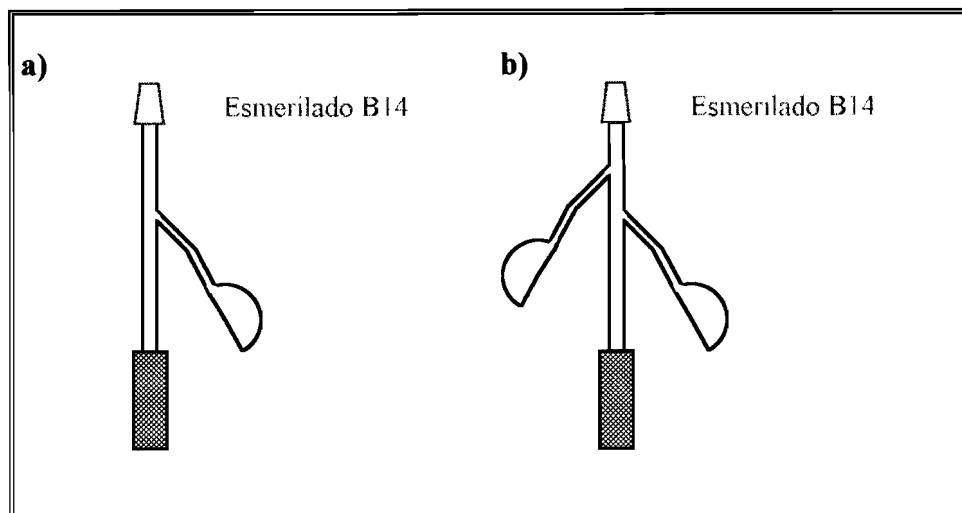
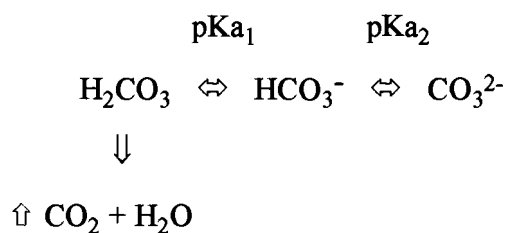


Figura 2.5. Esquema da célula de desarejamento utilizada para irradiação de soluções de pH **a)** inferior a 6 e **b)** superior a 6.

esmerilados foi usado o silicone Apiezon L.

A razão de se utilizarem células diferentes consoante o pH da solução prende-se com o facto de se produzir dióxido de carbono da descarboxilação dos substratos orgânicos. O CO_2 entra em solução aquosa num equilíbrio ácido-base, com $\text{pK}_{a1}=6.37$ e $\text{pK}_{a2}=10.32$ ^[13].



Por essa razão há que garantir quando da medição da quantidade de dióxido de carbono produzido que todo ele esteja livre no estado gasoso e não na forma de carbonato. Nas irradiações a $\text{pH}>6$ utiliza-se a célula esquematizada na figura 2.5 b), onde no bolbo superior se introduz uma pequena quantidade de ácido perclórico, que será adicionado à solução após a medição do rendimento quântico de formação do complexo de Co(II) , por espectrofotometria, e imediatamente antes da medição do CO_2 produzido.

As torneiras de alto vácuo que ligam as células de irradiação à instalação de análise de gases foram feitas segundo o desenho representado na figura 2.6.. As torneiras

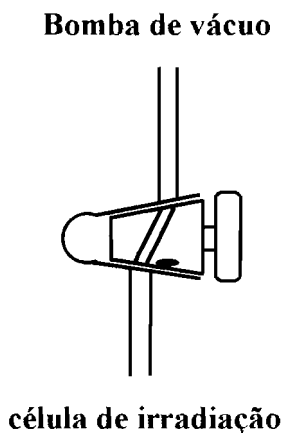


Figura 2.6. Torneira de alto vácuo com bolbo de vácuo.

possuem um bolbo no qual é possível fazer vácuo, o que isola a parte onde o gás passa e o exterior, minimizando o risco de fuga, além de manter as duas partes da torneira mais juntas.

2.3. Instalação de desarejamento de soluções

As soluções foram desarejadas numa instalação construída expressamente para esse efeito, cujo esquema se encontra representado na figura 2.7.. O vácuo é feito por uma bomba rotatória de dois andares funcionando com uma armadilha de azoto líquido, conseguindo-se uma pressão menor que 10^{-3} mbar. O aparelho de medida de pressão usado foi um Pirani 502 de duplo canal da Edwards ligado a um sensor PRE10K.

Os desarejamentos foram feitos sem ciclos vácuo/congelamento da amostra; no entanto, a variação da concentração devido à redução do volume da solução foi menor que 1%.

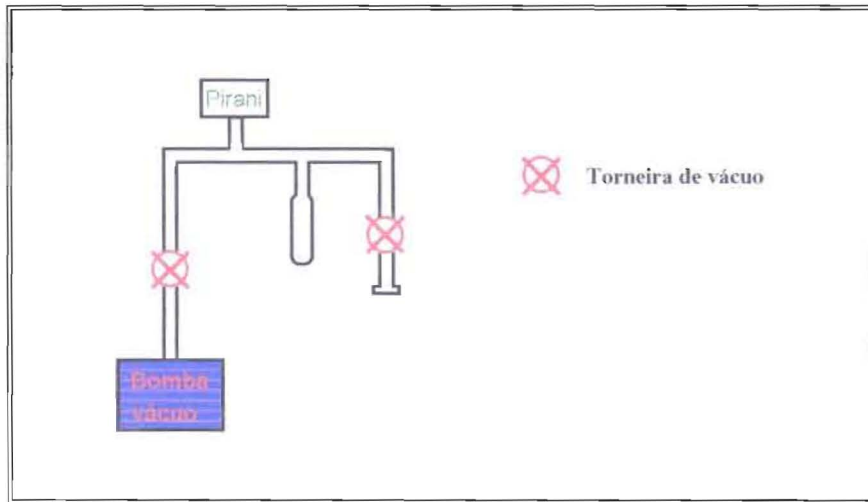


Figura 2.7. Instalação de desarejamento de soluções

2.4. Instalação de análise de gases

2.4.1. Descrição geral

Para a análise dos gases produzidos fotoquimicamente nas soluções contendo pares iônicos foi construída a instalação da figura 2.8.. Esta instalação integra um vacuómetro de McLeod associado a uma válvula de Toepler e está ligada a um cromatógrafo gasoso - figura 2.9..

Nesta instalação há a considerar 5 zonas distintas: de vácuo, de admissão da amostra, de condensação, da bureta de gases com válvula de Toepler e de análise dos gases por Cromatografia Gasosa.

2.4.2. Zona de vácuo

Esta instalação tem duas regiões de vácuo independentes: a região de vácuo principal e a de vácuo secundário. Esta última não exige um vácuo tão elevado quanto a primeira pois serve unicamente para fazer funcionar o vacuómetro de McLeod, que será

descrito na secção 2.4.5. e para injectar os gases para o "loop" de vidro que dá acesso ao cromatógrafo gasoso.

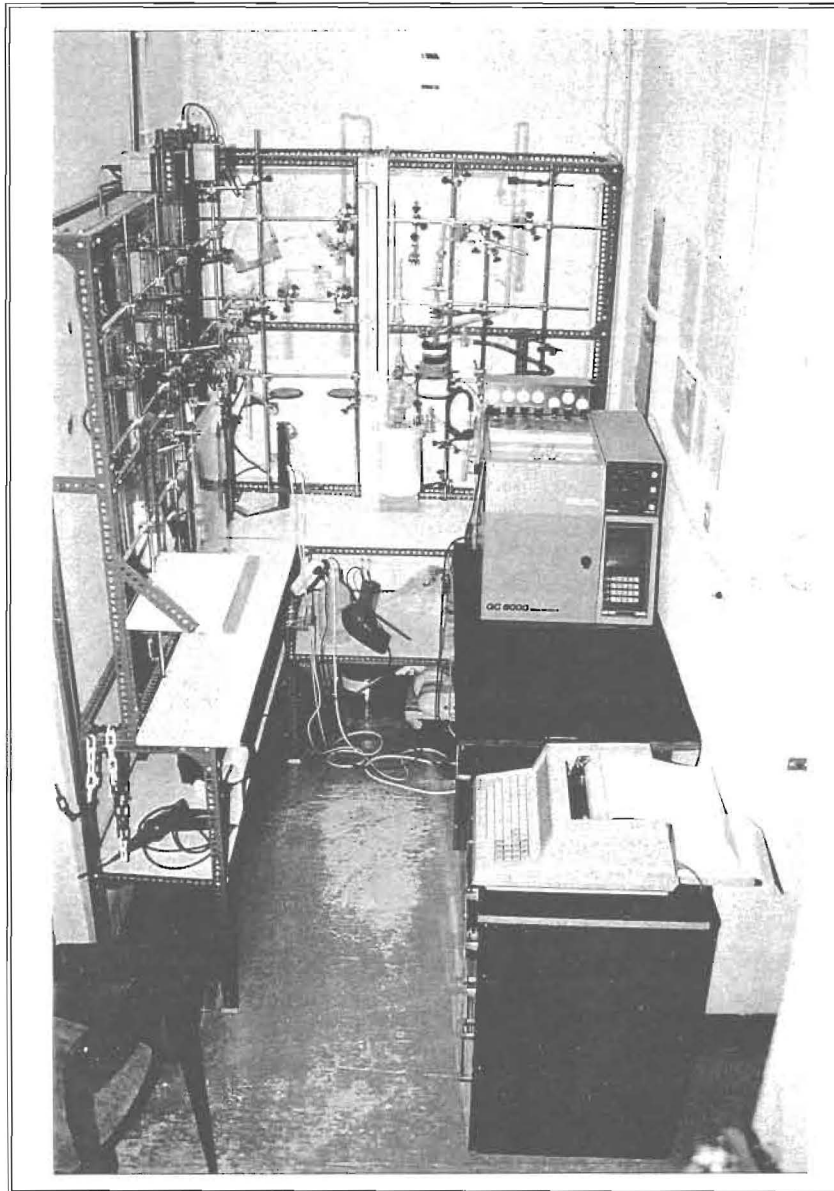


Figura 2.8. Instalação de análise de gases e cromatógrafo gasoso.

O vácuo da região de vácuo principal é feito através de uma bomba rotatória de dois andares E2M2 da Edwards com um débito de $2.8 \text{ m}^3/\text{h}$ à qual está ligada uma bomba

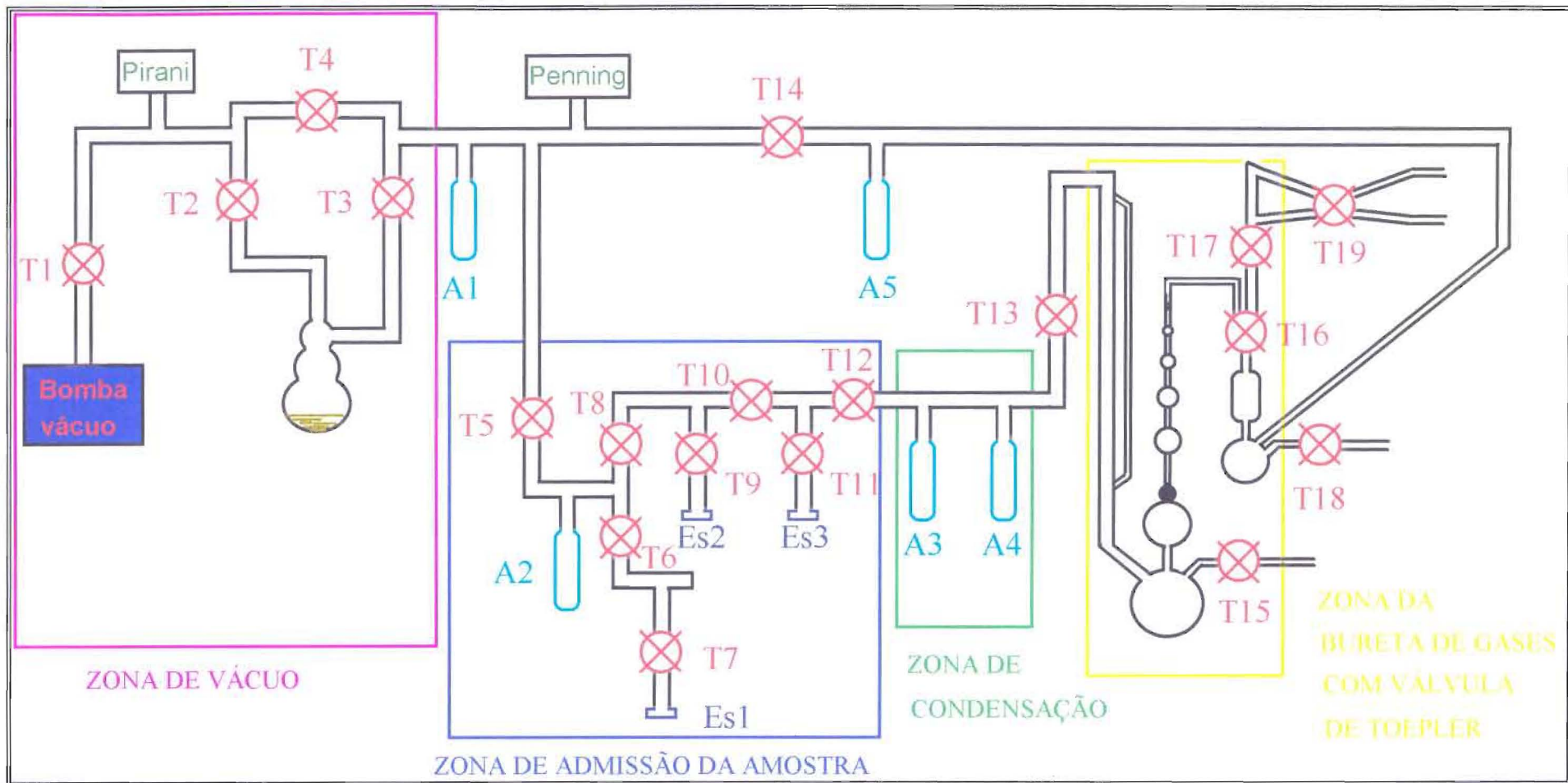


Figura 2.9. Esquema da instalação de análise de gases

difusora de vidro, funcionando com um silicone líquido, silicone 704 da Dow Corning, e arrefecida a ar através de uma ventoinha. A difusora possui ainda um by-pass de modo a que o silicone aquecido nunca esteja em contacto com gases a pressões superiores a 10^{-2} mbar. O aquecimento do silicone é feito com uma resistência suportada em material cerâmico e é regulado por um transformador de voltagem variada Zenith tipo V5HM - figura 2.10..

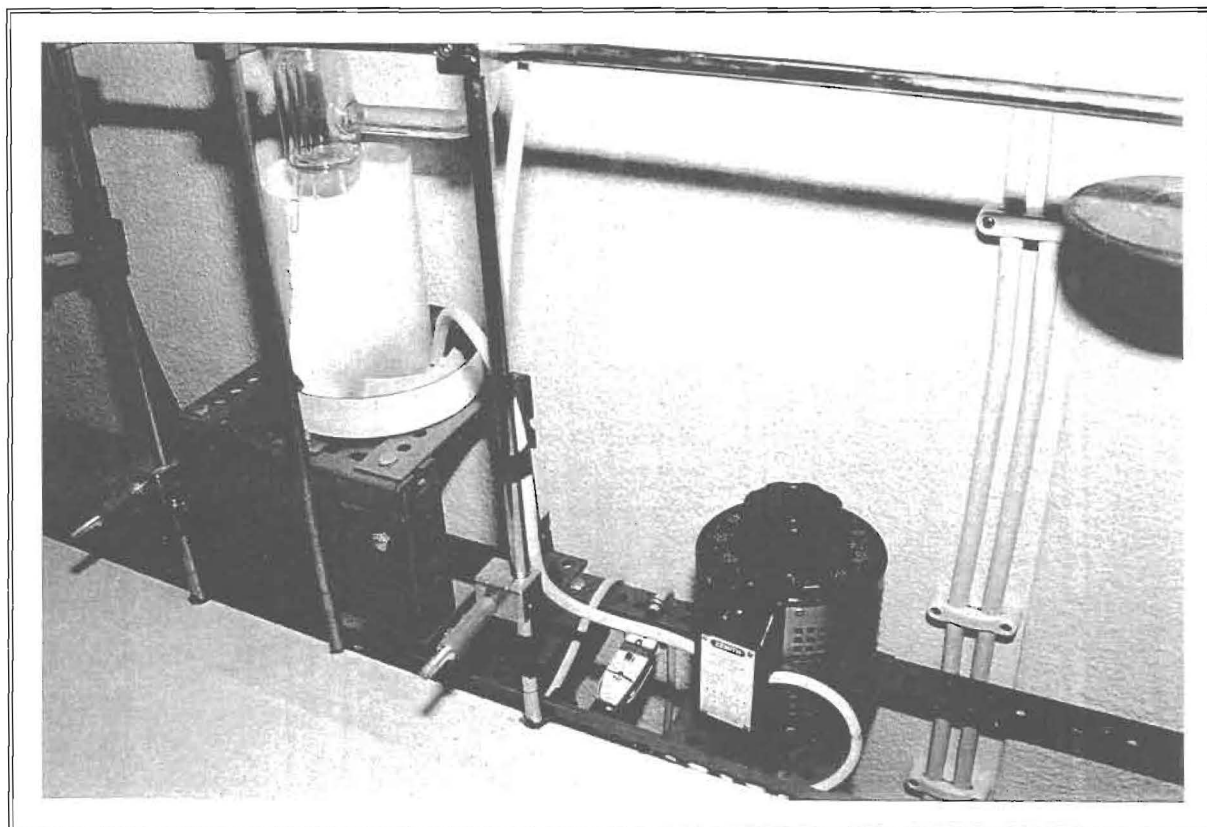


Figura 2.10. Transformador de tensão variável que regula o aquecimento da bomba difusora.

Observou-se que para tensões aplicadas baixas a bomba difusora não entra em funcionamento e o vácuo obtido é o vácuo dado simplesmente pela bomba rotatória. Para tensões altas, o refluxo do silicone na difusora deixa de ser perfeito e a pressão aumenta. A variação da pressão com a tensão aplicada ao transformador variável é a representada na figura 2.11..De acordo com esta figura, foi sempre utilizada a tensão de 140 V na resistência da bomba difusora.

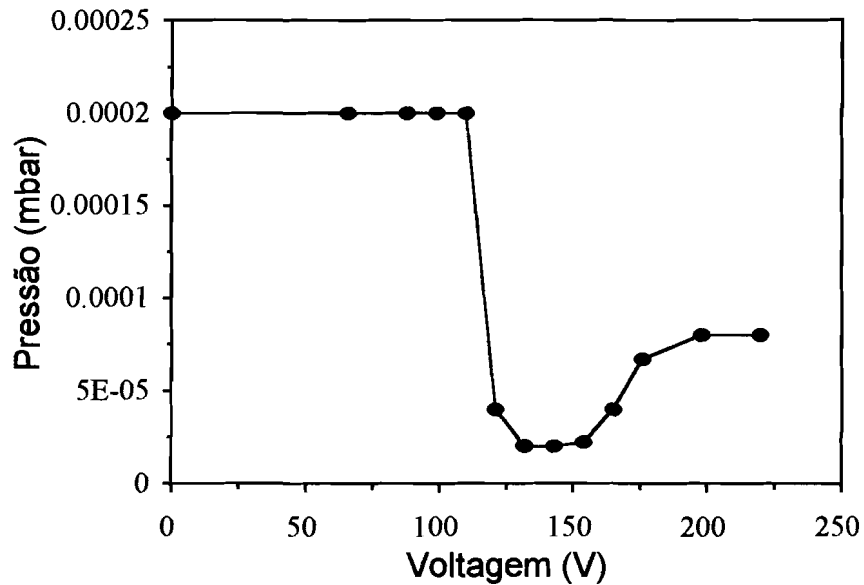


Figura 2.11. Variação da pressão na região de vácuo principal com a tensão aplicada no transformador variável.

A medição da pressão nesta zona de vácuo é feita através de um Pirani 502 de duplo canal da Edwards ligado a um sensor PRE10K e de um medidor Penning 505 com uma cabeça CP25 EK.

2.4.3. Zona de admissão da amostra

Esta zona compreende três sítios onde é possível ligar uma célula de irradiação, podendo ser um deles igualmente utilizado para o desarejamento das amostras antes da irradiação (Es1)- figura 2.12.. A ligação das células à instalação é feita através de esmerilados B14.

As torneiras que separam o interior da instalação da atmosfera (T7, T9 e T11) são torneiras de alto vácuo com bolbo de vácuo, representadas na figura 2.6., enquanto que a escolha para as que se situam no interior da instalação (T5, T6, T8, T10, T12, T13 e T14) recaiu nas torneiras de vácuo de bolbo. A diferença reside no facto de não se poder fazer

vácuo independente no bolbo destas últimas, servindo este unicamente para reduzir de 2/3 a região passível de fuga, quando comparadas com as torneiras de vácuo normais.

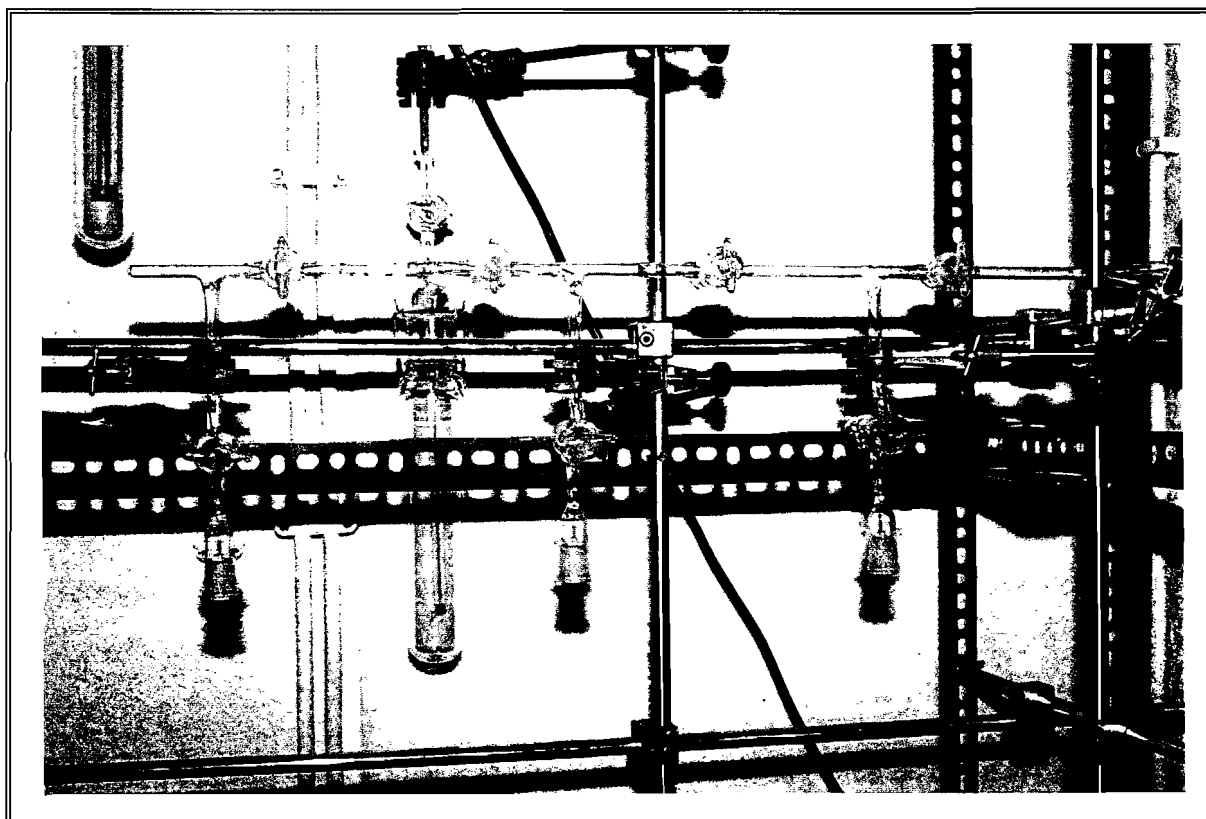


Figura 2.12. Zona de admissão de amostras.

2.4.4. Zona de condensação

Esta zona é formada por duas armadilhas montadas em série (A3 e A4) e serve para separar gases de uma mistura gasosa por condensação através de arrefecimento com fluidos criostáticos, de modo que possam ser analisados separadamente, sempre que possível. Os líquidos criostáticos utilizados foram o azoto líquido, usado na primeira armadilha, para separar o hidrogénio (e o ar) da mistura gasosa restante, e uma mistura de azoto líquido e etanol ou metanol, de modo que a temperatura atingida seja mais ou menos -20°C , usado na segunda armadilha, para separar o dióxido de carbono e o metano do vapor de água.

2.4.5. Zona da bureta de gases com válvula de Toepler

Esta zona representada na figura 2.13. é constituída por um tubo vertical em vidro, de comprimento maior do que 76 cm por questões de segurança, marcado em milímetros para referência, um balão de 1000 ml de capacidade contendo mercúrio, um balão de expansão com 500 ml de capacidade e uma válvula de Toepler ligada a uma bureta de gases de 5 volumes que comunica com a região de concentração da amostra, ao lado direito na figura, de modo que esta possa ser injectada posteriormente num cromatógrafo gasoso.

A válvula de Toepler, que se encontra imediatamente a seguir ao balão de expansão de 500 ml de capacidade, é formada por uma bola metálica imersa numa piscina de mercúrio - figura 2.14.. Os gases que vêm da zona de condensação são empurrados pelo mercúrio para o balão de expansão e logo que atinjam a pressão suficiente para levantar a bola metálica, passam para a câmara superior da válvula, onde ficam retidos e impossibilitados de voltar para o balão de expansão devido à piscina de mercúrio. Através de várias expansões/compressões deste tipo, é possível concentrar todos os gases na parte superior da válvula de Toppler e encaminhá-los para a bureta de gases, onde será medido o número total de moles de toda a fase gasosa.

A bureta de gases consiste num grupo de volumes em vidro unidos em série e separados por tubos marcados que definem os limites de cada volume. A bureta usada nesta instalação tem 5 volumes e 6 riscos marcadores que definem os volumes V_1 até V_6 - Apêndice 3. À medida que o mercúrio sobe na bureta, sobe igualmente no tubo vertical marcado, podendo associar-se a cada marca da bureta uma altura no tubo vertical, dependendo essa altura da pressão existente dentro da bureta.

A subida ou descida do mercúrio é controlada através de uma electroválvula Bosch NG2.5 de duas vias que liga uma torneira de alto vácuo com bolbo de vácuo (T15) situada no balão de mercúrio e a atmosfera ou então o circuito de vácuo secundário - figura 2.15..

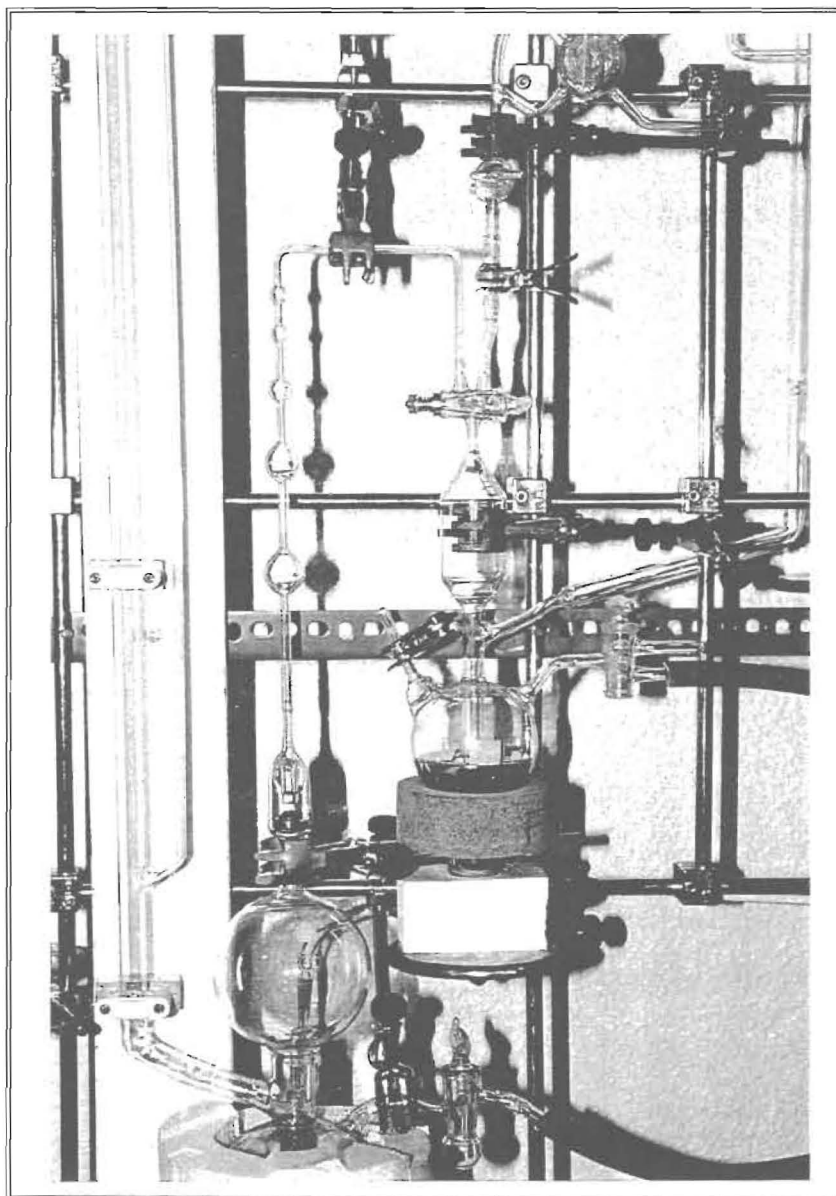


Figura 2.13. Bureta de gases com válvula de Toepler.

O interior do balão de expansão onde se encontram os gases a analisar e o interior do balão de mercúrio nunca entram em contacto pois estão sempre separados por uma coluna de mercúrio interior. Desta maneira, quando a electroválvula põe a atmosfera em contacto com o mercúrio, existe uma maior pressão no balão de mercúrio do que no de



Figura 2.14. A válvula de Toepler

expansão e o mercúrio sobe, comprimindo os gases e transferindo-os para a bureta. Caso contrário, o mercúrio desce, deixando o balão de expansão livre para nova admissão de gases.

A electroválvula é accionada através de uma central electrónica construída para o efeito, figura 2.16., podendo funcionar em modo manual e/ou automático, cujo diagrama eléctrico se encontra representado no Apêndice 4..

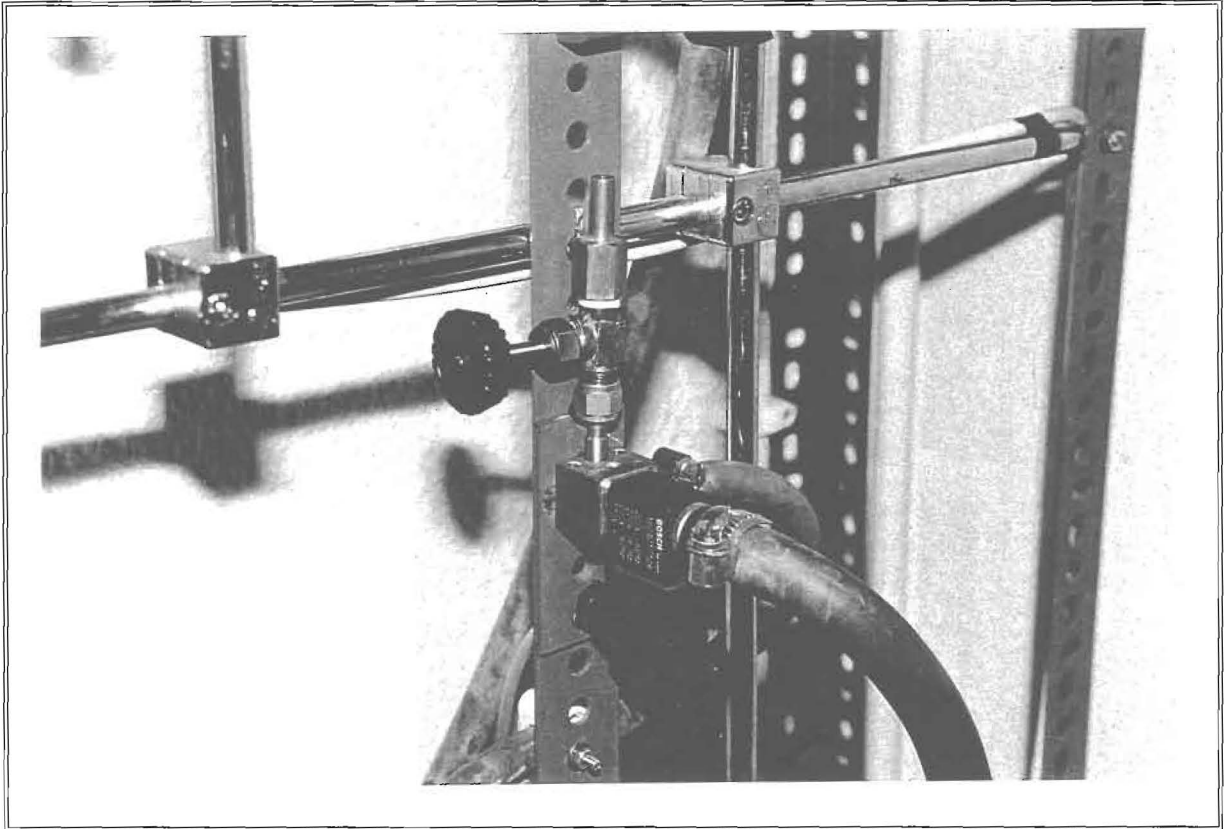


Figura 2.15. A electroválvula.

No balão de mercúrio foram inseridos dois eléctrodos de tungsténio ligados à central electrónica: um até ao fundo do balão (El_1) e o outro só mergulhando cerca de 1 cm no mercúrio (El_2). Quando El_1 está em contacto com El_2 a central electrónica liga a electroválvula para a atmosfera e o mercúrio desce no balão de mercúrio, subindo no de expansão. Acima da válvula de Toepler encontra-se soldado ao vidro um terceiro eléctrodo de tungsténio (El_3). Quando o mercúrio sobe e toca em El_3 põe em contacto este eléctrodo com a central electrónica que liga a electroválvula para o circuito secundário de vácuo e o mercúrio sobe na bureta.

O circuito secundário de vácuo é constituído por uma bomba de vácuo de dois andares NGN ligada à electroválvula e à região de concentração da amostra, ambas tendo de permeio uma armadilha para o mercúrio, por questões de segurança. Na região de

concentração da amostra funciona um êmbolo de mercúrio manual através de uma torneira de duas vias (T18) que liga alternadamente a atmosfera e o circuito de vácuo secundário,

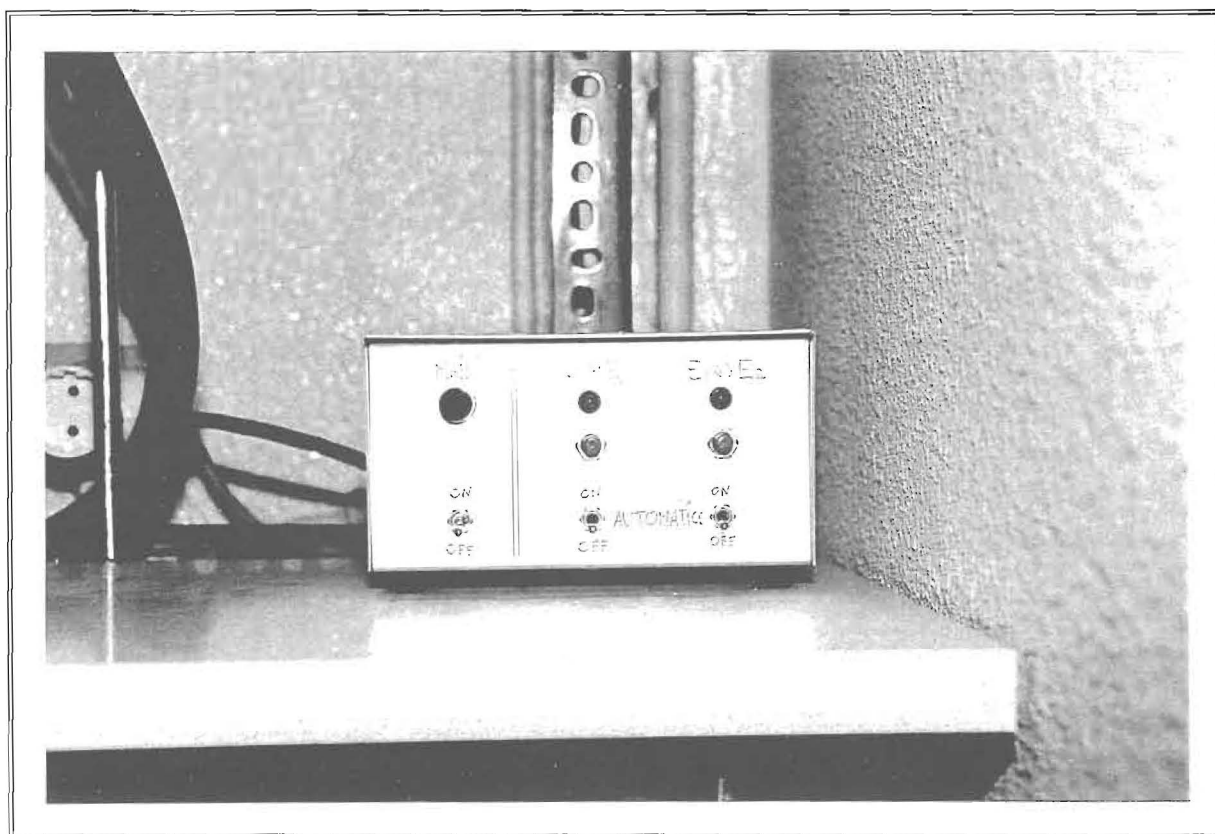


Figura 2.16. Central electrónica de controlo da electroválvula.

podendo de maneira semelhante à já referida comprimir e expandir a amostra, concentrando-a numa câmara que dá acesso ao cromatógrafo gasoso.

Para o cálculo do número de moles admite-se como válida a equação dos gases perfeitos. Com o volume de cada parte da bureta conhecido, uma variação do número de moles vai implicar só uma variação na pressão, se a temperatura se mantiver constante. Deste modo, antes de se soldar a bureta de gases à instalação, encheu-se sucessivamente cada volume da bureta com mercúrio e pesou-se repetidamente o conjunto numa balança analítica. Através da densidade do mercúrio à temperatura da pesagem ($\rho_{\text{Hg}}^{26^\circ\text{C}} = 13.5315 \text{ Kg dm}^{-3}$)[13] foi possível calcular o volume de cada parte da bureta, assim como o seu erro associado - Apêndice 3 e Tabela 2.1.

	Volumes medidos(cm³)	Volumes usados(cm³)
V ₁	0.1473±0.0005	0.147
V ₂	0.5148±0.0005	0.515
V ₃	1.0241±0.0005	1.024
V ₄	2.4352±0.0005	2.435
V ₅	7.5510±0.0005	7.551
V ₆	15.6403±0.0008	15.64

Tabela 2.1. Volumes da bureta de gases.

Posteriormente, após se soldar a bureta à instalação, fez-se vácuo ($P=2.3 \times 10^{-5}$ mbar) e elevou-se o mercúrio até cada uma das marcas da bureta, registrando-se as alturas respectivas no tubo vertical marcado e a temperatura ambiente num termómetro graduado em décimas de grau. Estas alturas, P_{0i} , cada uma delas média de 3 medidas independentes, referem-se a uma situação em que o número de moles dentro da bureta é desprezável (cerca de 10^{-9} ou menos) - Tabela 2.2..

Volumes	P_{0i}(cm Hg)
V ₁	22.70
V ₂	25.60
V ₃	28.70
V ₄	32.70
V ₅	38.70
V ₆	45.45

Tabela 2.2. Pressões de referência na bureta de gases.

Assim, a variação do número de moles para um ensaio j é dada somente pelo número de moles de j .

$$\Delta n = n_j - n_0 \approx n_j = \frac{P_{j,i} V_i}{RT_j} - \frac{P_{0,i} V_i}{RT_0} = \frac{V_i}{RT_0} \left(\frac{P_{j,i} T_0 - P_{0,i} T_j}{T_j} \right) \quad (2.1)$$

ou seja

$$n_j = \frac{V_i}{RT_0} (P_{j,i} \frac{T_0}{T_j} - P_{0,i}) \quad (2.2)$$

pelo que

$$n_j = A - B \frac{P_{j,i}}{T_j} \quad (2.3)$$

Volumes	A	B
V_1	$1.771 \cdot 10^{-6}$	$2.359 \cdot 10^{-5}$
V_2	$6.997 \cdot 10^{-6}$	$8.264 \cdot 10^{-5}$
V_3	$1.560 \cdot 10^{-5}$	$1.643 \cdot 10^{-4}$
V_4	$4.226 \cdot 10^{-5}$	$3.907 \cdot 10^{-4}$
V_5	$1.551 \cdot 10^{-4}$	$1.212 \cdot 10^{-3}$
V_6	$3.772 \cdot 10^{-4}$	$2.510 \cdot 10^{-3}$

Tabela 2.3. Função do número de moles na bureta.

com $T_0 = 302.35$ K e volumes e pressões dados em cm^3 e cm Hg, respectivamente.

2.4.6. Zona de análise dos gases por Cromatografia Gasosa

Apesar da bureta permitir calcular quantitativamente o número total de moles, não é possível identificar os gases sem recorrer à Cromatografia Gasosa. Por esse motivo, a

região de concentração da amostra está ligada a uma câmara de vidro, vulgarmente designada por "loop", de volume reduzido, que termina numa torneira de (2+2) vias, (T19). Esta torneira pode fechar o sistema, mantendo a câmara de vidro isolada da parte cromatográfica ou, pelo contrário, ligar o gás arrastador à câmara, encaminhando os gases para o detector do cromatógrafo - figura 2.17..

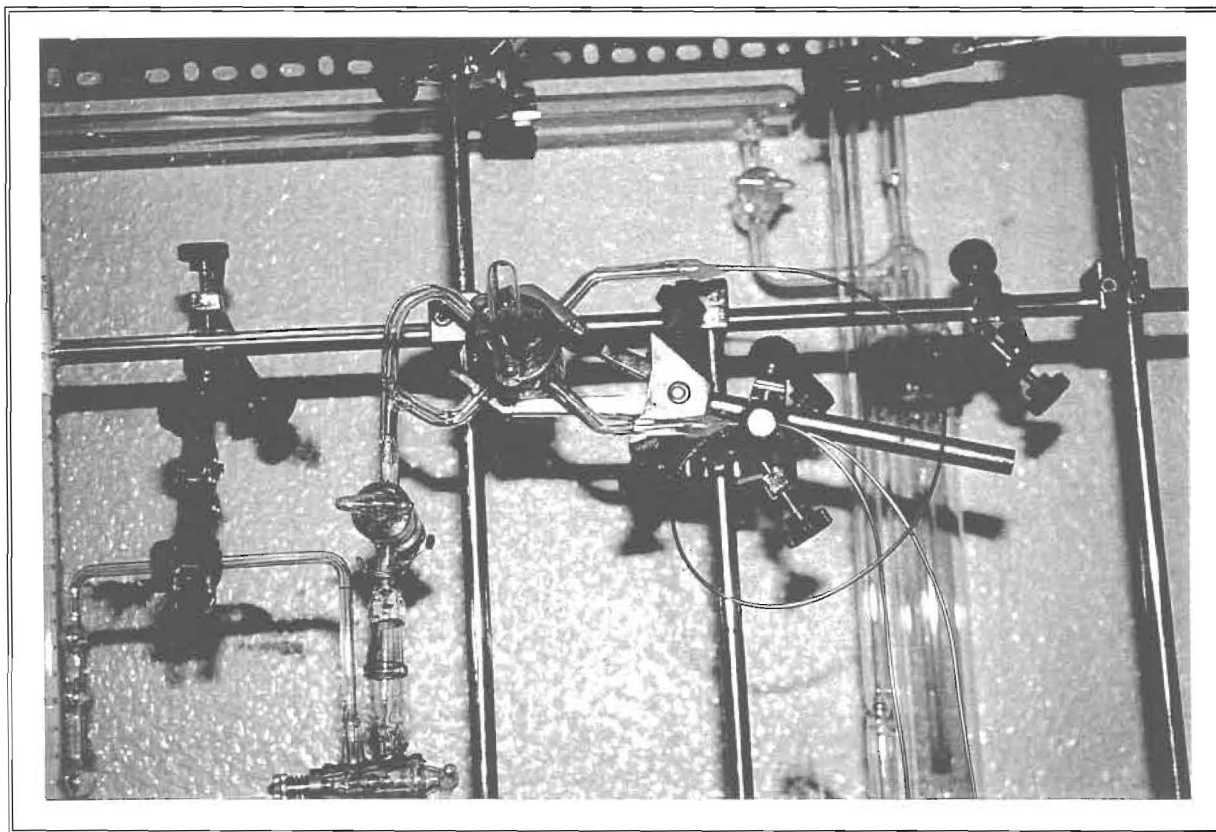


Figura 2.17. "Loop" de vidro e torneira de (2+2) vias.

O cromatógrafo usado foi um Carlo Erba 6300-03 da série Vega, com detector de condutividade térmica. O módulo de controlo do detector foi o HWD 430 e o aparelho foi ligado a um registador/integrador Data Jet SP 4600. O gás arrastador escolhido foi o Hélio, com grau de pureza de 99.9995%. A coluna utilizada foi uma Chromosorb 102 80/100, em tubo de aço inox de 1/8" com 2 metros de comprimento. De modo a otimizar a separação dos picos e a sensibilidade do detector utilizou-se uma temperatura de forno de 40°C, temperatura

de detector de 112°C e um caudal do gás arrastador de 20 ml/min, medido por um fluxímetro de bolha de sabão de 50 ml.

Numa primeira fase testou-se o aparelho com um "loop" de aço inox Carlo Erba de 3 ml de capacidade, de forma a assegurar a posição relativa dos picos e os tempos de retenção de cada pico. Posteriormente, a torneira de (2+2) vias foi ligada directamente ao detector por intermédio de tubos de aço inox com 1mm de diâmetro interno e 2 mm de diâmetro externo, que foram colados à torneira com cola Araldite.

Os factores de resposta do detector nas condições experimentais descritas foram calculados através de rectas de calibração para cada gás separadamente. O gás é introduzido na instalação pela zona de admissão da amostra, concentrado pela válvula de Toepler, medido na bureta de gases, transferido para a região de concentração da amostra e daí para o "loop" de vidro, donde é injectado no cromatógrafo através da torneira de (2+2) vias. O primeiro factor de resposta calculado foi o do azoto, de modo a que sempre que haja uma fuga (ar) se possa corrigir esse valor. Os factores de resposta obtidos encontram-se explicitados no Apêndice 5 e resumidos na tabela 2.3..

Gases	t_R (min)	$R_F(\mu\text{mol}^{-1})$	n	coef. de correlação
N ₂	0.84	256846±21230	7	0.998
H ₂	0.82	7990±2087	6	0.98
CO ₂	1.65	250234±4003	7	0.9998
CH ₄	1.06	211089±19932	5	0.998

Tabela 2.4. Factores de resposta e tempos de retenção dos gases analisados por cromatografia gasosa.

Estes valores foram confirmados para duas misturas padrão de gases fornecidas pela casa comercial *Ar Líquido*, cujas composições eram para CH₄ / CO₂ / N₂ de 39.6% / 59.73% / 0.67% e 80.3% / 14.7% / 5.0%, respectivamente.

Como os tempos de retenção do azoto e do hidrogénio são muito parecidos, não foi possível separar os dois picos. Pela aditividade das áreas dos picos, e conhecendo os dois factores de resposta, chegou-se à expressão (2.4)

$$n_{\text{H}_2} = 1.0321 n_{\text{tot}} - 4.0184 \cdot 10^{-6} A_{\text{N}_2} \quad (2.4)$$

onde n_{tot} é o número total de micromoles de N_2 e H_2 e A_{N_2} a área do pico referente aos dois gases.

2.4.7. Processo experimental

Após irradiação e de se calcular o rendimento quântico de produção do complexo do metal de transição na forma reduzida, por espectrofotometria, a célula contendo a amostra é ligada à zona de admissão da amostra da instalação de análise de gases (Es3). Para soluções de pH superior a 6, o ácido perclórico contido no segundo balão da célula é adicionado à solução antes da ligação da célula. A torneira de alto vácuo T11 é aberta e o vácuo é feito até se estabilizar a pressão abaixo dos $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Ligando a torneira T16 para a bureta de gases e abrindo a torneira T18 para a atmosfera, o mercúrio sobe na região de concentração da amostra e é levado até à marca V_0 da bureta. Após se fechar T16, liga-se T18 para o circuito de vácuo secundário e baixa-se o nível do mercúrio até cerca de metade da região de concentração da amostra. Com as torneiras T12 e T13 abertas, fecha-se T10 e abre-se duas ou três vezes a torneira de alto vácuo que liga a célula à instalação, de modo que, por expansão, os gases da célula sejam transferidos para a instalação. Quando nos gases se encontra hidrogénio, a armadilha A3 é arrefecida com azoto líquido e a A4 com uma mistura criostática azoto líquido/etanol ou azoto líquido/metanol. Nos casos em que o hidrogénio não está presente, a armadilha A3 não é utilizada. Para se transferir os gases para a bureta, a torneira T15 é aberta e a central electrónica é ligada e posta em modo automático. Assim, através de ciclos ar/vácuo efectuados repetidamente por um período igual ou superior a 13 minutos, o mercúrio funcionando como êmbolo irá concentrar os gases na bureta. Após esse

período de tempo, a central electrónica é posta em modo manual e o mercúrio é levado aos traços da bureta com a ajuda da torneira da electroválvula, representada na figura 2.16.. Os valores de $P_{j,i}$, lidos no tubo vertical marcado, e da temperatura T_j , são assinalados. Após a medição da pressão, a torneira T16 é aberta para a região de concentração da amostra, de modo a se transferir os gases para essa região, fechada novamente e aberta para a zona de análise de gases por cromatografia gasosa, onde a torneira T17 permanece aberta. Nessa altura, a torneira T18 é aberta para a atmosfera, o mercúrio sobe na região de concentração da amostra e logo que passe a torneira T16, esta é fechada e a torneira T18 volta a ser ligada para o circuito de vácuo secundário, para o mercúrio descer. Este processo é repetido 4 vezes, pois verificou-se que 4 destes ciclos são suficientes para concentrar toda a amostra. À quarta vez que o mercúrio sobe na região de concentração da amostra, este é levado até ao topo do "loop" de vidro, altura em que se fecham as torneiras T17 e T18. A torneira T19, que sempre separou a instalação de análise de gases da linha cromatográfica, é então aberta ao mesmo tempo que o botão de arranque do cromatograma é premido.

2.5. Obtenção das constantes características de pares iónicos por espectrofotometria.

As constantes características de um par iónico medidas pelo método espectrofotométrico são a constante de associação termodinâmica, K_i^0 , referente a uma força iónica nula, e a absorvidade molar do par iónico.

A associação de duas espécies iónicas depende da força iónica do meio e está relacionada com a constante termodinâmica através dos coeficientes de actividade de cada espécie iónica. Para o cálculo da constante de associação há pois duas hipóteses : ou utilizar meios com força iónica controlada e constante, através da adição de sais com concentração elevada, ou simplesmente não controlar a força iónica e definir para cada caso os coeficientes de actividade. A adição de sais com concentração elevada é restrita aos designados *sais inocentes*, ou seja, iões que não alteram a propriedade que se está a medir, o que não quer implicar que não exista associação com estes iões - sempre que o par iónico e os iões não

associados apresentem a mesma propriedade que se está a medir, a associação iónica não é detectada. Assim, o cálculo das constantes características utilizando meios com força iónica controlada e constante poderá fornecer dados não só de vários tipos de associação mas igualmente da competição de dois ou mais iões para a associação, variáveis a mais e impossíveis de controlar. Trabalhando a força iónica não controlada é necessário utilizar equações empíricas para o cálculo dos coeficientes de actividade. Estas equações são tanto mais complexas e menos gerais quanto maior a força iónica do meio. Quando o método de detecção é a espectrofotometria, o limite de detecção é relativamente alto, o que implica concentrações mais elevadas e equações menos gerais. Mesmo assim, considerando as duas hipóteses, é preferível a utilização de meios com força iónica não controlada.

O cálculo das constantes características dos pares iónicos foi feito para cada ião carboxílico com um conjunto de 12 pontos. A concentração do complexo do metal de transição foi de $5 \cdot 10^{-4}$ M ou de 10^{-3} M, dependendo da sensibilidade do sistema, enquanto que a dos iões dos ácidos carboxílicos variou entre 0 e 0.6 M, no máximo.

A absorvância foi medida num espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 6 de feixe duplo, com termostatização do suporte de células por um banho Haake D1, a 5 comprimentos de onda na banda de transferência de carga do par iónico.

2.6. Obtenção das constantes características de pares iónicos por Ressonância Magnética Nuclear de ^{59}Co .

As interações iónicas e as respectivas constantes de associação dependem, além da temperatura, da constante dieléctrica do meio e da carga dos iões, da distância entre eles. Cada método utilizado na obtenção das constantes de associação mede a alteração provocada pela formação de um (ou mais) par(es) iónico(s) numa propriedade específica, que é detectada numa gama de distâncias interiónicas. É pois de esperar que nos pares iónicos detectados pelo método espectrofotométrico os dois iões estejam dentro de uma gama de distâncias curtas (muitas vezes só referenciados como pares iónicos de contacto), enquanto

que nos pares iônicos detectados, por exemplo, por condutividade elétrica ou por Ressonância Magnética Nuclear de ^{59}Co , os iões estejam contidos numa gama de distâncias interiónicas da mesma ordem ou maior. Assim, pode pensar-se que métodos de detecção exclusivos para distâncias interiónicas curtas nunca poderão contabilizar todas as interações analisadas por outros métodos que possam considerar gamas de distâncias interiónicas maiores. O mesmo é dizer que, em princípio, métodos diferentes podem implicar gamas de distâncias interiónicas diferentes, ou seja, constantes de associação diferentes^{[14],[15]}.

Para ilustrar a dependência do método escolhido na obtenção das constantes características, efectuaram-se estudos por Ressonância Magnética Nuclear de Cobalto 59, (RMN ^{59}Co) equivalentes aos feitos por espectrofotometria. Os espectros de RMN ^{59}Co foram traçados num espectrómetro Bruker CXP-300, funcionando a 71.2 MHz. A largura espectral foi de 20 KHz e foram usados 8192 pontos na aquisição. As amostras foram termostatizadas a 25°C durante pelo menos 15 minutos. Na obtenção dos espectros não se efectuou a rotação do tubo de RMN. Um tubo mais fino contendo D_2O foi inserido no tubo de RMN, de modo a servir de blocagem. As soluções preparadas em H_2O continham $5 \cdot 10^{-3}$ M em $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e a concentração dos outros iões variou entre 0 e 0.6 M. Os desvios químicos da ressonância do cobalto foram medidos usando como referência a solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$. As curvas de variação do desvio químico com a concentração foram definidas com um número variável de pontos, entre 6 e 12.

2.7. Referências

- [1] - J. B. Work, *Inorg.Synthesis*,**2**,(1946)221
- [2] - I. I. Creaser, R. J. Geue, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, M. R. Snow, J. Springborg, *J.Am.Chem.Soc.*,**104**(1982)6016
- [3] - A. Indelli, *comunicação pessoal*, 1985
- [4] - a) C. L. Rollinson, J. C. Bailar,Jr., *Inorg.Synthesis*,**2**(1946)196; b) W. N. Shepard, *Inorg.Synthesis*,**13**(1972)233
- [5] - T. Ramasami, J. F. Endicott, G. R. Brubaker, *J.Phys.Chem.*,**87**(1983)5057
- [6] - a) A. M. Sargeson, *Chem.in Britain*,**15**(1979)23; b) P. Comba, I. I. Creaser, L. R. Gahan, J. MacB. Harrowfield, G. A. Lawrance, L. L. Martin, A. W. H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, M. R. Snow, *Inorg.Chem*, **25**(1986)384; c) A. M. Sargeson, *Pure and Appl.Chem.*,**56**(1984)1603
- [7] - H. M. State, *Inorg.Synthesis*, **6**(1950)200
- [8] - M. P. Suh, W. Shin, D. Kim, S. Kim, *Inorg. Chem.*,**23**(1984)618
- [9] - R. M. Wilenzick, D. C. Russel, R. H. Morriss, S. W. Marshall, *J.Chem.Phys.*, **47**(1967)533
- [10] - A. J. Frank, K. L. Stevenson, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*,(1981)593
- [11] - Powder Diffraction File-Inorganic Section, sets1-5,ASTM,1969,pg.576
- [12] - P. A. Brugger, P. Cuendet, M. Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*,**103**(1981)2923
- [13] - "*Handbook of Chemistry and Physics*", 54th ed., CRC press, 1973
- [14] - J. Sotomayor, "*Teorias de Formação de Pares Iônicos*", Monografia, 1988 e referências ai citadas
- [15] - J. Sotomayor, H. Santos, F. Pina, *Can.J.Chem.*, **69**(1991)567

3. MODELOS MATEMÁTICOS

3.1. Cálculo de rendimentos quânticos

Como já foi referido, a absorção de luz por parte dos pares iónicos no estado fundamental pode dar origem a reacções redox entre os dois iões, se a energia posta em jogo for a da transferência de carga do par iónico. No caso concreto de pares iónicos entre complexos de metais de transição e iões de ácidos carboxílicos, activa-se uma transferência electrónica dos orbitais totalmente preenchidos do anião carboxílico para os orbitais vazios da camada d do complexo. Verifica-se pois uma redução do metal e a oxidação do substrato orgânico, se a reacção de recombinação ou as reacções secundárias não tiverem o papel dominante.

Como o doador de electrões apresenta equilíbrios ácido-base, rigorosamente nunca se tem uma única espécie em solução, pelo que é de esperar que igualmente nunca exista uma única associação iónica mas várias, dependendo da constante de acidez do ácido, do pH do meio, da temperatura e das constantes características do(s) par(es) iónico(s).

Assim, o cálculo dos rendimentos quânticos para a reacção redox fotoquímica do par iónico, na presença dos iões dos ácidos carboxílicos que fazem parte dos equilíbrios ácido-base, tem de ser corrigido para a fracção de luz absorvida por cada par iónico reactivo, pelo que é necessário conhecer a concentração de cada espécie presente em solução e o seu coeficiente de absorção molar. Estes cálculos requerem o conhecimento de todos os equilíbrios ácido-base do substrato orgânico, assim como das constantes características do par iónico, que fornecem a variação da concentração de cada par iónico para cada valor de pH.

Considere-se um sistema constituído por um complexo de metal de transição M que pode formar pares iónicos com todas as espécies carregadas do ácido carboxílico H_nA , dependendo do pH do meio - figura 3.1., onde os IP_i 's são os diferentes pares iónicos formados^[1].

Se se assumir que A^{n-} , $HA^{(1-n)}$, etc, não absorvem ao comprimento de onda de excitação, o que normalmente se verifica para os ácidos carboxílicos e para energias abaixo dos 300 nm, a absorvância observada, A_{obs} , para um percurso óptico unitário, é dada pela equação 3.1..

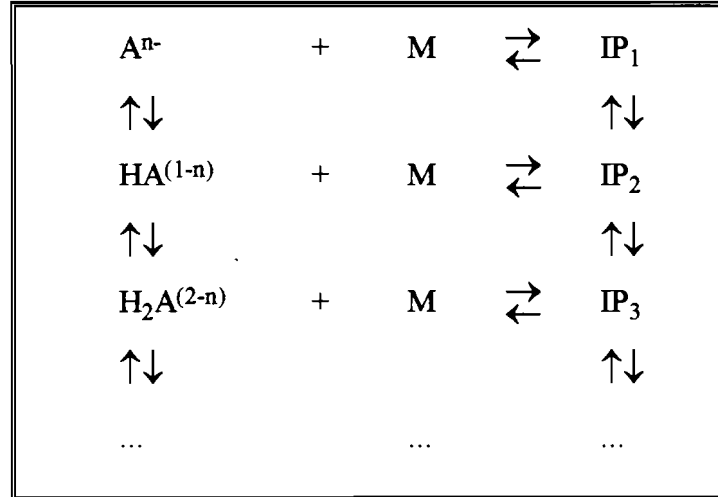


Figura 3.1. Formação de pares iónicos em sistemas contendo multi-equilíbrios ácido-base

$$\begin{aligned}
 A_{obs} &= \epsilon_M[M] + \epsilon_1[IP_1] + \epsilon_2[IP_2] + \dots = \\
 &= \epsilon_M([M]_0 - [IP_1] - [IP_2] - \dots) + \epsilon_1[IP_1] + \epsilon_2[IP_2] + \dots = \\
 &= \epsilon_M([M]_0 - \sum_i [IP_i]) + \sum_i \epsilon_i [IP_i]
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

onde $[M]_0$ é a concentração inicial do complexo do metal de transição.

A intensidade da luz absorvida pelo sistema durante um período de tempo Δt vem dada por

$$\begin{aligned}
 I_{abs} &= I_0(1-10^{-A}) \Delta t \frac{\epsilon_M[M] + \epsilon_1[IP_1] + \epsilon_2[IP_2] + \dots}{A_{obs}} = \\
 &= I_{abs}(M) + I_{abs}(1) + I_{abs}(2) + \dots = \\
 &= I_{abs}(M) + \sum_i I_{abs}(i)
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

onde

$$I_{\text{abs}}(\text{M}) = I_0(1-10^{-A}) \Delta t \frac{\varepsilon_{\text{M}}[\text{M}]}{A_{\text{obs}}} \quad (3.3)$$

$$I_{\text{abs}}(i) = I_0(1-10^{-A}) \Delta t \frac{\varepsilon_i[\text{IP}_i]}{A_{\text{obs}}} \quad (3.4)$$

Após irradiação, é definido o *rendimento quântico observável* para a espécie *i* produzida como sendo

$$\Phi_{\text{obs}} = \frac{\sum_i n_i}{I_{\text{abs}}} \quad (3.5)$$

com $\sum_i n_i$ o somatório do número de moléculas produzidas fotoquimicamente por todas as espécies reactivas presentes em solução, quer seja o complexo do metal de transição quer sejam os pares iónicos, e I_{abs} a intensidade de luz total absorvida pelo sistema.

Seja o *rendimento quântico corrigido* para a espécie *i* como

$$\Phi_i = \frac{n_i}{I_{\text{abs}}(i)} \quad (3.6)$$

pelo que

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{obs}} &= \frac{\Phi_{\text{M}} I_{\text{abs}}(\text{M}) + \Phi_1 I_{\text{abs}}(1) + \Phi_2 I_{\text{abs}}(2) + \dots}{I_{\text{abs}}} = \\ &= \Phi_{\text{M}} \frac{I_{\text{abs}}(\text{M})}{I_{\text{abs}}} + \Phi_1 \frac{I_{\text{abs}}(1)}{I_{\text{abs}}} + \Phi_2 \frac{I_{\text{abs}}(2)}{I_{\text{abs}}} + \dots \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\text{Como} \quad \frac{I_{\text{abs}}(i)}{I_{\text{abs}}} = \frac{\varepsilon_i[\text{IP}_i]}{A_{\text{obs}}} \quad (3.8)$$

então pode escrever-se

$$\begin{aligned} \Phi_{\text{obs}} &= \Phi_M \frac{\varepsilon_M[\text{M}]}{A_{\text{obs}}} + \Phi_1 \frac{\varepsilon_1[\text{IP}_1]}{A_{\text{obs}}} + \Phi_2 \frac{\varepsilon_2[\text{IP}_2]}{A_{\text{obs}}} + \dots = \\ &= \frac{1}{A_{\text{obs}}} \left(\varepsilon_M[\text{M}] \Phi_M + \sum_i \varepsilon_i[\text{IP}_i] \Phi_i \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

o que significa que o rendimento quântico observado é o somatório dos rendimentos quânticos corrigidos para cada espécie multiplicados pela respectiva fracção de luz absorvida. Por outras palavras, é a média pesada em relação à luz absorvida dos rendimentos quânticos corrigidos de todas as espécies reactivas presentes^[1].

Para se aplicar a equação (3.9) é necessário conhecer as concentrações de todos os pares iónicos e os respectivos coeficientes de extinção molar, ou seja, as suas constantes características. O método mais usado no cálculo de constantes de associação é, sem dúvida, o método de Benesi-Hildebrand^[2]. Este método baseia-se na diferença da aditividade das absorvâncias quando se junta duas soluções de iões. É de esperar, para uma certa gama de A , que esta seja aditiva; sempre que isso não se observe, é porque algo mais está a contribuir para a absorvância e é relacionado com o aparecimento de uma nova espécie, formada pela associação dos dois iões, que possui um espectro electrónico diferente.

Seja então dois iões M e A que se associam



onde a constante de associação é dada por

$$K_1 = \frac{[IP_1]}{([M]_0 - [IP_1])[A]_0} \quad (3.10)$$

sendo $[A] \gg [M]$ de modo que $[A] \approx [A]_0$, concentração total de A . Para um dado comprimento de onda λ , se A não absorver, então

$$A^\lambda = \varepsilon_M^\lambda ([M]_0 - [IP_1]) + \varepsilon_{IP}^\lambda [IP_1] \quad (3.11)$$

pelo que vem

$$\frac{[M]_0}{\Delta A^\lambda} = \frac{1}{\Delta \varepsilon_1^\lambda} + \frac{1}{\Delta \varepsilon_1^\lambda K_1 [A]_0} \quad (3.12)$$

que é a equação original de Benesi-Hildebrand, onde $\Delta \varepsilon_1^\lambda = \varepsilon_1^\lambda - \varepsilon_M^\lambda$ e $\Delta A^\lambda = A^\lambda - A_0^\lambda$.

Se a constante de associação é muito pequena, digamos menor do que 1, esta equação poderá dar incertezas grandes nas constantes características^[3]. Por esse motivo, apareceram referenciadas equações baseadas nesta mas com forma diferente, de modo a que a representação da recta tivesse coordenadas diferentes, tais como a de Foster^[4], a de Scott^[5] e a de Scatchard^[6]. Para os casos em que a absorvância de M não é desprezável, é aconselhável o uso da equação de Nash^[7], em que se contabiliza separadamente as absorvâncias de M livre e associado.

No caso dos pares iónicos entre complexos de metais de transição e carboxilatos, pode usar-se a equação de Benesi-Hildebrand, embora se observasse que a equação modificada por Scott desse menores incertezas e daí a escolha desta equação para o cálculo das constantes características - equação (3.13).

$$\frac{[M]_0[A]_0}{\Delta A^\lambda} = \frac{1}{\Delta \varepsilon_1^\lambda K_1} + \frac{1}{\Delta \varepsilon_1^\lambda} [A]_0 \quad (3.13)$$

Estas equações não contabilizam a força iónica e portanto só são válidas para sistemas com força iónica constante. Como foi referido em 2.5. optou-se pelo cálculo das constantes características em sistemas de força iónica não controlada, definindo os coeficientes de actividade para cada espécie carregada. Estes são calculados pela equação de Davies modificada, equação (3.14), de modo a ter em conta os tamanhos dos iões e válida para forças iónicas até 1 M.

$$\log f_{\pm} = -A z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (3.14)$$

onde I é a força iónica, z_i e a a carga e o raio do ião, respectivamente, e A e B constantes dependentes da temperatura e da constante dieléctrica do meio.

Assim, define-se como *constante de associação termodinâmica*, K_1^0 , a constante de associação referida a um meio hipotético de força iónica nula. Esta relaciona-se com a definida em (3.10)

$$K_1^0 = K_1 f_1 = K_1 \frac{f_{IP_1}}{f_M f_A} \quad (3.15)$$

Substituindo as constantes de associação em (3.13), vem a equação do tipo Benesi-Hildebrand/Scott adaptada para força iónica variável

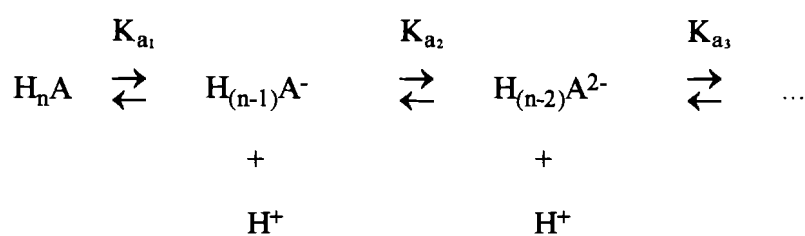
$$\frac{[M]_0 [A]_0}{\Delta A^\lambda} \frac{1}{f_1} = \frac{1}{\Delta \epsilon_1^\lambda K_1^0} + \frac{1}{\Delta \epsilon_1^\lambda} \frac{[A]_0}{f_1} \quad (3.16)$$

No caso da formação de pares iónicos em sistemas contendo multi-equilíbrios ácido-base, representado na figura 3.1., para posterior determinação dos rendimentos quânticos corrigidos, o problema complica-se, pois a equação (3.16) só é aplicável para cada ião separadamente. Concretamente, para um ião carboxilato de carga $n-$, será preciso calcular

$2n$ variáveis: n coeficientes de extinção molar e n concentrações de par iónico. Quando $n=1$ o problema resolve-se com o traçado da recta definida pela equação (3.16), as constantes características calculadas do declive e da ordenada na origem e inseridas na equação (3.9). (Este sistema foi usado no caso particular em que $\Phi_M=0$). Mas para $n>1$, torna-se necessária a resolução de um determinante de $(2n \times 2n)$. Por esse motivo, é imperativo resolver um sistema de $2n$ equações (3.1), ou seja, A_{obs} tem de ser medida a $2n$ valores diferentes de pH, numa gama de pH onde os pares iónicos tenham concentração apreciável.

A resolução do determinante de $(2n \times 2n)$ poderá ser morosa e às suas soluções não é possível associar um erro. Assim, sempre que os diversos iões carboxilatos estejam bem separados na escala de pH, ou seja, que haja uma diferença entre pK_a 's consecutivos de cerca de 2 unidades de pH ou mais, é possível isolar numa gama de pH um único par iónico e medir separadamente as suas constantes características, quer dizer, resolver tantas equações (3.16) quantos iões carboxilato houverem em solução. Sempre que possível, estes ajustes lineares, feitos pelo método dos mínimos quadrados, são preferíveis à resolução do determinante, visto reflectirem menor erro.

As concentrações dos iões carboxilato da equação (3.16) são elas próprias uma função do pH. Para um sistema ácido-base multi-prótico



onde $c_1 = [H_nA]$, $c_2 = [H_{(n-1)}A^-]$, etc, $c_0 =$ concentração total de ácido, e $(n+1)$ o número total de formas carboxílicas presentes, pode escrever-se

$$c_0 = \sum_{i=1}^{n+1} c_i \tag{3.17}$$

ou seja

$$10^{-pK_{a_i}} = \frac{c_{i+1}}{c_i} [H^+] \quad (3.18)$$

pelo que

$$c_{i+1} = \frac{c_i 10^{-pK_{a_i}}}{[H^+]} = \frac{c_1 10^{-\left(\sum_{j=1}^i pK_{a_j}\right)}}{[H^+]^i} \quad (3.19)$$

e

$$c_0 = c_1 \left(1 + \sum_{i=1}^n \frac{10^{-\left(\sum_{j=1}^i pK_{a_j}\right)}}{[H^+]^i} \right) \quad (3.20)$$

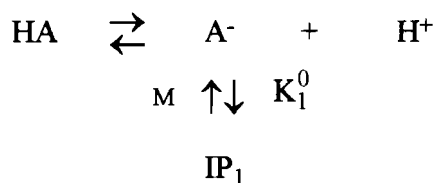
o que leva a

$$\frac{c_i}{c_0} = \frac{10^{\left[(i-n)pH - \sum_{k=2}^i pK_{a(k-1)}\right]}}{10^{(i-n)pH} + \sum_{m=1}^{n-1} 10^{\left[(i+m-n)pH - \sum_{j=i}^m pK_{a_j}\right]}} \quad (3.21)$$

que dá a variação da concentração de cada espécie carboxílica com o pH^[1].

Nos casos que se estudaram, os iões carboxílicos têm carga $n=1, 2, 3$ e 4 ^[1].

Para $n=1$, ou seja, quando um único ião carboxílico existe e um único par iónico é formado

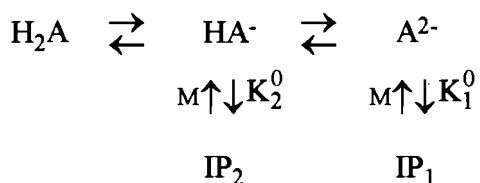


a concentração do par iônico vem dada através de (3.10) e (3.15) por

$$[\text{IP}_1] = \frac{\text{K}_1^0 [\text{M}]_0 [\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_1 + \text{K}_1^0 [\text{A}^-]_0^{\text{pH}}} \quad (3.22)$$

onde $[\text{A}^-]_0^{\text{pH}}$ é a concentração do anião a um dado pH, equação (3.21), e Φ_1 pode ser calculado através de (3.9).

Para $n=2$, dois pares iônicos estão presentes em solução



e as suas concentrações são dadas por

$$[\text{IP}_1] = \frac{\text{K}_1^0 [\text{M}]_0 [\text{A}^{2-}]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_1}}{1 + \text{K}_1^0 \frac{[\text{A}^{2-}]_0^{\text{pH}}}{f_1} + \text{K}_2^0 \frac{[\text{HA}^-]_0^{\text{pH}}}{f_2}} \quad (3.23)$$

$$[\text{IP}_2] = \frac{K_2^0 [\text{M}]_0 [\text{HA}^-]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_2}}{1 + K_1^0 \frac{[\text{A}^{2-}]_0^{\text{pH}}}{f_1} + K_2^0 \frac{[\text{HA}^-]_0^{\text{pH}}}{f_2}} \quad (3.24)$$

onde K_2^0 é a constante de associação termodinâmica para IP_2 , o par iônico formado com o ião com menor carga e f_2 o seu coeficiente de actividade.

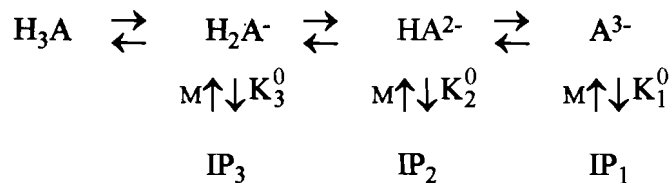
Substituindo (3.23) e (3.24) em (3.9) obtêm-se para os rendimentos quânticos corrigidos das duas espécies

$$\Phi_1 = \frac{\Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_2} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_2} [\text{IP}_2]^{\text{pH}_1} - \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_1} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_1} [\text{IP}_2]^{\text{pH}_2}}{\varepsilon_1 ([\text{IP}_1]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_2]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_1]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_2]^{\text{pH}_2})} \quad (3.25)$$

$$\Phi_2 = \frac{\Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_1} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_1} [\text{IP}_1]^{\text{pH}_2} - \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_2} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_2} [\text{IP}_1]^{\text{pH}_1}}{\varepsilon_2 ([\text{IP}_1]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_2]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_1]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_2]^{\text{pH}_2})} \quad (3.26)$$

com pH_1 e pH_2 dois valores de pH diferentes de duas experiências fotoquímicas.

Quando 3 pares iônicos estão presentes em solução,



as concentrações dos pares iônicos são dadas por

$$[\text{IP}_1] = \frac{K_1^0 [\text{M}]_0 [\text{A}^{3-}]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_1} \left(1 + K_3^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_3} \right)}{\alpha} \quad (3.27)$$

onde

$$\begin{aligned} \alpha = & 1 + K_1^0 \frac{[\text{A}^{3-}]_0^{\text{pH}}}{f_1} + K_2^0 \frac{[\text{HA}^{2-}]_0^{\text{pH}}}{f_2} + 2 K_3^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_3} + \\ & + K_1^0 K_3^0 \frac{[\text{A}^{3-}]_0^{\text{pH}} [\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_1 f_3} + K_2^0 K_3^0 \frac{[\text{HA}^{2-}]_0^{\text{pH}} [\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_2 f_3} + \left(K_3^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_3} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.28)$$

e igualmente

$$[\text{IP}_2] = \frac{K_2^0 [\text{M}]_0 [\text{HA}^{2-}]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_2} \left(1 + K_3^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_3} \right)}{\alpha} \quad (3.29)$$

$$[\text{IP}_3] = \frac{K_3^0 [\text{M}]_0 [\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_3} \left(1 + K_3^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_3} \right)}{\alpha} \quad (3.30)$$

com K_3^0 e f_3 contendo um significado semelhante.

Substituindo em (3.9) os rendimentos quânticos corrigidos vêm como

$$\Phi_1 = \frac{\beta_{23}}{\varepsilon_1 \chi} \quad (3.31)$$

com

$$\begin{aligned} \beta_{ij} = & \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_1} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_1} \left([\text{IP}_i]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_j]^{\text{pH}_3} - [\text{IP}_i]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_j]^{\text{pH}_2} \right) + \\ & + \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_2} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_2} \left([\text{IP}_i]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_i]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_j]^{\text{pH}_3} \right) + \\ & + \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_3} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_3} \left([\text{IP}_i]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_j]^{\text{pH}_2} - [\text{IP}_i]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

$$\begin{aligned} \chi = & [\text{IP}_1]^{\text{pH}_1} \left([\text{IP}_2]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_3]^{\text{pH}_3} - [\text{IP}_2]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_3]^{\text{pH}_2} \right) + \\ & + [\text{IP}_1]^{\text{pH}_2} \left([\text{IP}_2]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_3]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_2]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_3]^{\text{pH}_3} \right) + \\ & + [\text{IP}_1]^{\text{pH}_3} \left([\text{IP}_2]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_3]^{\text{pH}_2} - [\text{IP}_2]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_3]^{\text{pH}_1} \right) \end{aligned} \quad (3.33)$$

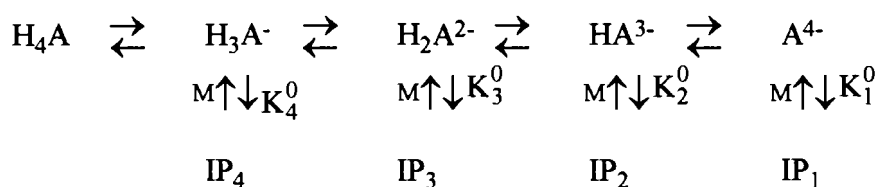
e também

$$\Phi_2 = \frac{-\beta_{13}}{\varepsilon_2 \chi} \quad (3.34)$$

$$\Phi_3 = \frac{\beta_{12}}{\varepsilon_3 \chi} \quad (3.35)$$

com pH_1 , pH_2 e pH_3 três valores de pH diferentes de três experiências fotoquímicas.

Quando 4 pares iônicos estão presentes em solução,



as concentrações dos pares iônicos são dadas por

$$[\text{IP}_1] = \text{K}_1^0 [\text{M}]_0 [\text{A}^{4-}]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_1} \left(1 + \text{K}_4^0 \frac{[\text{H}_3\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right) \frac{\eta}{\sigma} \quad (3.36)$$

onde

$$\eta = 1 + \text{K}_3^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]_0^{\text{pH}}}{f_3} + 2\text{K}_4^0 \frac{[\text{H}_3\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} + \text{K}_3^0 \text{K}_4^0 \frac{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]_0^{\text{pH}} [\text{H}_3\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_3 f_4} + \left(\text{K}_4^0 \frac{[\text{H}_3\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right)^2 \quad (3.37)$$

e

$$\begin{aligned}
 \sigma = & \mu\rho - \text{K}_1^0 \text{K}_2^0 \frac{[\text{A}^{4-}]_0^{\text{pH}} [\text{HA}^{3-}]_0^{\text{pH}}}{f_1 f_2} - \\
 & - 2\text{K}_1^0 \text{K}_2^0 \text{K}_4^0 \frac{[\text{A}^{4-}]_0^{\text{pH}} [\text{HA}^{3-}]_0^{\text{pH}} [\text{H}_3\text{A}^-]_0^{\text{pH}}}{f_1 f_2 f_4} - \text{K}_1^0 \text{K}_2^0 (\text{K}_4^0)^2 \frac{[\text{A}^{4-}]_0^{\text{pH}} [\text{HA}^{3-}]_0^{\text{pH}} ([\text{H}_3\text{A}^-]_0^{\text{pH}})^2}{f_1 f_2 (f_4)^2}
 \end{aligned} \quad (3.38)$$

com

$$\begin{aligned} \mu = & 1 + K_1^0 \frac{[A^{4-}]_0^{\text{pH}}}{f_1} + K_3^0 \frac{[H_2A^{2-}]_0^{\text{pH}}}{f_3} + 2K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} + \\ & + K_1^0 K_4^0 \frac{[A^{4-}]_0^{\text{pH}} [H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_1 f_4} + K_3^0 K_4^0 \frac{[H_2A^{2-}]_0^{\text{pH}} [H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_3 f_4} + \left(K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} \rho = & 1 + K_2^0 \frac{[HA^{3-}]_0^{\text{pH}}}{f_2} + K_3^0 \frac{[H_2A^{2-}]_0^{\text{pH}}}{f_3} + 2K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} + \\ & + K_2^0 K_4^0 \frac{[HA^{3-}]_0^{\text{pH}} [H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_2 f_4} + K_3^0 K_4^0 \frac{[H_2A^{2-}]_0^{\text{pH}} [H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_3 f_4} + \left(K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right)^2 \end{aligned} \quad (3.40)$$

e também

$$[IP_2] = K_2^0 [M]_0 [HA^{3-}]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_2} \left(1 + K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right) \frac{\eta}{\sigma} \quad (3.41)$$

$$[IP_3] = K_3^0 [M]_0 [H_2A^{2-}]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_3} \left(1 + K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right) \frac{\eta}{\sigma} \quad (3.42)$$

$$[IP_4] = K_4^0 [M]_0 [H_3A^-]_0^{\text{pH}} \frac{1}{f_4} \left(1 + K_4^0 \frac{[H_3A^-]_0^{\text{pH}}}{f_4} \right) \frac{\eta}{\sigma} \quad (3.43)$$

com K_4^0 e f_4 contendo um significado semelhante.

Os rendimentos quânticos corrigidos vêm dados por

$$\Phi_1 = \frac{\theta_{4,2} \xi_{2,3,4}^{1,3,4} + \theta_{4,3} \xi_{2,3,4}^{1,2,4} + \theta_{4,4} \xi_{2,3,4}^{1,2,3}}{\varepsilon_1 \left(-\gamma_{4,2} \xi_{2,3,4}^{1,3,4} - \gamma_{4,3} \xi_{2,3,4}^{1,2,4} - \gamma_{4,4} \xi_{2,3,4}^{1,2,3} \right)} \quad (3.44)$$

com

$$\theta_{i,j} = \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_i} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_i} [\text{IP}_i]^{\text{pH}_j} - \Phi_{\text{obs}}^{\text{pH}_j} A_{\text{obs}}^{\text{pH}_j} [\text{IP}_i]^{\text{pH}_i} \quad (3.45)$$

$$\gamma_{i,j} = [\text{IP}_1]^{\text{pH}_j} [\text{IP}_i]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_1]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_i]^{\text{pH}_j} \quad (3.46)$$

$$\begin{aligned} \xi_{i,j,k}^{1,3,4} = & [\text{IP}_i]^{\text{pH}_1} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_4} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_4} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_3} \right) + \\ & + [\text{IP}_i]^{\text{pH}_3} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_4} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_4} \right) + \\ & + [\text{IP}_i]^{\text{pH}_4} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_3} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_1} \right) \end{aligned} \quad (3.47)$$

$$\begin{aligned} \xi_{i,j,k}^{1,2,4} = & [\text{IP}_i]^{\text{pH}_1} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_4} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_2} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_4} \right) + \\ & + [\text{IP}_i]^{\text{pH}_2} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_4} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_4} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_1} \right) + \\ & + [\text{IP}_i]^{\text{pH}_4} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_2} \right) \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$\begin{aligned}
\xi_{i,j,k}^{1,2,3} = & [\text{IP}_i]^{\text{pH}_1} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_3} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_2} \right) + \\
& + [\text{IP}_i]^{\text{pH}_2} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_3} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_1} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_3} \right) + \\
& + [\text{IP}_i]^{\text{pH}_3} \left([\text{IP}_j]^{\text{pH}_1} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_2} - [\text{IP}_j]^{\text{pH}_2} [\text{IP}_k]^{\text{pH}_1} \right)
\end{aligned} \tag{3.49}$$

e ainda

$$\Phi_2 = \frac{\theta_{1,2} \xi_{1,3,4}^{1,3,4} + \theta_{1,3} \xi_{1,3,4}^{1,2,4} + \theta_{1,4} \xi_{1,3,4}^{1,2,3}}{\varepsilon_2 (\gamma_{2,2} \xi_{1,3,4}^{1,3,4} + \gamma_{2,3} \xi_{1,3,4}^{1,2,4} + \gamma_{2,4} \xi_{1,3,4}^{1,2,3})} \tag{3.50}$$

$$\Phi_3 = \frac{\theta_{1,2} \xi_{1,2,4}^{1,3,4} + \theta_{1,3} \xi_{1,2,4}^{1,2,4} + \theta_{1,4} \xi_{1,2,4}^{1,2,3}}{\varepsilon_3 (\gamma_{3,2} \xi_{1,2,4}^{1,3,4} + \gamma_{3,3} \xi_{1,2,4}^{1,2,4} + \gamma_{3,4} \xi_{1,2,4}^{1,2,3})} \tag{3.51}$$

$$\Phi_4 = \frac{\theta_{1,2} \xi_{1,2,3}^{1,3,4} + \theta_{1,3} \xi_{1,2,3}^{1,2,4} + \theta_{1,4} \xi_{1,2,3}^{1,2,3}}{\varepsilon_4 (\gamma_{4,2} \xi_{1,2,3}^{1,3,4} + \gamma_{4,3} \xi_{1,2,3}^{1,2,4} + \gamma_{4,4} \xi_{1,2,3}^{1,2,3})} \tag{3.52}$$

Estes são os valores corrigidos dos rendimentos quânticos para a reacção redox fotoquímica, independentes da fracção de luz absorvida e da concentração de cada par iónico reactivo e foram calculados por ajuste das equações supra mencionadas^[1].

3.2. Cálculo das constantes características do par iónico por Ressonância Magnética Nuclear de ⁵⁹Co.

A banda de Ressonância Magnética Nuclear do ⁵⁹Co observada para os complexos octaédricos de Co(III) sofre grandes desvios químicos que chegam a atingir os

19000 ppm, consoante o ligando em questão, quando comparada com a banda para o ião livre. Este núcleo é o único a possuir desvios químicos desta ordem de grandeza que são devidos ao seu elevado momento eléctrico do quadrupolo ($Q=4.04 \times 10^{-25} \text{ cm}^2 = 0.404 \text{ barn}$)^[8]. Por outro lado, as fortes interacções do quadrupolo com os gradientes de campo eléctrico, associadas a um elevado número quântico de spin ($I=7/2$), resultam numa relaxação spin-rede muito eficiente e daí uma largura de banda considerável, que traz dificuldades na medição dos desvios químicos. No entanto, para um complexo de geometria octaédrica pura (grupo de simetria O_h), o gradiente de campo eléctrico é nulo^[8] e a largura da banda de ressonância do ^{59}Co é zero, aumentando tanto mais quanto mais a estrutura se afastar do octaedro puro. Como os complexos de Co(III) de spin baixo possuem geometria octaédrica, as larguras de banda são aceitáveis e a técnica mostra-se muito sensível no estudo do ambiente que rodeia o ião Co^{3+} , quer na ligação dos iões a moléculas biológicas^{[9],[10]}, quer na associação ião-ligando^[11], formação de pares iónicos^{[12]-[16]}, solvatação de iões^{[17]-[19]}, movimentos rotacionais das moléculas^[20] ou outro qualquer mecanismo que altere a distribuição electrónica em torno do ião cobalto.

Enquanto que a substituição dos ligandos de um complexo de Co^{3+} implicam desvios químicos da ordem dos milhares de ppm, relacionados com a diferença de energia entre os orbitais e_g e t_{2g} do complexo octaédrico, Δ_0 , a associação destes iões complexos com outros iões não vai alterar muito a distribuição electrónica em torno do núcleo de cobalto e por isso à formação de pares iónicos estará associado um pequeno valor de desvio químico. No entanto, como é possível detectar até desvios resultantes da substituição isotópica dos ligandos ou mesmo do solvente, da ordem de 1-3 ppm^[8], a associação iónica poderá ser igualmente estudada por esta técnica.

Os desvios químicos resultantes da adição de um sal a uma solução de um complexo de Co^{3+} , foram sempre relacionados com a formação de uma associação iónica. Sempre que existam iões Co^{3+} em dois ambientes electrónicos diferentes, ou seja, como ião complexo livre e como par iónico, são esperadas duas bandas de ressonância, se a permuta entre os dois ambientes electrónicos for lenta, comparativamente ao método de detecção. Essa permuta, que no fundo é uma medida do tempo de vida do par iónico, normalmente é rápida

(tempo de vida curto), o que leva a que não se observem duas bandas de ressonâncias mas sim uma única, média das características de cada um dos ambientes electrónicos.

Seja então na região de permuta rápida, δ_c o desvio químico entre o ião Co^{3+} e a primeira esfera de coordenação do complexo, e δ_s o desvio químico entre o ião Co^{3+} e o par iónico. Para o sistema já referido na figura 3.1., em que o complexo de Co(III) , M , se associa a um ião A^{n-} contendo multi-equilíbrios ácido-base para formar pares iónicos IP_i , e em que $[A]_0 \gg [M]_0$, o desvio químico observado, δ_{obs} , é dado por

$$\begin{aligned} \delta_{\text{obs}} &= \frac{([M]_0 - [IP_1] - [IP_2] - \dots)}{[M]_0} \delta_c + \frac{[IP_1]}{[M]_0} \delta_{s_1} + \frac{[IP_2]}{[M]_0} \delta_{s_2} + \dots = \\ &= \delta_c - \frac{[IP_1]}{[M]_0} (\delta_c - \delta_{s_1}) - \frac{[IP_2]}{[M]_0} (\delta_c - \delta_{s_2}) - \dots = \\ &= \delta_c - \sum_i \left(\frac{[IP_i]}{[M]_0} (\delta_c - \delta_{s_i}) \right) \end{aligned} \quad (3.53)$$

expressão equivalente à expressão (3.1), devido ao facto da propriedade medida ser também aditiva. Assim, se $\Delta\omega = \delta_{\text{obs}} - \delta_c$ e $\Delta\omega_i = \delta_{s_i} - \delta_c$, que são, respectivamente, o desvio químico observado em relação ao complexo não associado e o desvio químico entre a 1ª esfera de coordenação (complexo) e a 2ª esfera de coordenação (par iónico) para cada associação iónica, pode escrever-se

$$\Delta\omega = \sum_i \left(\frac{[IP_i]}{[M]_0} \Delta\omega_i \right) \quad (3.54)$$

ou seja, o desvio químico observado é uma média pesada em relação às concentrações das contribuições de cada par iónico.

Para uma associação 1:1 e para um único par iónico, K_1 é definido por (3.10) e a equação do tipo de Benesi-Hildebrand adaptada para força iónica variável vem como

$$\frac{[A]_0}{\Delta\omega} \frac{1}{f_1} = \frac{1}{\Delta\omega_1 K_1^0} + \frac{1}{\Delta\omega_1} \frac{[A]_0}{f_1} \quad (3.55)$$

em tudo idêntica à expressão (3.16), onde os coeficientes de extinção são substituídos pelos desvios químicos^[21].

3.3. Cálculo dos erros das constantes características

Com o ajuste das equações (3.16) e (3.55) pelo método dos mínimos quadrados, obtiveram-se as constantes da recta e os seus erros associados. Como o declive e a ordenada na origem de uma recta obtida por este método de cálculo estão relacionados, também estarão os seus erros. Ora se se representar num eixo o declive estimado \underline{m} com o seu erro δm e noutro eixo a ordenada na origem estimada \underline{b} e o erro δb , ao ponto (m, b) estaria associado um rectângulo de confiança de lados $2\delta m$ e $2\delta b$, se os erros fossem independentes. Na realidade, pela interdependência dos dois parâmetros^[22], esta área de confiança é reduzida para uma elipse centrada em (m, b) e inclusa no rectângulo^[23]- Apêndice 6.

Os erros das constantes características dos pares iónicos foram calculados e majorados a partir das elipses de confiança das constantes da recta. Assim, os erros apresentados são pois majorantes dos erros possíveis, ou seja, os limites das áreas de confiança.

3.4.Referências

- [1] - J. Sotomayor, *J.Photochem.Photobiol., A.Chem.*, **83**(1994)97
- [2] - H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J.Am.Chem.Soc.*, **71**(1949)2703
- [3] - P. R. Hammond, *J.Chem.Soc.*,(1964)479
- [4] - R. Foster, D. L. Hammick, A. A. Wardley, *J.Chem.Soc.*,(1953)3817
- [5] - R. L. Scott, *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas*, **75**(1956)787
- [6] - G. Scatchard, *Ann.N.Y.Acad.Sci.*, **51**(1949)660
- [7] - C. P. Nash, *J.Phys.Chem.*, **64**(1960)950
- [8] - P. Laszlo, "*NMR of Newly Accessible Nuclei*", Academic Press, 1983
- [9] - A. C. Plaush, R. R. Sharp, *J.Am.Chem.Soc.*, **98**(1976)7973
- [10] - J. A. Happe, R. L. Ward, *J.Phys.Chem.*, **83**(1979)3457
- [11] - T. Sugawara, M. Yudasaka, Y. Yokoyama, T. Fujiyama, H. Iwamura,
J.Phys.Chem., **86**(1982)2705
- [12] - H. A. Berman, T. R. Stengle, *J.Phys.Chem.*, **79**(1975)1001
- [13] - M. S. Greenberg, A. I. Popov, *J.Sol.Chem.*, **5**(1976)653
- [14] - H. Fabre, N. Kamenka, A. Khan, G. Lindblom, B. Lindman, G. T. Tiddy,
J.Phys.Chem., **84**(1980)3428
- [15] - A. G. Miller, J. A. Franz, J. W. Macklin, *J.Phys.Chem.*, **89**(1985)1190
- [16] - G. Remaud, G. J.Martin, M. L.Martin, *J.Phys.Chem.*, **89**(1985)2082
- [17] - M. Holz, H. Weingartner, H. G. Hertz, *J.Chem.Soc.,Far. Trans.I*, **73**(1977)71
- [18] - H. Weingartner, C. Muller, H. G. Hertz, *J.Chem.Soc.,Far. Trans.I*, **75**(1979)2712
- [19] - M. Yudasaka, T. Sugawara, H. Iwamura, T. Fujiyama,
Bull.Chem.Soc.Japan, **55**(1982)311
- [20] - W. Storek, *Chem.Phys.Lett.*, **98**(1983)267
- [21] - J. Sotomayor, H. Santos, F. Pina, *Can.J.Chem.*, **69**(1991)567
- [22] - P. D. Lark, *Anal.Chem.*, **26**(1954)1712
- [23] - J. Mandel, F. J. Linnig, *Anal.Chem.*, **29**(1957)743

4. RESULTADOS

4.1. Obtenção das constantes características dos pares iónicos por espectrofotometria

Nos estudos da formação de pares iónicos, quer por espectrofotometria quer por RMN ^{59}Co , optou-se por se utilizar, sempre que possível, os aniões dos ácidos carboxílicos como sais de potássio. Esta opção prende-se com a diferença da solubilidade dos sais de potássio e, por exemplo, os de sódio ou os de amónio, quer nos carboxilatos formados quer nos percloratos, cujo aparecimento está ligado com a adição do ácido perclórico no ajuste do pH das soluções. De facto, as solubilidades dos percloratos de sódio e de amónio são, à temperatura ambiente, de 201 e 21.7 g/100 g de água^[1], respectivamente, enquanto que para o de potássio é de 1.7 g/100 g de água. De modo idêntico, para os carboxilatos, por exemplo, o oxalato e o hidrogenoxalato, tem-se para os sais de sódio solubilidades de 3.4 e 1.7 g/100 g de água, e para os de amónio 5.1 e 4.0 g/100 g de água, respectivamente, enquanto que para os de potássio vêm 36 e 2.5 g/100 g de água^[1]. Assim, a escolha recaiu nos sais de potássio, com a excepção das soluções de pH mais ácido, onde os sais de amónio são por vezes preferíveis, quando se atinge primeiro o produto de solubilidade do sal de potássio. Esta escolha só vai influenciar as solubilidades dos sais e não se observou qualquer efeito no valor das constantes características dadas pelos dois métodos.

Com a adição de certos iões a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, o espectro electrónico representado na figura 2.1. é alterado: a absorvância aumenta na região do UV próximo, o que é relacionado com o aparecimento de uma banda de transferência de carga entre os orbitais totalmente preenchidos do ião e os vazios do complexo metálico - *banda de transferência de carga do par iónico (IPCT)*. Por outro lado, a adição de outros iões, como por exemplo o perclorato, não produz qualquer alteração espectral, mesmo para concentrações do ião até cerca de 1 M. Estes iões são chamados *inocentes*, em relação ao método de detecção utilizado. Na figura 4.1. encontra-se representada a variação espectral típica

produzida pela adição de um íon *não inocente* a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, assim como o espectro diferencial, ou seja, a diferença entre os espectros de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ na presença e na ausência do íon.

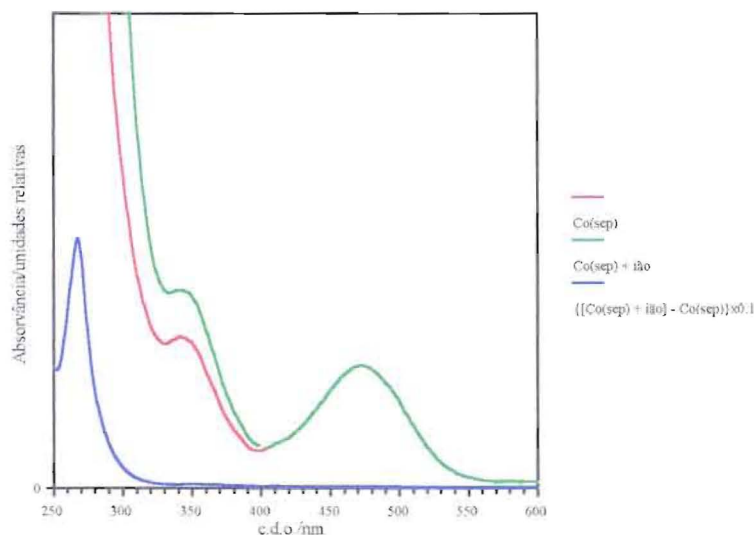


Figura 4.1. Variação espectral típica com a adição de um íon *não inocente* a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$. Os íões estudados não absorvem nesta gama de energias.

O estudo da associação iônica entre $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e íões contendo grupo(s) carboxílico(s) foi estendido, em solução aquosa, aos seguintes grupos de íões:

i) íões dos ácidos dicarboxílicos de cadeia linear do tipo $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (com $n=0, 1, 2$ e 3 , ou seja, os ácidos oxálico, malônico, succínico e glutárico, respectivamente)

ii) íões dos ácidos dicarboxílicos de cadeia linear de fórmula genérica $\text{HOOC}-(\text{HC}-\text{X})(\text{HC}-\text{Y})-\text{COOH}$ (como sejam os ácidos succínico $\text{X}=\text{Y}=\text{H}$, málico $\text{X}=\text{H}$ e $\text{Y}=\text{OH}$ e tartárico $\text{X}=\text{Y}=\text{OH}$)

iii) íões dos ácidos carboxílicos do tipo $\text{HO}-\text{CH}_{(2-n)}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_n$ (com $n=0, 1$ e 2 , ou sejam, os ácidos glicólico, málico e cítrico, respectivamente)

iv) iões de ácidos monocarboxílicos de pequena dimensão X-COOH (com X=H, CH₃ e CH₃CH(OH), ou seja, os ácidos fórmico, acético e láctico)

v) iões de ácidos carboxílicos de grande dimensão e carga elevada, como sejam os iões do EDTA

vi) comparação dos iões dos ácidos maleico e fumárico com os do ácido succínico, cujas estruturas diferem de uma ligação dupla carbono-carbono.

Em todos os sistemas contendo Co(sep)³⁺ e um ião *não inocente* detectaram-se bandas IPCT como a representada na figura 4.1.. A figura 4.2. exemplifica o caso do oxalato, mostrando a variação espectral com a adição do sal, **A**), e o espectros diferenciais, **B**), exibindo as bandas IPCT centradas a 268 nm, para diferentes concentrações de oxalato. No caso dos iões do EDTA, observa-se ainda um ombro a 326 nm, devido à absorção destes iões livres. Todos os outros sais utilizados não absorvem até cerca de 240 nm. Para os iões do EDTA a análise espectral foi feita após se ter corrigido os espectros, descontando a absorção dos iões livres.

Os espectros diferenciais **B**) da figura 4.2., assim como para todos os outros iões, foram sempre traçados de modo a que as absorvâncias das soluções de Co(sep)³⁺ com e sem o sal não ultrapassassem o valor 2.5; acima deste valor o detector vai comparar duas intensidades de luz muito pequenas, o que pode levar a erros de tratamento de sinal e ao aparecimento de picos que não implicam na realidade máximos de absorção. Os máximos das bandas IPCT situam-se todos a comprimentos de onda de cerca de 270 nm (num intervalo de ± 5 nm), o que indica que estas bandas são de natureza equivalente, devido aos orbitais utilizados na associação serem os mesmos para todos os iões e daí que a energia da transição seja uma única. Para que isso aconteça, a associação deverá ser feita pelos átomos de oxigénio, os únicos comuns a todos os iões e com orbitais totalmente preenchidos.

A variação espectral observada para o Co(sep)³⁺ pela adição de um sal é devida à associação iónica de duas espécies e não à concomitante variação da força iónica do meio, como se prova com a adição de iões *inocentes*. Por outro lado, há que garantir que a adição de um sal que entra em equilíbrios ácido-base, não vai alterar o pH do meio, ao ponto de poder

provocar a desprotonação do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$: a pH elevado os azotos da 1ª esfera de coordenação do cobalto podem perder um próton e observa-se um desvio para o vermelho quer das bandas

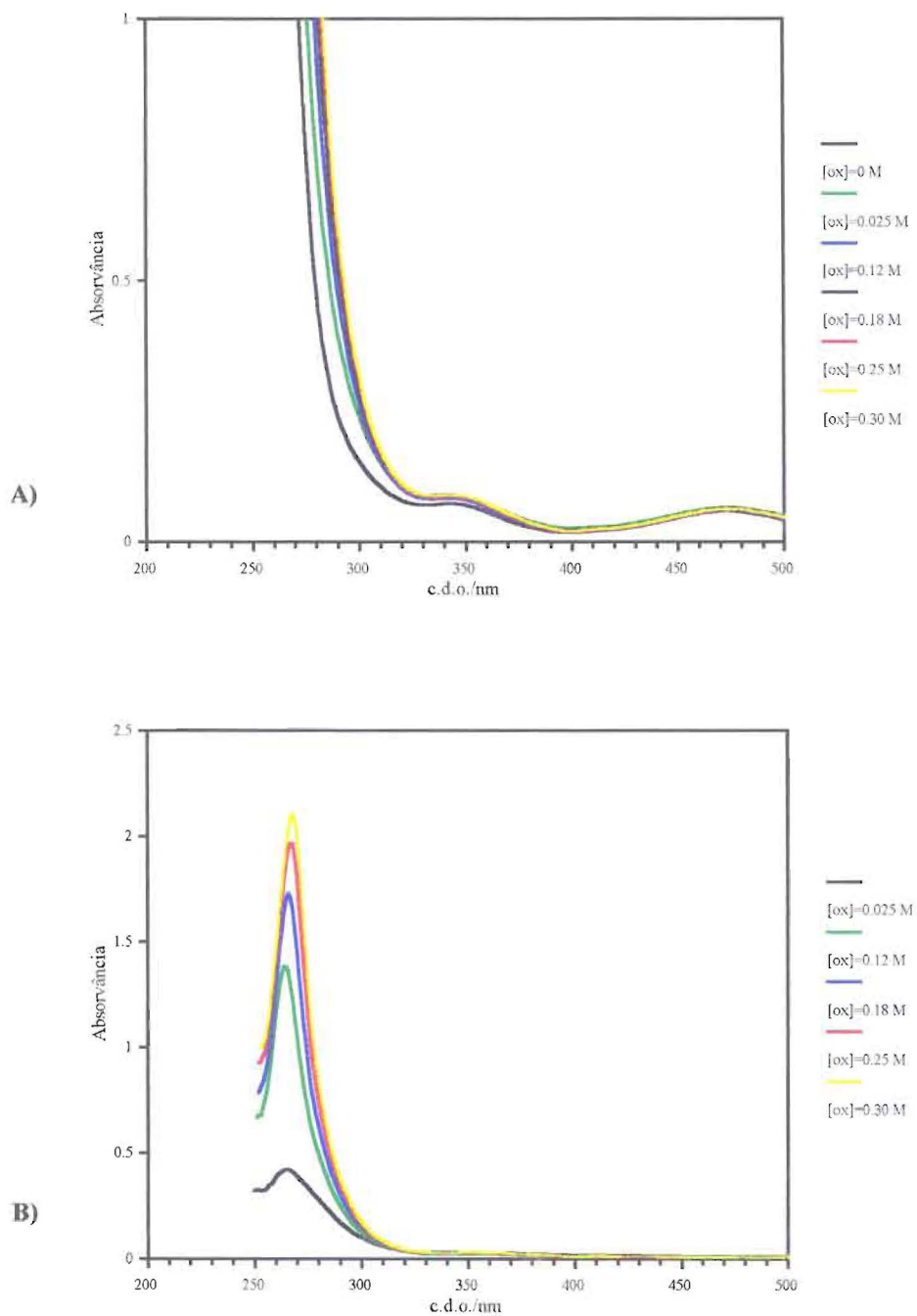


Figura 4.2. A) Variação espectral de uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-4} M, com a adição de oxalato.

B) Espectros diferenciais entre uma solução contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e oxalato e uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$.

d-d quer da banda de transferência de carga do complexo, como mostra a figura 4.3.. Por esse

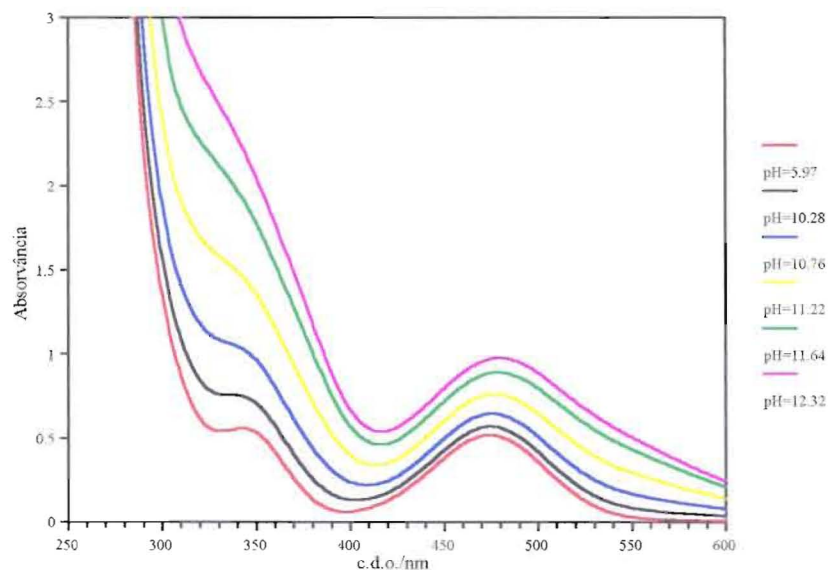


Figura 4.3. Variação espectral das soluções de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M com o pH.

motivo, procedeu-se ao estudo da variação espectral de soluções de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ com o pH, de modo a definir o seu pK_a e a gama de pH acessível a este complexo na forma protonada. Foram preparadas soluções com concentração de 5×10^{-3} M, a pH natural (pH=5.97) e a pH básico (pH=13.77). Considerou-se que a este pH básico todo o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ se encontra na forma desprotonada. Amostras com a mesma concentração foram levadas a pH=10.28, 10.76, 11.22, 11.64 e 12.32 e termostatizadas a $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$. A absorvância foi lida a 5 comprimentos de onda entre 500 nm e 300 nm para cada pH e os valores obtidos tratados por um sistema de equações, considerando a aditividade das absorvâncias. Através dos valores das concentrações das espécies protonada e desprotonada para cada pH foi obtido o valor de $\text{pK}_a = 11.0 \pm 0.5$. Assim, poder-se-à efectuar experiências até pH=9 e garantir que muito perto da totalidade do complexo de cobalto está na forma protonada. Na prática, a gama de pH acessível é alargada até cerca de 10.5 em alguns casos, devido à presença de pares iónicos em solução, como será discutido no próximo capítulo.

Os pK_a 's dos ácidos carboxílicos atrás citados estão referenciados^{[1],[2]} na tabela 4.1.. Todos os iões destes ácidos existem em gamas de pH acessíveis ao $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ na forma protonada.

Ácido	Fórmula ou designação	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	pK_{a_4}
Fórmico	H-COOH	3.75	-	-	-
Acético	CH ₃ COOH	4.75	-	-	-
Láctico	CH ₃ CH(OH)COOH	3.85	-	-	-
Glicólico	CH ₂ (OH)COOH	3.80	-	-	-
Oxálico	HOOC-COOH	1.25	4.29	-	-
Malónico	HOOC-CH ₂ -COOH	2.85	5.66	-	-
Succínico	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	4.21	5.64	-	-
Glutárico	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	4.34	5.41	-	-
Málico	HOOC-CH ₂ -CH(OH)COOH	3.40	5.11	-	-
Tartárico	HOOC[(CH(OH)) ₂ COOH	3.04	4.37	-	-
Maleico	HOOCCH=CHCOOH cis	1.92	6.22	-	-
Fumárico	HOOCCH=CHCOOH trans	3.02	4.39	-	-
Cítrico	CIT	3.13	4.76	6.39	-
Etilenodiamina tetraacético	EDTA	2.00	2.68	6.16	10.26

Tabela 4.1. Valores de pK_a 's dos ácidos utilizados a 25°C^{[1],[2]}.

A variação espectral produzida pela adição de um sal foi medida a 5 comprimentos de onda diferentes, um dos quais 313 nm, todos eles situados na banda IPCT e as constantes características do par iónico calculadas por meio da equação 3.16, ajustada por métodos de mínimos quadrados. Os ajustes foram sempre feitos para 12 pontos experimentais, tal como foi referido no capítulo 2, encontrando-se como exemplo na figura 4.4. o caso do acetato para dois comprimentos de onda diferentes.

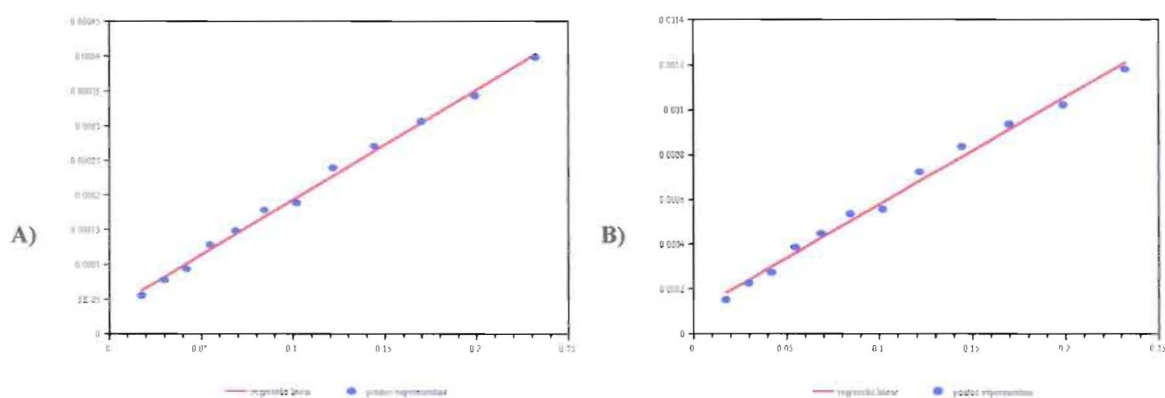


Figura 4.4. Variação da absorvância com a concentração de anião segundo a equação (3.16) a **A)** 280 nm e **B)** 290 nm para uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M, com a adição do ião acetato.

Devido à interdependência dos dois parâmetros calculados pelo método dos mínimos quadrados, os erros associados foram relacionados pelas elipses de confiança, cuja figura 4.5. representa, como exemplo, para o caso do acetato para 280 e 290 nm.

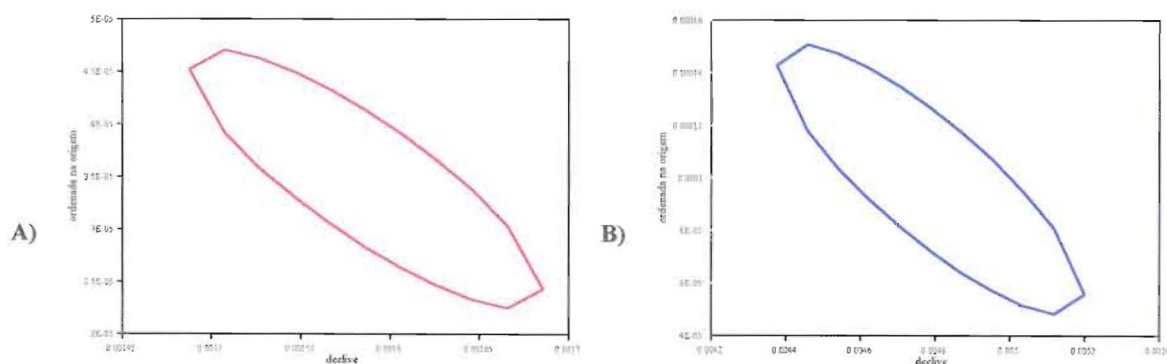


Figura 4.5. Elipses de confiança para os parâmetros da regressão linear da equação (3.16) para **A)** 280 nm e **B)** 290 nm para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ + ião acetato.

Das elipses de confiança das constantes da recta obtêm-se as áreas de confiança para as constantes características, como exemplificado na figura 4.6., para o caso anterior.

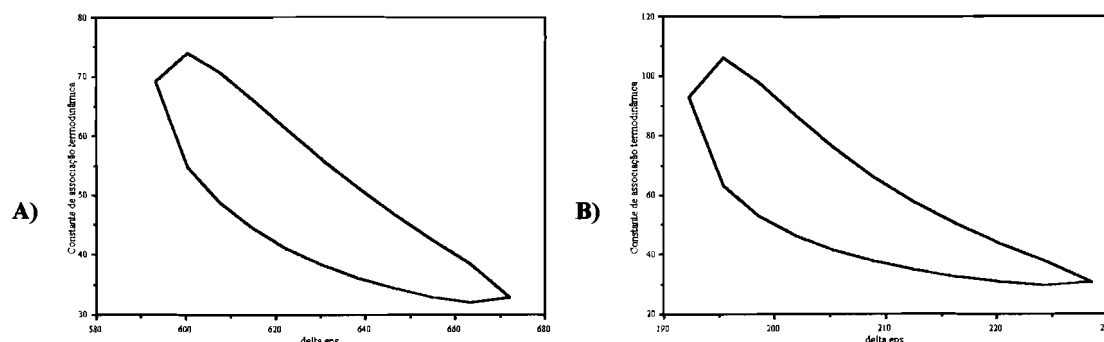


Figura 4.6. Áreas de confiança para as constantes características do par iónico entre $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e o ião acetato em solução aquosa a 25°C para **A)** 280 nm e **B)** 290 nm.

O coeficiente de extinção molar obtido para 313 nm será utilizado nas expressões do cálculo dos rendimentos quânticos corrigidos para luz de irradiação com essa energia. Será pois esse o único valor referido para esta constante característica. A este comprimento de onda o coeficiente de extinção molar para o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ não associado é de $\epsilon_M^{313} = 155 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [3].

As constantes características obtidas para pares iónicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ em solução aquosa a 25°C são dadas na tabela 4.2.. Para estes cálculos o parâmetro de Davis a presente na equação (3.14) foi tido como 4.4 Å para o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ [4], 3.5 Å para os iões Form^- e H_2CIT^- , 4.5 Å para os iões Ox^{2-} , HOx^- , Acet^- e HCIT^{2-} , 6.0 Å para os iões Glu^{2-} e HGlu^- e 5.0 Å para os restantes iões[5]. Por comparação com casos semelhantes[6], foi utilizado o valor de $a=6.0$ Å para todos os pares iónicos.

Devido à baixa solubilidade dos iões do ácido fumárico não foi possível calcular as respectivas constantes características, assim como não se efectuou qualquer estudo fotoquímico posterior. Já o ácido maleico, embora com uma solubilidade mais elevada, apresenta uma absorção na zona de trabalho devido à dupla ligação, o que dificulta o cálculo das constantes características.

IÃO	Fórmula ou designação	K_i^0 (25°C)	ϵ_i^{313} (M ⁻¹ cm ⁻¹)
Form ⁻	H-COO ⁻	29±10	187±5
Acet ⁻	CH ₃ COO ⁻	48±33	270±5
Lact ⁻	CH ₃ CH(OH)COO ⁻	33±10	300±8
Gli ⁻	CH ₂ (OH)COO ⁻	33±11	190±10
Ox ²⁻	⁻ OOC-COO ⁻	156±46	313±2
HOx ⁻	HOOC-COO ⁻	7±6	238±35
Malon ²⁻	⁻ OOC-CH ₂ -COO ⁻	637±400	189±5
HMalon ⁻	HOOC-CH ₂ -COO ⁻	85±50	179±5
Suc ²⁻	⁻ OOC-(CH ₂) ₂ -COO ⁻	439±200	223±5
HSuc ⁻	HOOC-(CH ₂) ₂ -COO ⁻	74±38	244±5
Glu ²⁻	⁻ OOC-(CH ₂) ₃ -COO ⁻	421±250	190±10
HGlu ⁻	HOOC-(CH ₂) ₃ -COO ⁻	80±39	190±10
Mali ²⁻	⁻ OOC-CH ₂ -CH(OH)COO ⁻	152±75	252±7
HMali ⁻	HOOC-CH ₂ -CH(OH)COO ⁻	30±12	290±7
Tart ²⁻	⁻ OOC[(CH(OH)) ₂ COO ⁻	720±430	176±1
HTart ⁻	HOOC[(CH(OH)) ₂ COO ⁻	211±100	170±30
H ₂ Tart	HOOC[(CH(OH)) ₂ COOH	3±1	156±46
Malei ²⁻	⁻ OOCCH=CHCOO ⁻ cis	61±12	≈400
HMalei ⁻	HOOCCH=CHCOO ⁻ cis	≈60	≈400
CIT ³⁻	CIT ³⁻	7700±7200	170±5
HCIT ²⁻	HCIT ²⁻	705±200	172±1
H ₂ CIT ⁻	H ₂ CIT ⁻	94±49	186±5
H ₃ CIT	H ₃ CIT	11±5	180±10
EDTA ⁴⁻	EDTA ⁴⁻	44000±16000	262±3
HEDTA ³⁻	HEDTA ³⁻	500±200	209±3
H ₂ EDTA ²⁻	H ₂ EDTA ²⁻	100±40	<170
H ₃ EDTA ⁻	H ₃ EDTA ⁻	50 (estimado)	<170
TEOA	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	8±2	314±3

Tabela 4.2. Valores obtidos para as constantes características dos pares iônicos contendo Co(sep)³⁺ pelo método espectrofotométrico em solução aquosa a 25°C.

Além dos iões já referidos, foram também estudadas as associações com alguns ácidos na forma não ionizada, observando-se constantes de associação termodinâmicas diferentes de zero, como para o caso do ácido tartárico e do ácido cítrico. Como a associação com moléculas neutras era mensurável, estudou-se igualmente esta interacção com um forte doador de electrões como o TEOA (trietanolamina), de modo a usá-lo como redutor nos ciclos fotoquímicos de conversão de energia.

As soluções contendo os pares iónicos são termicamente estáveis à temperatura ambiente por várias dezenas de horas.

4.2. Obtenção das constantes características dos pares iónicos por RMN ^{59}Co .

Embora alguns iões não produzam alterações no espectro electrónico do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, e daí a definição de *iões inocentes*, isso não implica que não se formem associações do tipo par iónico com este complexo. Foi o observado espectrofotometricamente para o caso já referido do perclorato, dos carbonatos, dos fosfatos, etc.. Por outro lado, desde a década de setenta^[7] que a associação de fosfatos a complexos de cobalto é estudada por RMN ^{59}Co e RMN ^{31}P , o que implica que uma interacção detectada por um método experimental não é forçosamente detectada por outro.

Portanto, se se optar pelo cálculo das constantes características de um par iónico mantendo a força iónica do meio constante, o que traduz um maior rigor matemático no tratamento da variação espectral, devido a não se usar as equações empíricas de cálculo dos coeficientes de actividade, é necessário a adição de um *ião inocente*, que irá competir na associação com o complexo. Por esta razão, calcularam-se constantes de formação através dos desvios químicos da banda de ressonância do ^{59}Co produzidos pela adição de alguns iões entre os quais o perclorato, de modo a obter a confirmação da competição deste ião pelo complexo metálico em relação a outros iões não inocentes.

Os iões adicionados foram o fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, perclorato e oxalato, todos como sais de potássio, à excepção do perclorato por razões de solubilidade,

onde se usou o sal de sódio. A variação espectral de RMN ^{59}Co observada no caso da adição do ião fluoreto encontra-se representada na figura 4.7..

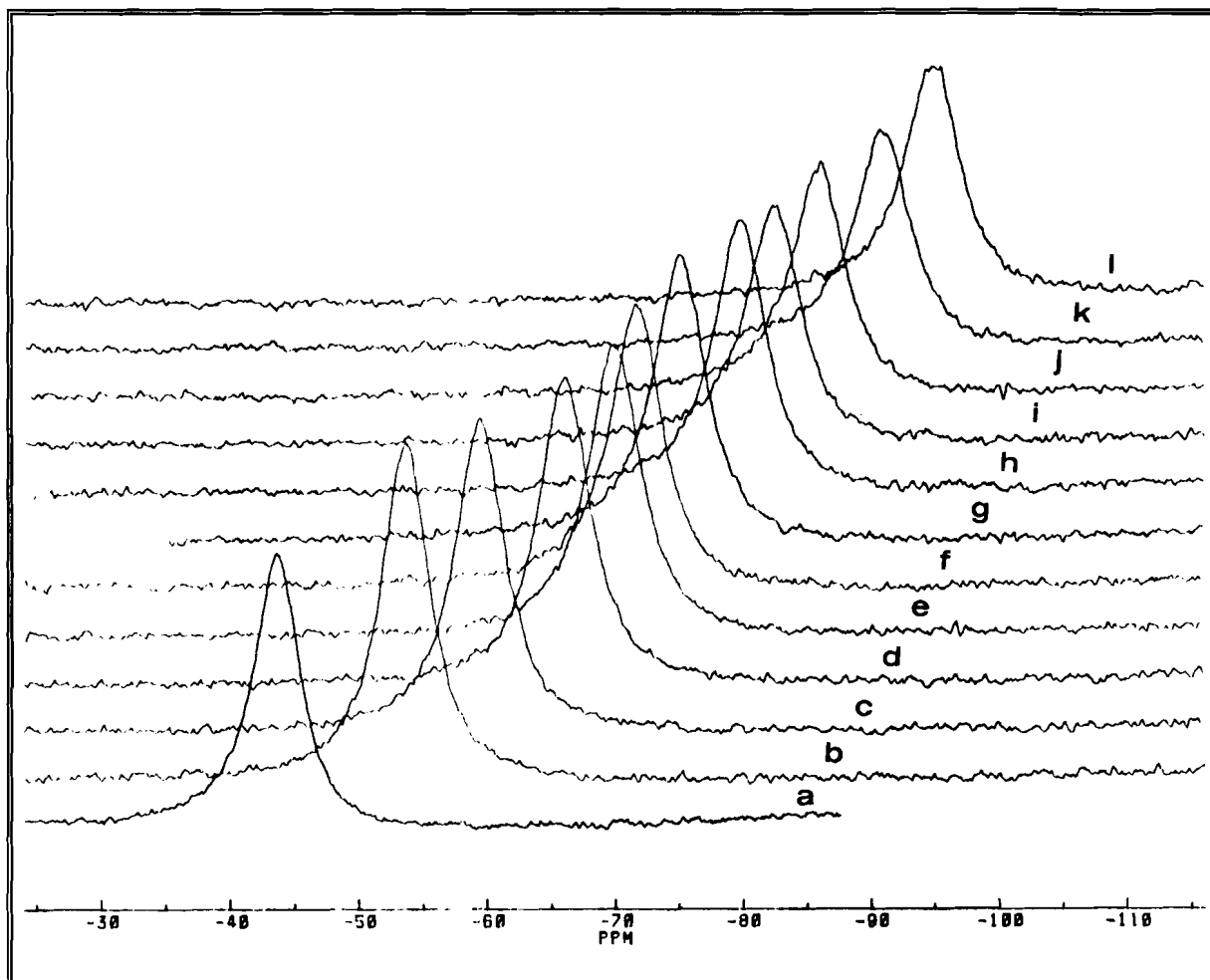


Figura 4.7. Variação espectral da banda de RMN ^{59}Co a 298 K com a adição de fluoreto de potássio a) 0.05 M, b) 0.075 M, c) 0.1 M, d) 0.12 M, e) 0.14 M, f) 0.15 M, g) 0.17 M, h) 0.20 M, i) 0.22 M, j) 0.25 M, k) 0.30 M e l) 0.35 M a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M

De modo a testar o efeito do contra-ião Na^+ , presente no sal de perclorato, em relação ao ião K^+ , mediram-se os desvios químicos para o caso do fluoreto de sódio e verificou-se que estes eram iguais aos já obtidos, pelo que não dependem do contra-ião usado.

As variações espectrais para os casos do perclorato e do iodeto, com desvios químicos para campo baixo, ao contrário da maioria dos iões estudados, encontram-se representadas nas figuras 4.8. e 4.9..

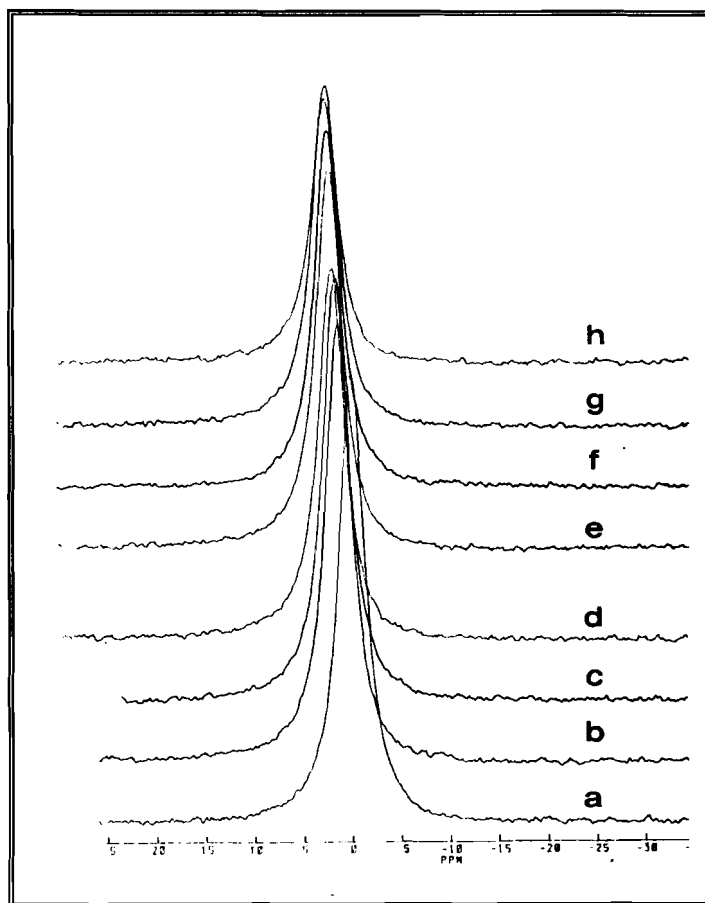


Figura 4.8. Variação espectral da banda de RMN ^{59}Co a 298 K com a adição de perclorato de sódio **a)** 0 M, **b)** 0.05 M, **c)** 0.075 M, **d)** 0.14 M, **e)** 0.20 M, **f)** 0.25 M, **g)** 0.30 M e **h)** 0.35 M a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M

Os desvios químicos observados para todos os iões estão representados na figura 4.10.[8].

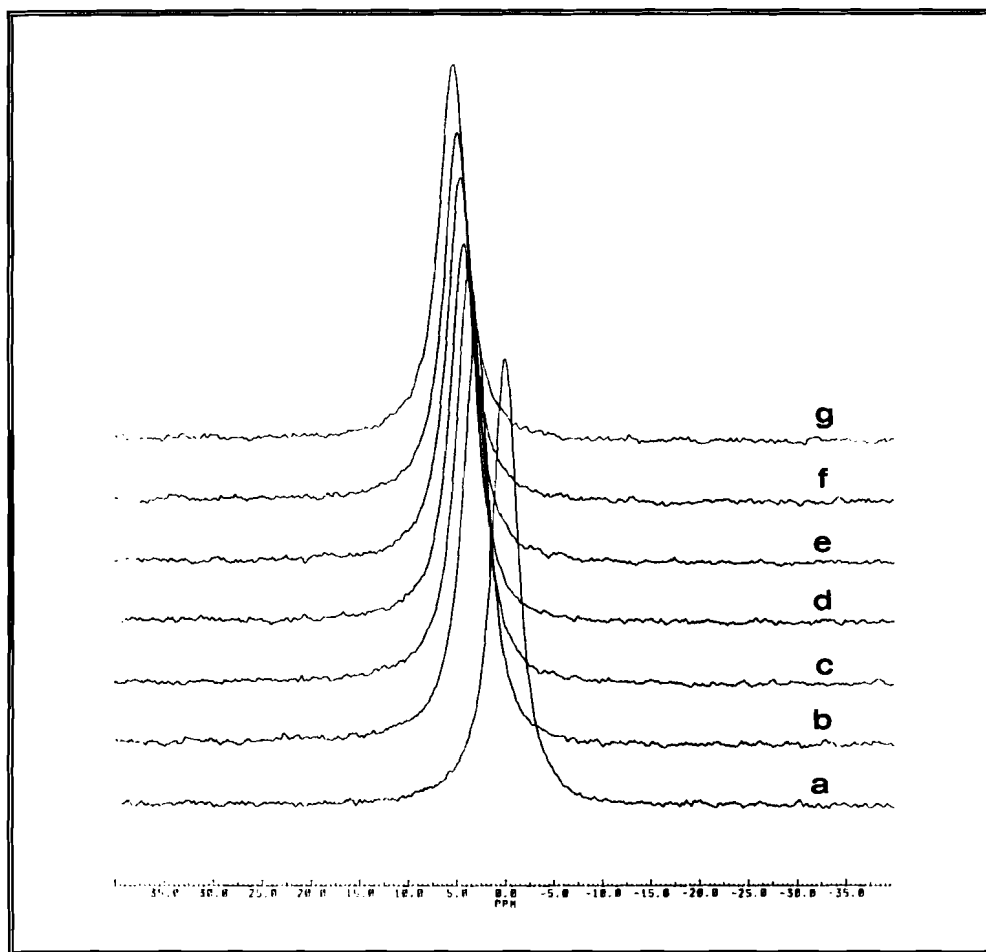


Figura 4.9. Variação espectral da banda de RMN ^{59}Co a 298 K com a adição de iodeto de potássio **a)**0 M, **b)**0.05 M, **c)**0.075 M, **d)**0.10 M, **e)**0.12 M, **f)**0.14 M e **g)**0.17 M a uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M

Como no método espectrofotométrico, ajustou-se a equação (3.55) do tipo Benesi-Hildebrand aos resultados experimentais, definiu-se as elipses de confiança para os parâmetros da recta e as áreas de confiança para as constantes características. Estas últimas estão apresentadas na tabela 4.3.

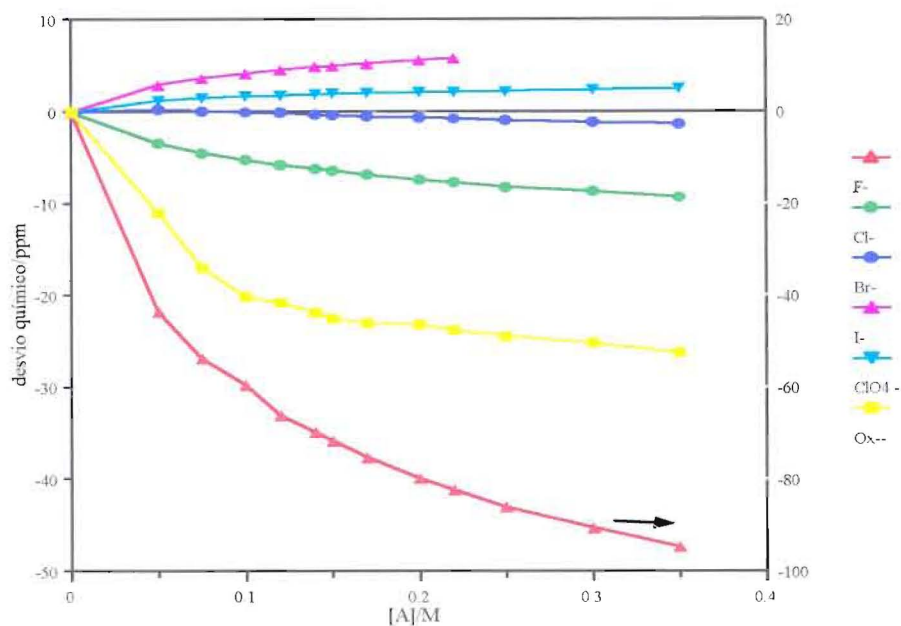


Figura 4.10. Desvios químicos da banda de ressonância do ^{59}Co de soluções aquosas contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M e diversos ânions.

ANIÃO	K_1^0	$\Delta w_1(\text{ppm})$
F^-	35 ± 1	-123 ± 1
Cl^-	23 ± 1	-13.4 ± 0.2
Br^-	-	≈ -1.5
I^-	31 ± 1	9.1 ± 0.2
ClO_4^-	41 ± 2	3.10 ± 0.05
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	277 ± 68	-26.5 ± 0.2

Tabela 4.3. Constantes de associação termodinâmicas e desvios químicos de ^{59}Co para pares iônicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ em solução aquosa a 25°C .

O brometo é praticamente inocente por RMN ^{59}Co nestes sistemas e o seu valor de Δw_1 foi estimado por comparação com os outros halogenetos. No entanto, por espectrofotometria o seu par iónico é facilmente detectável.

De modo a comparar estes valores obtidos por RMN ^{59}Co com os dados por espectrofotometria, calculou-se por este método da maneira já referida as constantes características dos mesmos pares iónicos, cujos resultados encontram-se resumidos na tabela 4.4..

ANIÃO	K_1^0	$\epsilon_1^{313} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
F ⁻	-	-
Cl ⁻	21±8	<170
Br ⁻	23±5	301±5
I ⁻	11±7	1869±40
ClO ₄ ⁻	-	-
C ₂ O ₄ ²⁻	156±46	313±2

Tabela 4.4. Constantes características de pares iónicos contendo Co(sep)³⁺ e iões halogenetos, perclorato e oxalato, obtidas pelo método espectrofotométrico em solução aquosa a 25°C.

Se se relacionar o potencial de redução de cada halogeneto com o comprimento de onda do máximo da banda IPCT, obtém-se uma relação linear que extrapolada para o potencial do fluoreto leva a prever uma banda IPCT para este ião centrada em 236 nm, zona onde o Co(sep)³⁺ absorve intensamente, pelo que este par iónico não é detectado. De um modo genérico, as constantes obtidas por espectrofotometria são iguais ou menores do que as dadas por RMN ^{59}Co .

Embora se possa obter igualmente constantes de associação através do alargamento das bandas de RMN, nestes sistemas esta técnica não se mostrou capaz, notando-se uma grande dispersão de pontos. Quer nos desvios químicos de RMN ^{59}Co no caso do

oxalato, que são acompanhados por um ligeiro alargamento de banda, quer outras medidas independentes feitas por RMN ^{127}I para o caso do iodeto, os resultados não foram suficientemente coerentes para se obter as constantes características.

4.3. Fotoquímica de pares iónicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$

Não se observou qualquer fotoquímica com irradiação a 366 nm em nenhum dos sistemas estudados; de facto, as bandas IPCT situam-se a energias maiores e não incluem aquele comprimento de onda.

Com irradiação a 313 nm e na ausência de oxigénio, os sistemas acumulam o complexo metálico na forma reduzida, $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, além de se produzirem gases da descarboxilação dos substratos orgânicos -figura 4.11..

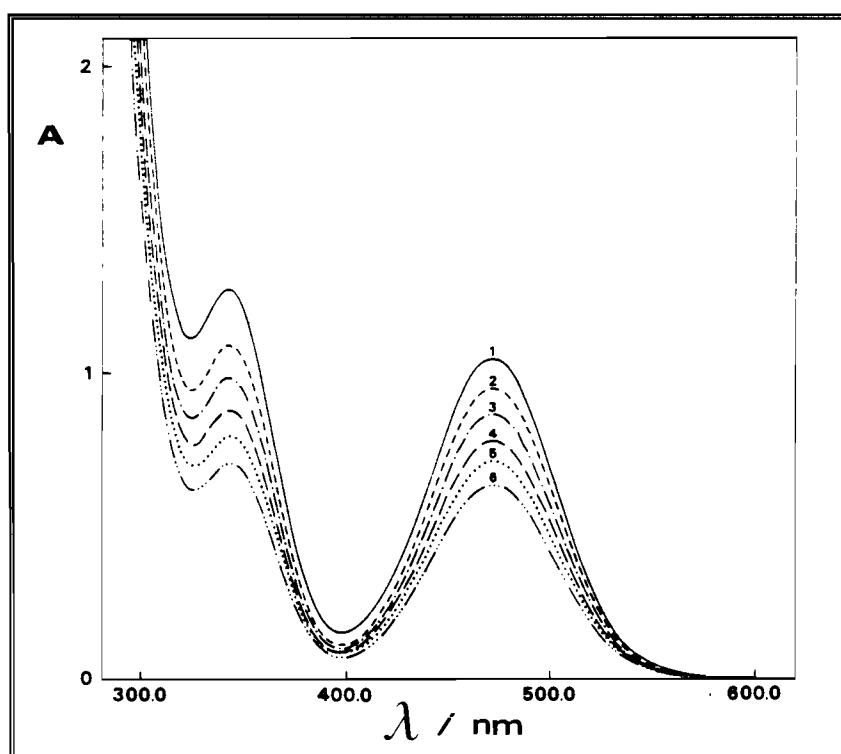


Figura 4.11. Variação espectral de uma solução de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, 5×10^{-3} M, na presença de citrato, 0.25 M, com o tempo de irradiação, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm: 1-t=0 min; 2-t=5 min; 3-t=10 min; 4-t=15 min; 5-t=20 min; 6-t=25 min. (retirada da referência [9])

As concentrações das formas oxidada e reduzida do complexo metálico são calculadas por espectrofotometria enquanto que a quantidade de gás produzido é obtida através da bureta de gases associada à válvula de Toepler e posteriormente analisada por cromatografia gasosa. As quantidades de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e de gases vão depender do pH do meio, ou seja, do par iônico presente em solução e da sua concentração.

Para o caso do anião de um ácido carboxílico monoprótico, como seja o lactato, tem-se uma única espécie carregada e portanto um único par iônico presente em solução. Na figura 4.12. estão representadas as concentrações normalizadas das duas espécies segundo o pH, o ácido e o anião, dadas pela equação (3.21), assim como os rendimentos quânticos observáveis normalizados de produção de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact à temperatura ambiente e $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Lact}^-]_0=0.25$ M. A variação dos rendimentos quânticos observáveis não segue a curva de $[\text{Lact}^-]$ para pH's mais baixos. No entanto, representando a concentração do par iônico nesta gama de pH, observa-se que estes rendimentos quânticos acompanham esta variação, figura 4.13.: na verdade, a

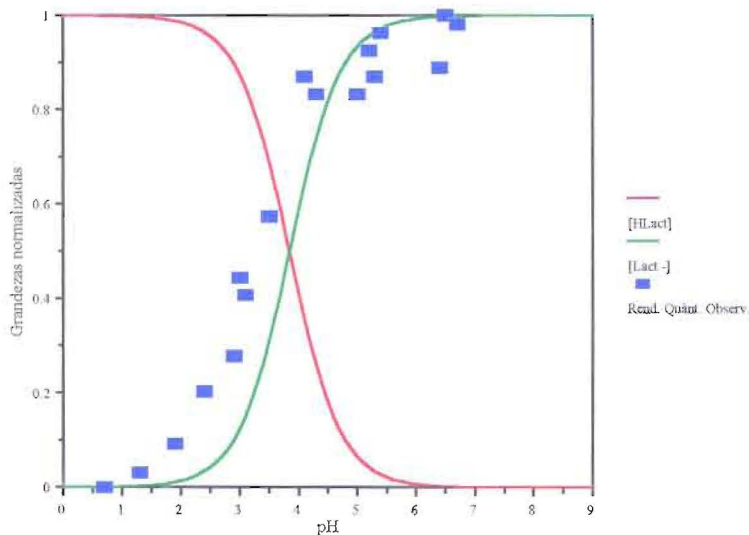


Figura 4.12. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do substrato orgânico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Lact}^-]_0=0.25$ M, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm.

dependência da concentração do anião na concentração do par iônico não é linear, tanto mais quanto maior for a constante de associação termodinâmica.

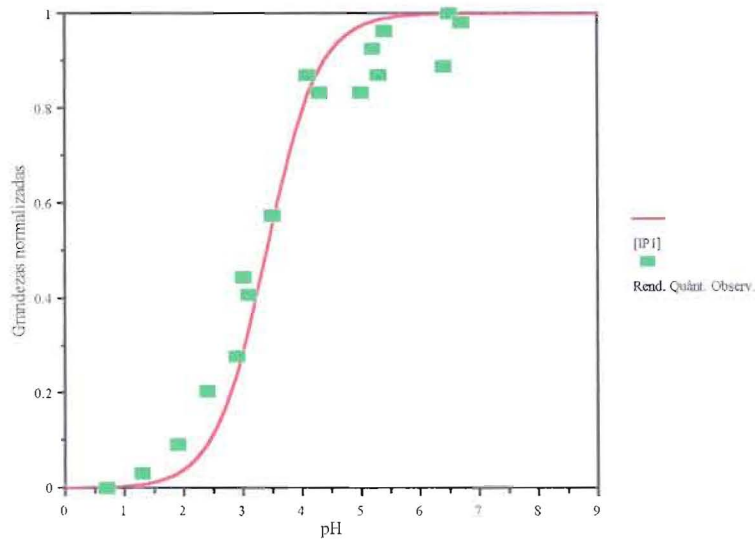


Figura 4.13. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iônico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Lact}^-]_0=0.25$ M.

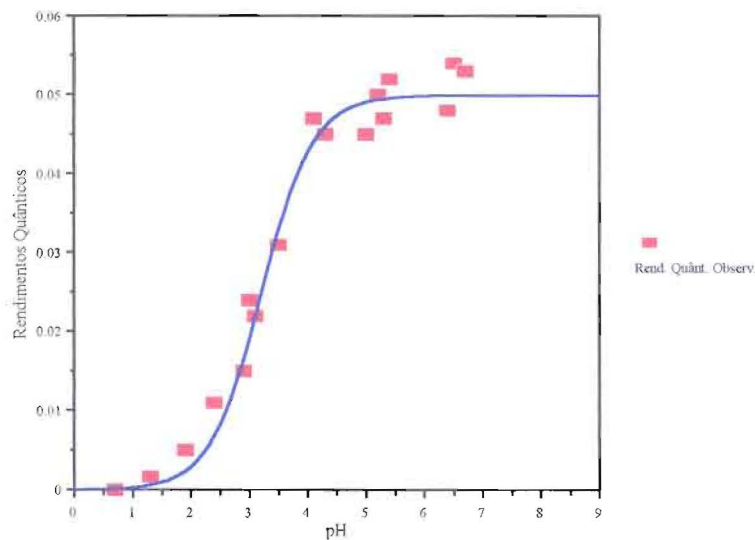


Figura 4.14. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.067$.

Ajustando a equação (3.9) aos valores dos rendimentos quânticos observáveis obtém-se o rendimento quântico corrigido para este par iónico, $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.067^{[3]}$ -figura 4.14..

O dióxido de carbono é o único gás produzido da descarboxilação do lactato neste tipo de sistemas, o que regra geral se verificou para a maior parte dos aniões estudados, como mostra o cromatograma apresentado na figura 4.15.. Os tempos de retenção (t_R) para o CO_2 e para o N_2 são de 1.65 min e 0.84 min, respectivamente, para as condições experimentais utilizadas. O azoto provém de micro fugas que sempre existem nestas instalações.

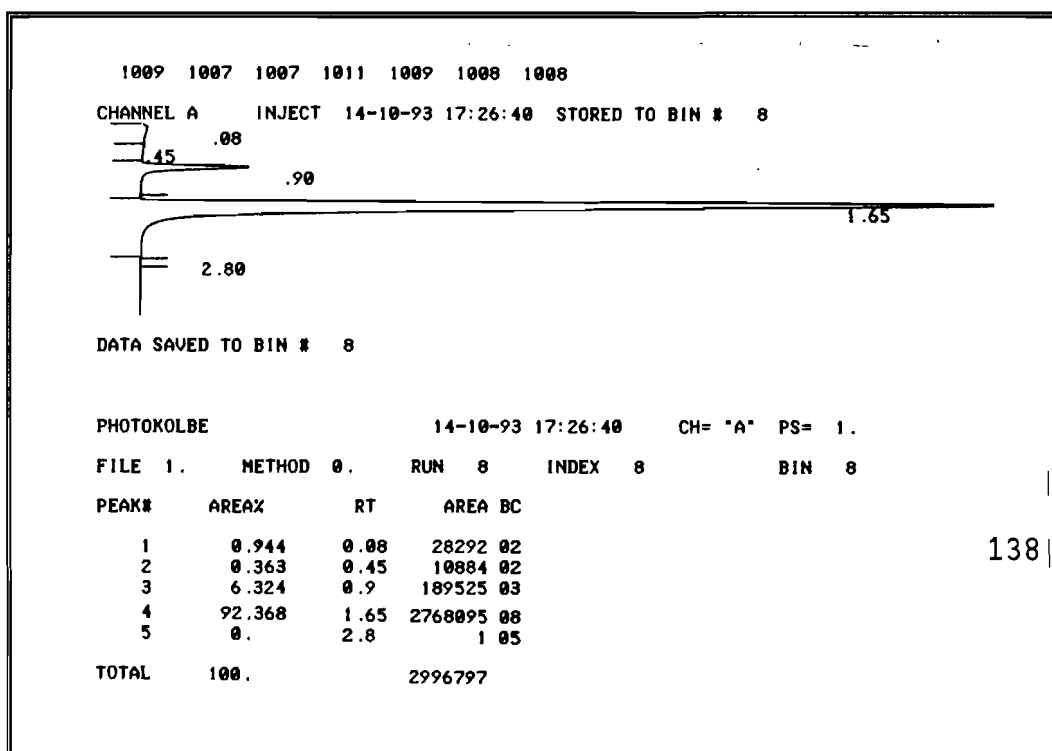


Figura 4.15. Cromatograma dos gases produzidos fotoquimicamente no sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm: $t_R(\text{N}_2)=0.90$ min e $t_R(\text{CO}_2)=1.65$ min.

Da análise dos cromatogramas calculou-se as quantidades de CO_2 produzidas e definiu-se o rendimento quântico observável de produção de CO_2 , que foi igualmente utilizado no cálculo do rendimento quântico corrigido para esta espécie. A figura 4.16. representa

ambos os ajustes da equação (3.9) para os rendimentos quânticos observáveis de produção de CO_2 e $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, obtendo-se $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.035$.

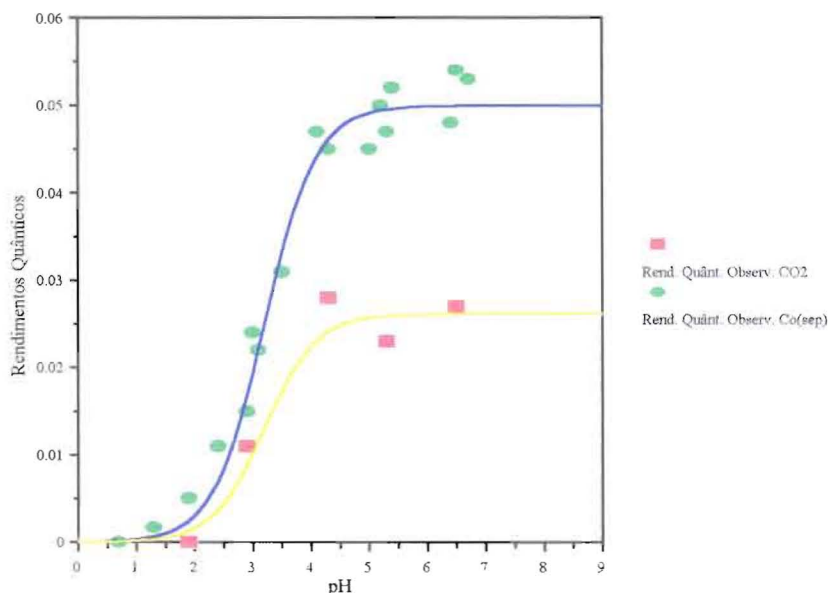


Figura 4.16. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Lact, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.067$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.035$.

O valor do rendimento quântico corrigido para o CO_2 é sensivelmente metade do valor obtido para o $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, o que mostra que o radical formado do lactato após a libertação da molécula de CO_2 ainda vai reduzir outro $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$.

O sistema composto com o ácido glicólico em tudo se assemelha ao sistema do ácido láctico, estando representado na figura 4.17. o ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis de produção de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e de CO_2 , com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.065$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.031$.

Os sistemas contendo os aniões formiato e acetato mostraram ser muito pouco reactivos, vindo os rendimentos quânticos corrigidos com grandes incertezas e cerca de uma ordem de grandeza menores do que para os dois sistemas já vistos. O exemplo do formiato encontra-se na figura 4.18..

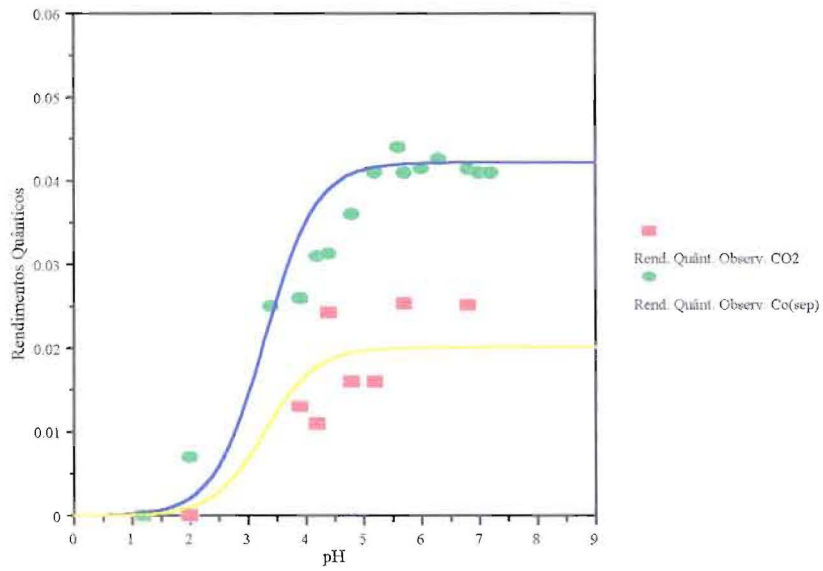


Figura 4.17. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co(sep)}^{3+}\text{-Gli}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.065$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.031$.

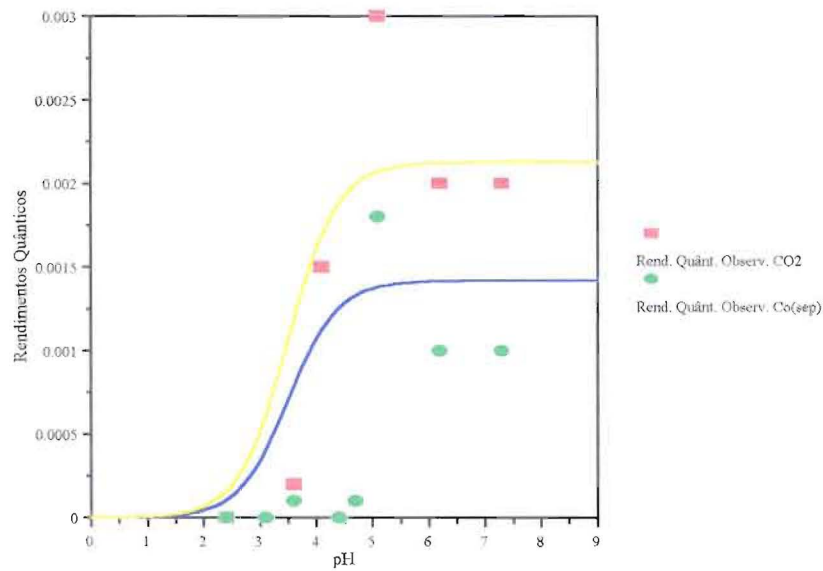


Figura 4.18. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co(sep)}^{3+}\text{-Form}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.002$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.003$.

No caso da descarboxilação do acetato identificou-se o metano, além do dióxido de carbono, como produto da reacção fotoquímica, como mostra o cromatograma apresentado na figura 4.19.. O tempo de retenção (t_R) para o CH_4 é de 1.06 min, para as condições experimentais utilizadas.

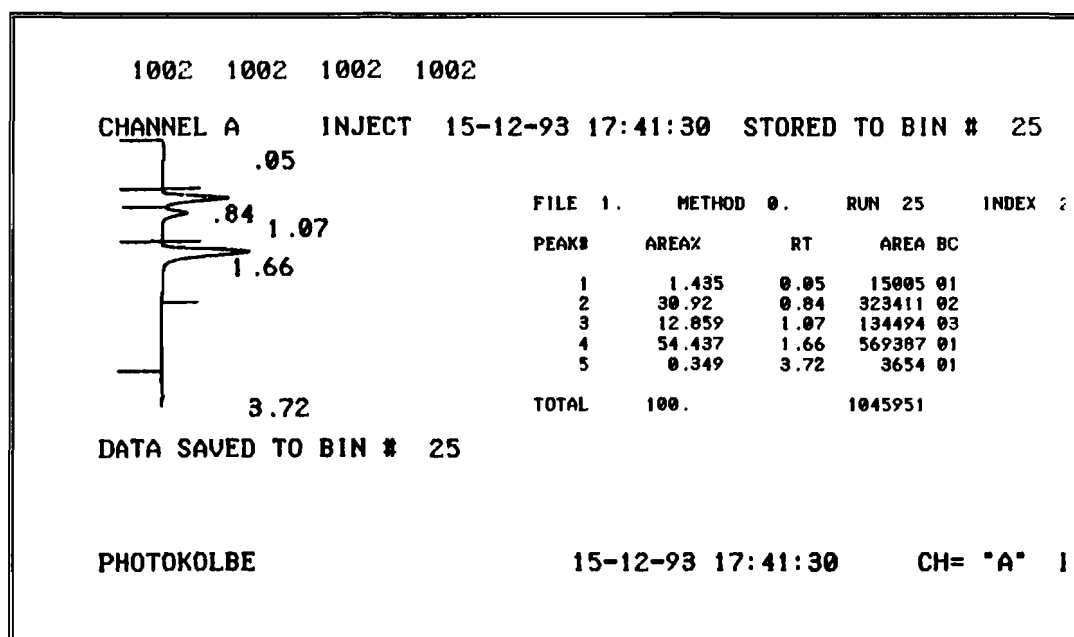


Figura 4.19. Cromatograma dos gases produzidos fotoquimicamente no sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Acet, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm: $t_R(\text{N}_2)=0.84$ min, $t_R(\text{CO}_2)=1.66$ min e $t_R(\text{CH}_4)=1.07$ min.

Para este sistema, $\Phi_1(\text{Co}^{2+}) < 0.001$ e os rendimentos quânticos corrigidos para os dois gases rondam os 0.0025, como mostra a figura 4.20..

Quando o ácido carboxílico utilizado é diprótico, vão existir duas espécies carregadas e portanto serão possíveis dois pares iónicos co-existent em solução, dependendo do pH. Regra geral, como é o caso do oxalato, mais uma vez se verifica que os rendimentos quânticos de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ não seguem a variação das concentrações das espécies carregadas, figura 4.21., mas as concentrações dos vários pares iónicos, figura 4.22., cuja diferença é tanto mais notória quanto maior forem as respectivas constantes características.

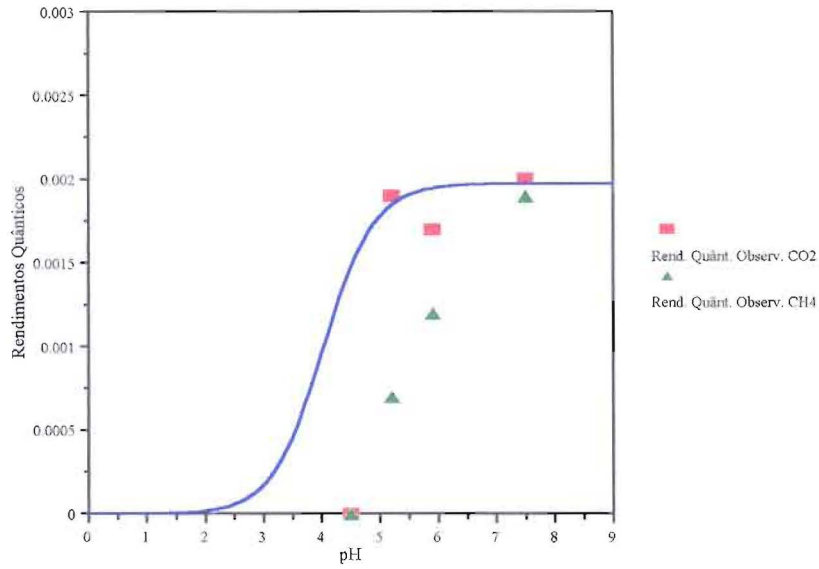


Figura 4.20. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Acet}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+}) < 0.001$, $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.0025$ e $\Phi_1(\text{CH}_4) \leq 0.0025$.

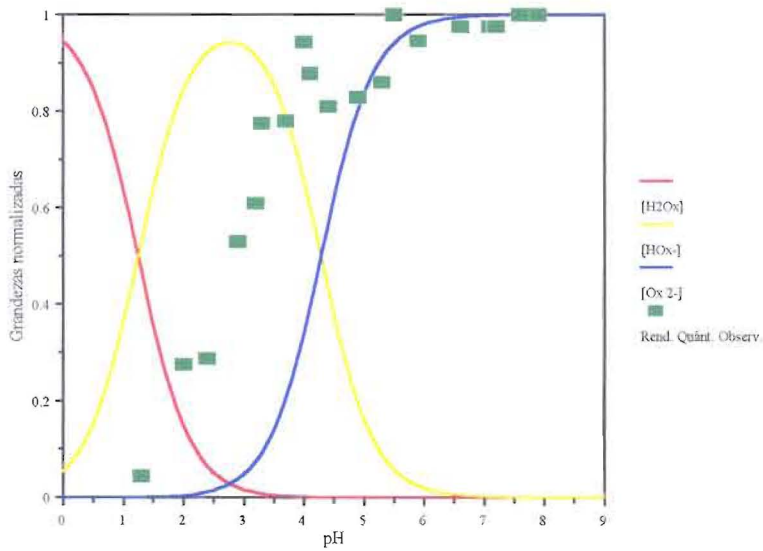


Figura 4.21. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do substrato orgânico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Ox}$, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ox}^{2-}]_0=0.25 \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$.

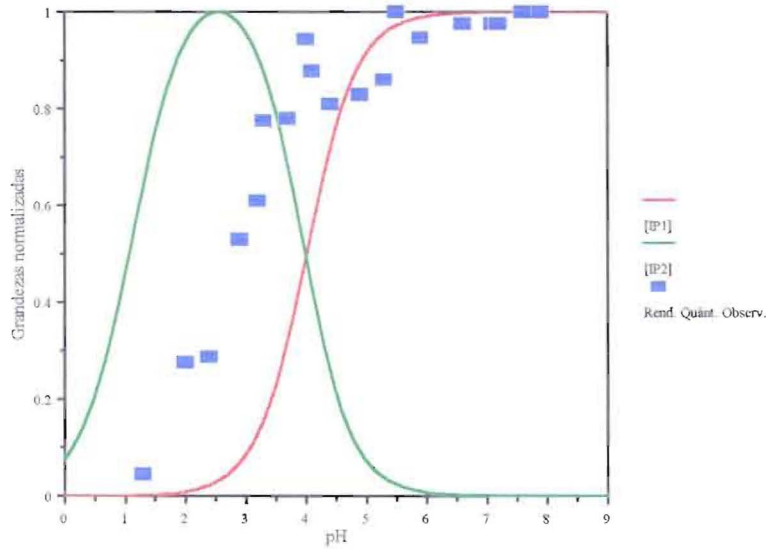


Figura 4.22. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iônico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Ox}$, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ox}^{2-}]_0 = 0.25 \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$.

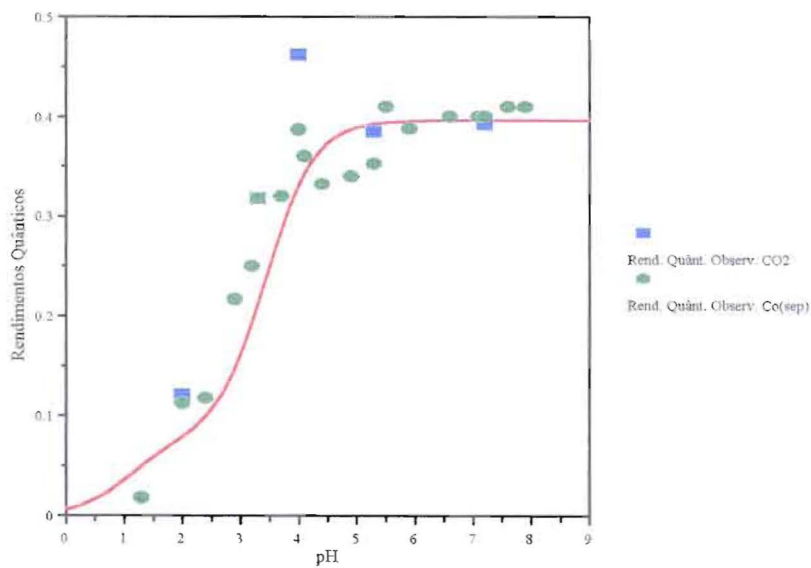


Figura 4.23. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Ox}$, $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+}) = \Phi_1(\text{CO}_2) = 0.443$ e $\Phi_2(\text{Co}^{2+}) = \Phi_2(\text{CO}_2) = 0.236$.

Ajustando a equação (3.9) aos valores dos rendimentos quânticos observáveis obtêm-se os rendimentos quânticos corrigidos de produção de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e de CO_2 para estes pares iônicos, ou seja, $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.443$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.236$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.443$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.236$, figura 4.23.. Os valores idênticos de ambos os rendimentos quânticos para cada par iônico e o conhecimento do mecanismo de acumulação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e CO_2 leva a deduzir que em toda a gama de pH o radical formado do anião carboxílico reduz uma outra molécula de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, como foi anteriormente proposto para $\text{pH}=5.5$ e 3.0 .^[10]

Já os aniões malonato, succinato e glutarato mostram uma reactividade fotoquímica muito baixa nestes sistemas, figura 4.24.. Embora o rendimento quântico do aparecimento do CO_2 seja superior ao do $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, e não tendo sido detectadas quaisquer fugas de modo a permitir a reoxidação do complexo, esta observação pode depender simplesmente da flutuação dos resultados experimentais.

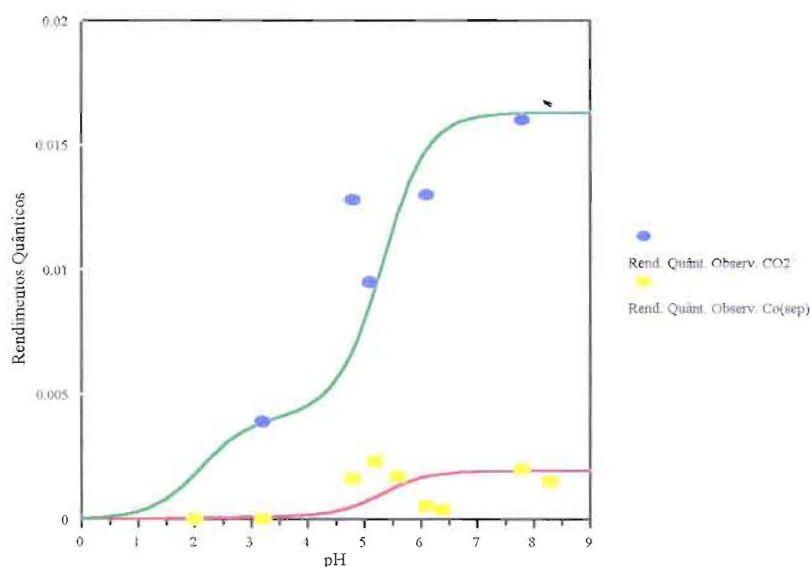


Figura 4.24. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Malon, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.002$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})<10^{-4}$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.017$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.005$.

Detectou-se para os ácidos dicarboxílicos de cadeia linear com grupo(s) OH nos carbonos centrais, como o málico e o tartárico, valores de rendimentos quânticos corrigidos para o anião menos carregado, Φ_2 , maiores do que Φ_1 , facto não observado em mais nenhum sistema. No caso do malicato, figura 4.25., $\Phi_2(\text{CO}_2) \approx \Phi_1(\text{CO}_2)$, enquanto que no caso do tartarato $\Phi_2(\text{Co}^{2+}) > \Phi_1(\text{Co}^{2+})$, figura 4.26.. Para este último, a gama de pH 2-4.5 não é acessível por razões de solubilidade do ião hidrogenotartarato.

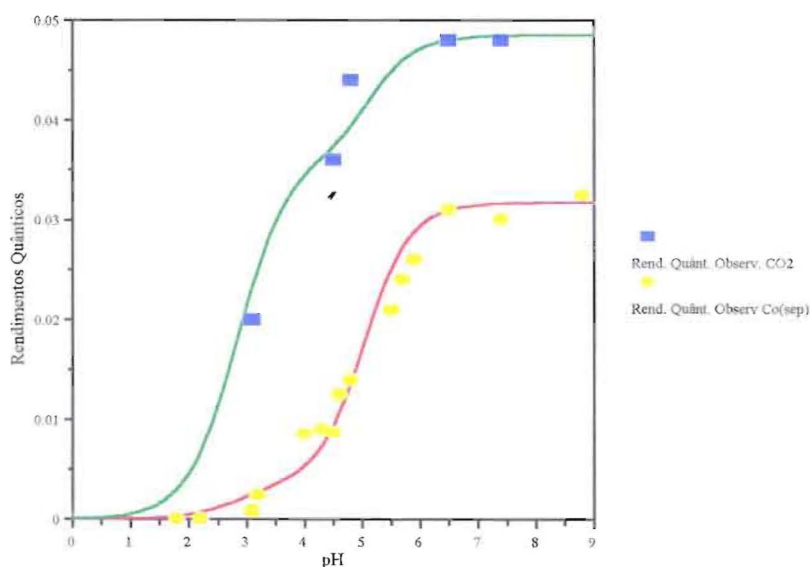


Figura 4.25. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -Mali, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.036$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.005$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.055$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.050$.

Embora se tenha observado uma associação entre o complexo metálico e o ácido tartárico não ionizado, esta não se mostrou fotoquimicamente reactiva a este comprimento de onda.

Para o caso do citrato, os rendimentos quânticos de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ seguem uma vez mais as concentrações das espécies carregadas, figura 4.27. e através do ajuste da equação (3.9) obtiveram-se os respectivos valores corrigidos, figura 4.28..

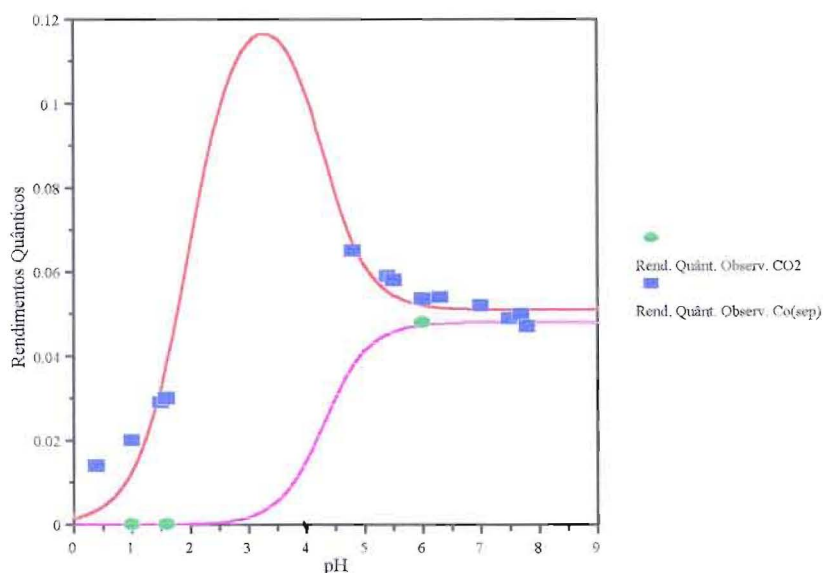


Figura 4.26. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Tart}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.053$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.14$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.053$, $\Phi_2(\text{CO}_2)<10^{-4}$.

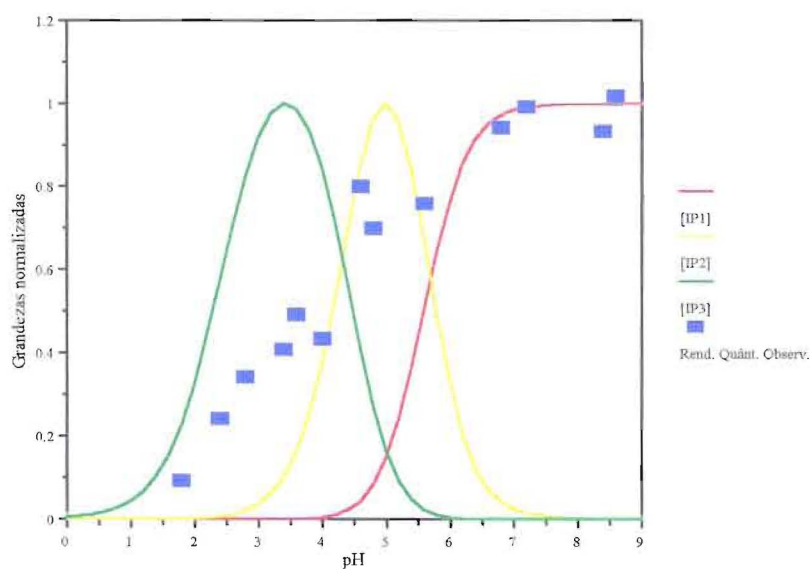


Figura 4.27. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iônico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-CIT}$, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{CIT}^{3-}]_0=0.25 \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$.

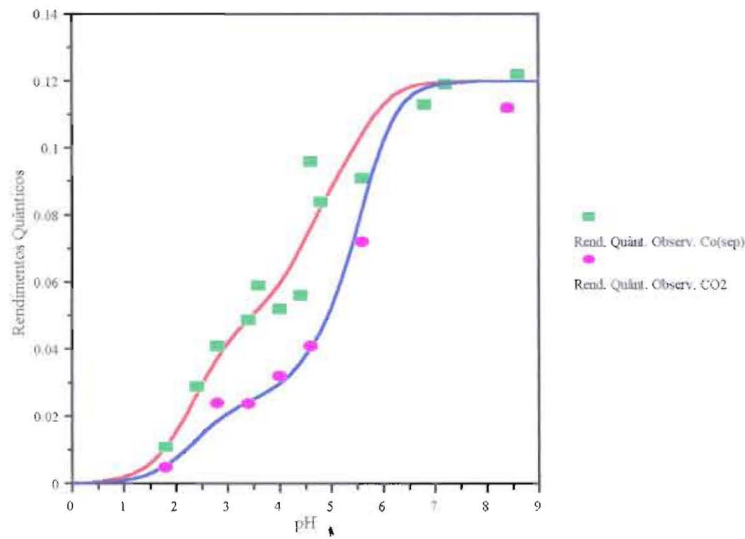


Figura 4.28. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-CIT}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+})=0.10$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+})=0.08$, $\Phi_3(\text{Co}^{2+})=0.05$ e $\Phi_1(\text{CO}_2)=0.10$, $\Phi_2(\text{CO}_2)=0.04$, $\Phi_3(\text{CO}_2)=0.025$

Enquanto que para pH's mais elevados, onde predomina o par iónico com CIT^{3-} , IP_1 , a razão $\text{CO}_2/\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ é de 1:1, à medida que se baixa o pH esta razão altera-se para 1:2, indicando que o radical criado do anião carboxílico deixa de conseguir reduzir a segunda molécula de $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$. [9]

A associação com o ácido cítrico não ionizado mostrou-se não reactiva fotoquimicamente a este comprimento de onda, com rendimentos quânticos corrigidos menores que 10^{-3} para a formação de ambos $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e CO_2 .

No sistema contendo EDTA só os dois aniões mais carregados é que formam associações reactivas, tendo as outras duas rendimentos quânticos corrigidos inferiores a 10^{-4} , figuras 4.29. e 4.30.. A produção de CO_2 acompanha sempre, para as duas associações reactivas, a acumulação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ numa razão de 1:1

As experiências efectuadas com a trietanolamina mostraram uma fraca reactividade desta associação, com um rendimento quântico corrigido de 0.02 para o

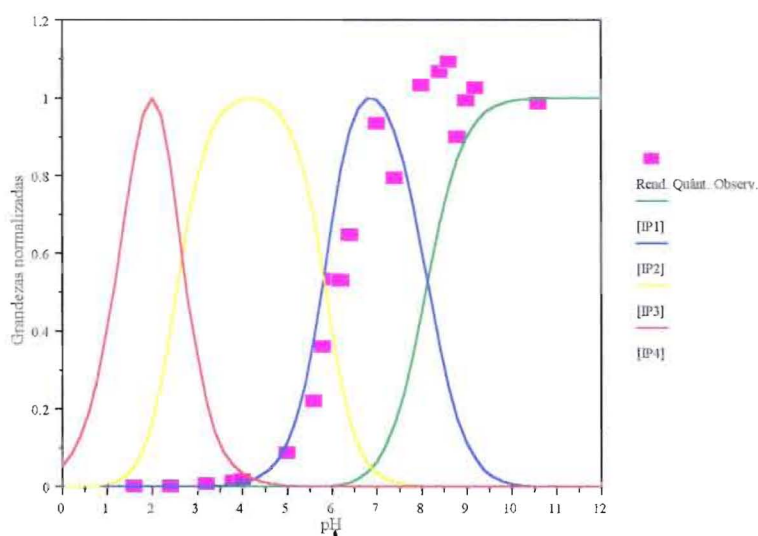


Figura 4.29. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e da concentração do par iônico com o pH para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -EDTA, com $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{EDTA}^{4-}]_0 = 0.25 \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$.

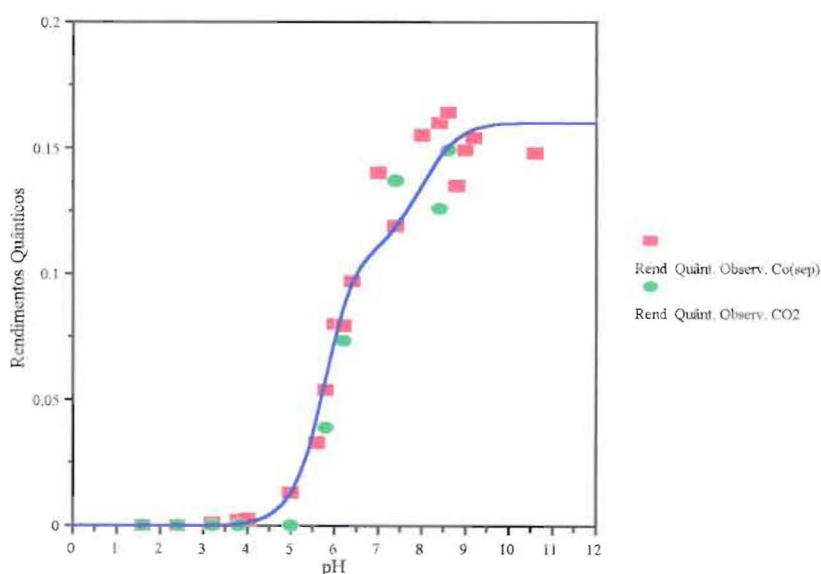


Figura 4.30. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -EDTA, $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$, com $\Phi_1(\text{Co}^{2+}) = 0.16$, $\Phi_2(\text{Co}^{2+}) = 0.11$, $\Phi_3(\text{Co}^{2+}) = \Phi_4(\text{Co}^{2+}) < 10^{-4}$ e $\Phi_1(\text{CO}_2) = 0.16$, $\Phi_2(\text{CO}_2) = 0.11$, $\Phi_3(\text{CO}_2) = \Phi_4(\text{CO}_2) < 10^{-4}$.

IÃO	Fórmula ou designação	$\Phi_1(\text{Co}(\text{sep})^{2+})$	$\Phi_1(\text{CO}_2)$
Form ⁻	H-COO ⁻	0.002	0.003
Acet ⁻	CH ₃ COO ⁻	<0.001	0.0025
Lact ⁻	CH ₃ CH(OH)COO ⁻	0.067	0.035
Gli ⁻	CH ₂ (OH)COO ⁻	0.065	0.031
Ox ²⁻	⁻ OOC-COO ⁻	0.443	0.443
HOx ⁻	HOOC-COO ⁻	0.236	0.236
Malon ²⁻	⁻ OOC-CH ₂ -COO ⁻	0.002	0.017
HMalon ⁻	HOOC-CH ₂ -COO ⁻	<10 ⁻⁴	0.005
Suc ²⁻	⁻ OOC-(CH ₂) ₂ -COO ⁻	0.004	0.016
HSuc ⁻	HOOC-(CH ₂) ₂ -COO ⁻	<10 ⁻⁴	0.005
Glu ²⁻	⁻ OOC-(CH ₂) ₃ -COO ⁻	<10 ⁻³	<10 ⁻⁴
HGlu ⁻	HOOC-(CH ₂) ₃ -COO ⁻	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
Mali ²⁻	⁻ OOC-CH ₂ -CH(OH)COO ⁻	0.036	0.055
HMali ⁻	HOOC-CH ₂ -CH(OH)COO ⁻	0.005	0.050
Tart ²⁻	⁻ OOC[(CH(OH)) ₂ COO ⁻	0.053	0.053
HTart ⁻	HOOC[(CH(OH)) ₂ COO ⁻	0.14	<10 ⁻⁴
H ₂ Tart	HOOC[(CH(OH)) ₂ COOH	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
Malei ²⁻	⁻ OOCCH=CHCOO ⁻ cis	0.008	<10 ⁻⁴
HMalei ⁻	HOOCCH=CHCOO ⁻ cis	0.0078	<10 ⁻⁴
CIT ³⁻	CIT ³⁻	0.10	0.10
HCIT ²⁻	HCIT ²⁻	0.08	0.04
H ₂ CIT ⁻	H ₂ CIT ⁻	0.05	0.025
H ₃ CIT	H ₃ CIT	<10 ⁻³	<10 ⁻³
EDTA ⁴⁻	EDTA ⁴⁻	0.16	0.16
HEDTA ³⁻	HEDTA ³⁻	0.11	0.11
H ₂ EDTA ²⁻	H ₂ EDTA ²⁻	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
H ₃ EDTA ⁻	H ₃ EDTA ⁻	<10 ⁻⁴	<10 ⁻⁴
TEOA	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	0.02	-

Tabela 4.5. Valores dos rendimentos quânticos corrigidos de produção de Co(sep)²⁺ e de CO₂, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, para sistemas contendo Co(sep)³⁺, em solução aquosa e a 25°C.

aparecimento de Co^{2+} , e nenhuma dependência do pH, visto este substracto orgânico não possuir propriedades ácido-base.

Os valores dos rendimentos quânticos corrigidos de produção de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ e de CO_2 encontram-se resumidos na tabela 4.5..

4.4. Fotoquímica de pares iónicos contendo $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ na presença do catalisador de platina

Na presença do catalisador de platina, o complexo metálico na forma reduzida, que possui um potencial de redução suficiente para reduzir o ião H^+ a H_2 , é reoxidado, donde o seu rendimento quântico observável é menor do que na ausência deste catalisador. Assim, observa-se um rendimento quântico de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ diferente e define-se um rendimento quântico de aparecimento de H_2 . A produção de CO_2 não vai ser alterada visto o catalisador só interferir com o sistema após a formação deste gás, daí que este rendimento quântico observável permaneça igual ao do caso na ausência de catalisador.

Para as condições experimentais utilizadas na cromatografia gasosa, os tempos de retenção para o azoto e o hidrogénio são praticamente iguais, como se mostra na tabela 2.4., e os picos aparecem sobrepostos. No entanto, como os factores de resposta são muito diferentes (o factor de resposta do azoto é cerca de 32 vezes maior do que o do hidrogénio, devido a ter-se escolhido o hélio como gás arrastador) é possível através da aditividade das áreas dos dois picos, sabendo-se o número total de moles pela bureta de gases, conhecer o número de moles de cada um dos gases, como foi explicado no capítulo 2.

Foram escolhidos para o estudo do efeito do catalisador de platina somente os sistemas que apresentaram maiores rendimentos quânticos, ou seja, os pares iónicos contendo oxalato, citrato e EDTA. Optou-se por uma concentração de catalisador de 1 ml da solução mãe em 5 ml de solução final, após se ter verificado pela variação da concentração do catalisador nas soluções que um aumento da concentração não implicava um aumento na produção de hidrogénio. Na figura 4.31., 4.32. e 4.33. encontram-se representados os

rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 na presença do catalisador de platina, assim como a variação do rendimento quântico observável para o CO_2 na ausência de catalisador, para os sistemas contendo oxalato, citrato e EDTA, respectivamente.

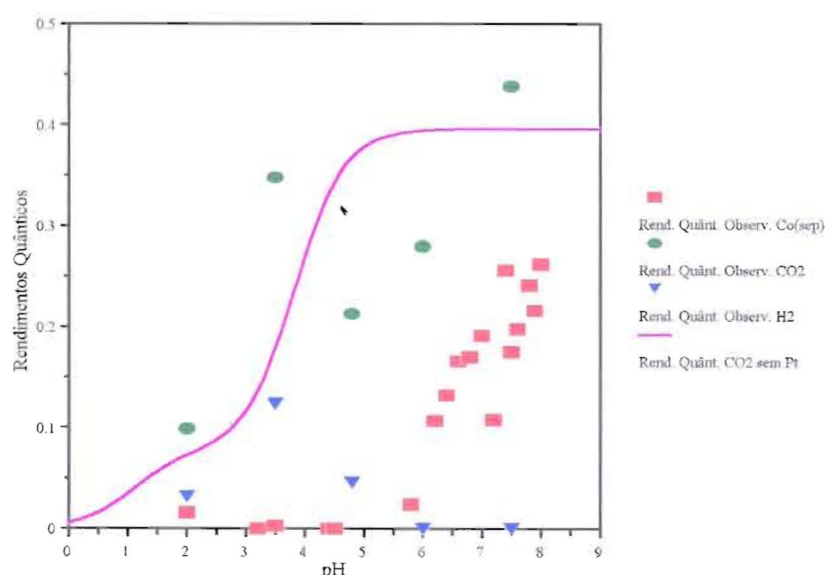


Figura 4.31. Rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 , $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, na presença de catalisador de platina para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}\text{-Ox}$, $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3}$ M, $[\text{Ox}^{2-}]_0=0.25$ M e comparação com a variação do rendimento quântico observável de formação de CO_2 na ausência do catalisador.

Segundo o mecanismo de produção de CO_2 e H_2 proposto no capítulo 1, estas duas quantidades podem ser relacionadas. Tendo em conta que o potencial de redução do ião H^+ depende do pH, a redução a H_2 só é termodinamicamente viável se este potencial for maior do que o da espécie a oxidar, o que pode não se dar em toda gama de pH. Foi deduzida uma função de impedimento termodinâmico para a reação redox e ajustada aos valores do rendimento quântico de produção de H_2 , como se mostra no próximo capítulo.

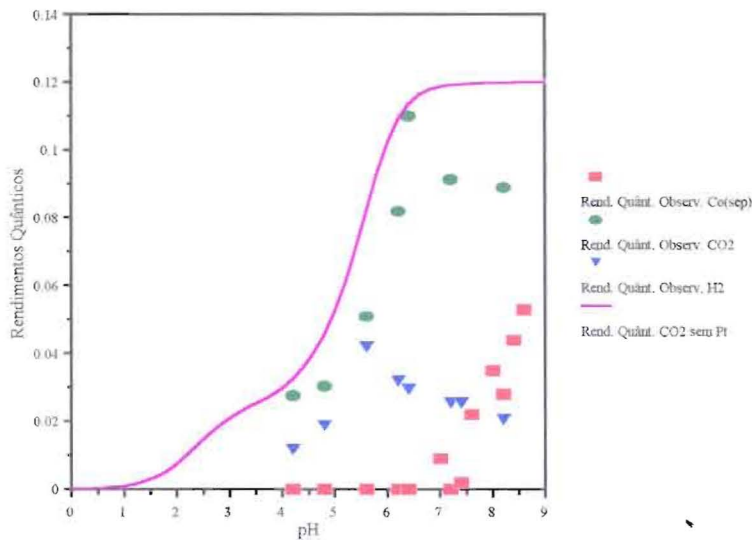


Figura 4.32. Rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 , $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, na presença de catalisador de platina para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -CIT, $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{CIT}^{3-}]_0=0.25 \text{ M}$ e comparação com a variação do rendimento quântico observável de formação de CO_2 na ausência do catalisador.

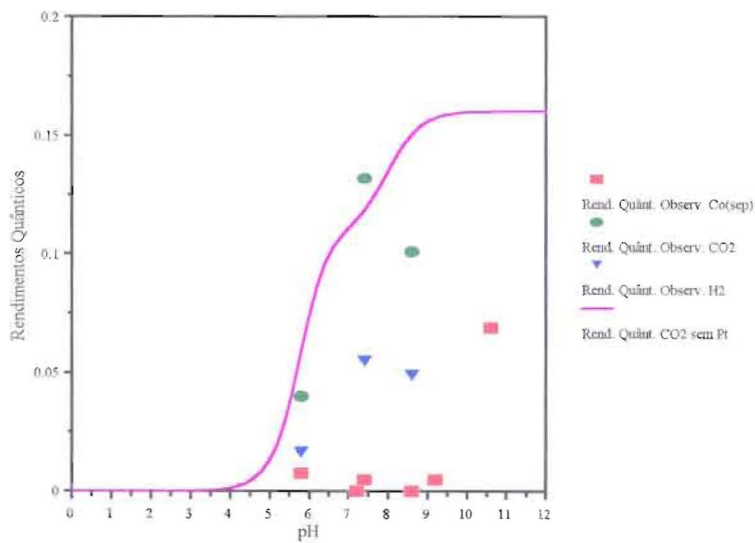


Figura 4.33. Rendimentos quânticos observáveis de formação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, CO_2 e H_2 , $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, na presença de catalisador de platina para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ -EDTA, $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]_0=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{EDTA}^{4-}]_0=0.25 \text{ M}$ e comparação com a variação do rendimento quântico observável de formação de CO_2 na ausência do catalisador.

4.5. Fotoquímica de pares iónicos contendo MV^{2+}

Embora vulgarmente utilizado como transportador de carga em sistemas fotoquímicos^{[11],[12],[13]}, o metil viologénio forma pares iónicos em solução aquosa com alguns dos aniões estudados, entre os quais o oxalato^[14] e o EDTA^{[15],[16]}. Pelo método previamente descrito estudou-se a estabilidade térmica e a formação destes pares iónicos por espectrofotometria à temperatura de 25°C. Observou-se que os pares iónicos formados são estáveis termicamente por várias dezenas de horas e as constantes características são as seguintes: para o par iónico $MV^{2+}-C_2O_4^{2-}$ vem $K_1^0=780\pm 400$ e $\epsilon_1^{313}=97.1\pm 0.1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, para o par iónico $MV^{2+}-HC_2O_4^-$ vem $K_1^0\approx 10$ e $\epsilon_1^{313}\approx 95 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, para $MV^{2+}-EDTA^4^-$ vem $K_1^0=1789\pm 300$ e $\epsilon_1^{313}=299.1\pm 0.1 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e para $MV^{2+}-HEDTA^{3-}$ vem $K_1^0=617\pm 70$ e $\epsilon_1^{313}=297.8\pm 0.2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, valores que estão de acordo com alguns dados já publicados^{[17],[18]}, embora obtidos em condições diferentes.

Fotoquimicamente estes sistemas mostraram-se menos reactivos do que os correspondentes com $Co(sep)^{3+}$, para a mesma concentração de fotossensibilizador; o exemplo do oxalato encontra-se representado na figura 4.34., onde se mostra que a variação dos rendimentos quânticos observáveis de formação de $Co(sep)^{2+}$ segue a variação da concentração do par iónico IP_1 , e na figura 4.35., onde se ajusta a equação (3.9) e se obtém $\Phi_1(MV^{+})=0.036$, $\Phi_1(CO_2)=0.07$ e $\Phi_2(MV^{+})=\Phi_2(CO_2)<10^{-3}$.

O rendimento quântico corrigido de formação de MV^+ para este sistema é cerca de metade do referente ao CO_2 , o que indica que o radical $CO_2^{\cdot-}$ formado após a transferência de carga do oxalato não deverá reduzir uma outra molécula de MV^{2+} , facto que não é observado para concentrações maiores de metilviologénio^{[14],[17]}. No caso do EDTA observa-se uma relação e uma variação dos rendimentos quânticos semelhante à do oxalato, embora mais uma vez estas não tivessem sido detectadas para concentrações maiores de EDTA^[19].

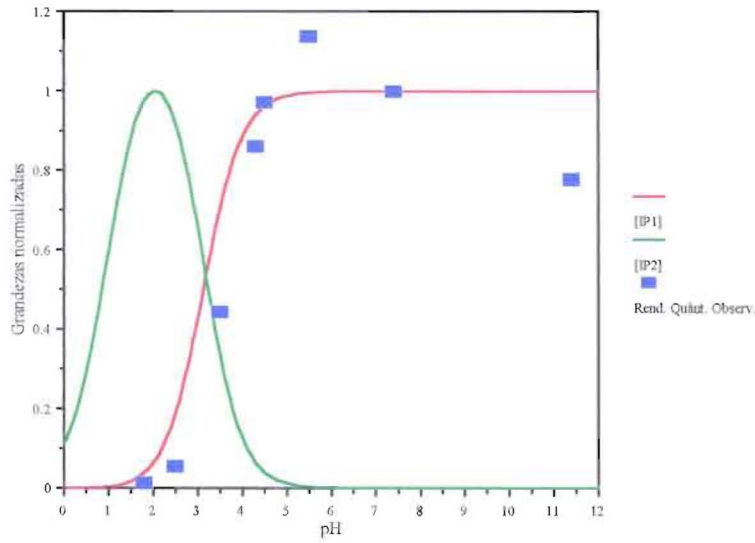


Figura 4.34. Variação normalizada do rendimento quântico observável de formação de $MV^{+\cdot}$ e da concentração de par iônico com o pH para o sistema $MV^{2+}-Ox$, com $[MV^{2+}]_0=10^{-4}$ M, $[Ox^{2-}]_0=0.25$ M, $\lambda_{irr}=313$ nm.

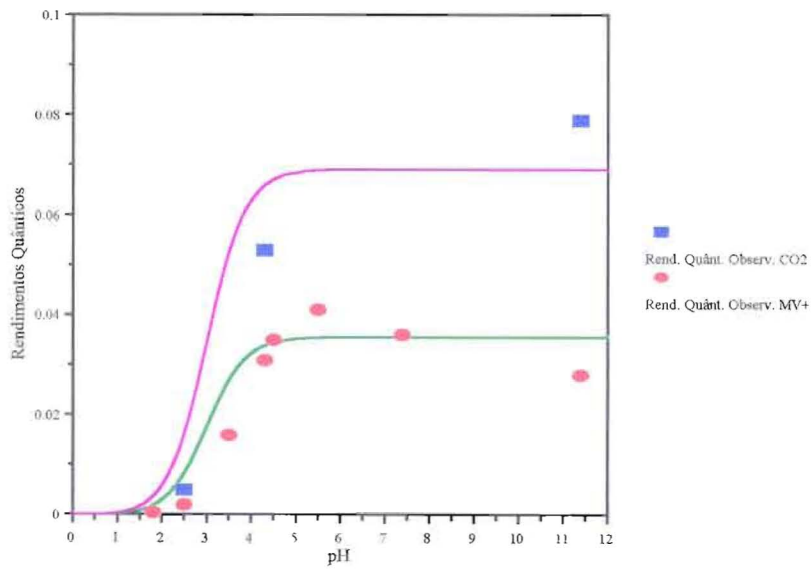


Figura 4.35. Ajuste da equação (3.9) aos rendimentos quânticos observáveis para o sistema $MV^{2+}-Ox$, $\lambda_{irr}=313$ nm, com $\Phi_1(MV^{+\cdot})=0.036$, $\Phi_1(CO_2)=0.07$ e $\Phi_2(MV^{+\cdot})=\Phi_2(CO_2)<10^{-3}$.

4.6. Referências

- [1] - Handbook of Chemistry and Physics, 54th ed., CRC Press, 1973
- [2] - J. G. Dick, *Analytical Chemistry*, MGH, 1983
- [3] - J. Sotomayor, *J.Photochem.Photobiol.,A.Chem.*, **83**(1994)97
- [4] - K. R. Howes, C. G. Pippin, J. C. Sullivan, D. Meisel, J. H. Espenson, A. Bakac, *Inorg.Chem.*, **27**(1993)2932
- [5] - J. Kielland, *J.Am.Chem.Soc.*, **59**(1937)1675
- [6] - N. Tanaka, Y. Kobayashi, M. Kamada, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **40**(1967)2839
- [7] - T. H. Martin, B. M. Fung, *J.Phys.Chem.*, **77**(1973)637
- [8] - J. Sotomayor, H. Santos, F. Pina, *Can.J.Chem.*, **69**(1991)567
- [9] - J. Sotomayor, J. C. Costa, Q. G. Mulazzani, F. Pina, *J.Photochem.Photobiol.,A.Chem.*, **49**(1989)195
- [10] - F. Pina, Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg.Chem.*, **24**(1985)848
- [11] - V. Balzani, A. Juris, F. Scandola, in "*Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis*", E. Pelizzetti, N. Serpone Ed., Reidel, 1986
- [12] - N. Serpone, in "*Photoinduced Electron Transfer*", M. A. Fox, M. Chanon Ed., Part D, Elsevier, 1988
- [13] - J. R. Darwent, in "*Photogeneration of Hydrogen*", A. Harriman, M. A. West Ed., Academic Press, 1982
- [14] - J. R. Barnett, A. S. Hopkins, A. Ledwith, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.II*, (1973)80
- [15] - M. Z. Hoffman, D. R. Prasad, G. Jones, V. Malba, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**(1983)6360
- [16] - J. P. Kuczynski, B. H. Milosavljevic, A. G. Lappin, J. K. Thomas, *Chem.Phys.Lett.*, **104**(1984)149
- [17] - D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, Q. G. Mulazzani, M. A. J. Rodgers, *J.Am.Chem.Soc.*, **108**(1986)5135
- [18] - D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, *J.Phys.Chem.*, **88**(1984)5660
- [19] - M. Z. Hoffman, D. R. Prasad, *J.Photochem.Photobiol.,A.Chem.*, **54**(1990)197

5. DISCUSSÃO

5.1. Da síntese dos compostos de partida

Após a publicação da síntese do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ [1], com rendimentos superiores a 70% relativos ao $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$ inicial, logo se tentou a preparação destes macrobiciclos contendo outros íons metálicos centrais. A síntese do $\text{Pt}(\text{sep})^{4+}$ [2] não mostrou interesse fotoquímico pois com a redução da platina a Pt(III) o complexo mostra-se muito instável e dá-se a abertura do anel. Só a temperaturas baixas, da ordem dos -80°C , é que se consegue isolar o complexo de Pt^{3+} , sendo este um intermediário na redução dos complexos de Pt^{4+} , dando-se posteriormente a formação de complexos de cadeia aberta de Pt^{4+} e de Pt^{2+} .

$\text{Rh}(\text{sep})^{3+}$ e $\text{Ir}(\text{sep})^{3+}$ foram sintetizados[3] com rendimentos elevados de modo semelhante a $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e a $\text{Pt}(\text{sep})^{4+}$, mas a temperaturas superiores. Ambos não apresentam redução do íon metálico central em solução aquosa, o que não os torna interessantes do ponto de vista fotoquímico na sua utilização em ciclos de conversão de energia.

Por outro lado, outros sepulcratos foram referenciados, $\text{Cr}(\text{sep})^{3+}$ [4] e $\text{Ni}(\text{sep})^{2+}$ [5], embora as suas sínteses fossem motivo de polémica. No caso do Cr^{3+} , a formação do grupo imina facilita a ruptura da ligação Cr-N, pelo que a dissociação do ligando vai assim competir com a síntese do macrobiciclo[6]-[8], o que comprova os resultados obtidos neste trabalho. Uma vez quebrada essa ligação em meio aquoso ela não se torna a formar e prevalece a síntese de aquoaminas simples de crómio. No caso do níquel, esta síntese foi descrita como idêntica à do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ mas com rendimentos inferiores a 1%, contra 90% para o complexo (ou complexos) que se forma(m) maioritariamente, com geometria quadrangular plana. Estes de cor amarela foram identificados por análise elementar e correspondem aos complexos $\text{NiC}_9\text{H}_{22}\text{N}_6$ e $\text{NiC}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_7$ representados na figura 5.1.[9]. De igual modo se identificou um complexo octaédrico de níquel correspondente ao ligando *azasen* (também referido como *semisep*), de cor rosa, igualmente representado na figura 5.1.[5]. Após a obtenção deste complexo não se conseguiu o fecho do macrobiciclo através da continuação da

condensação, facto que já tinha sido referenciado^[10] - o resultado é um outro complexo de níquel quadrangular plano.

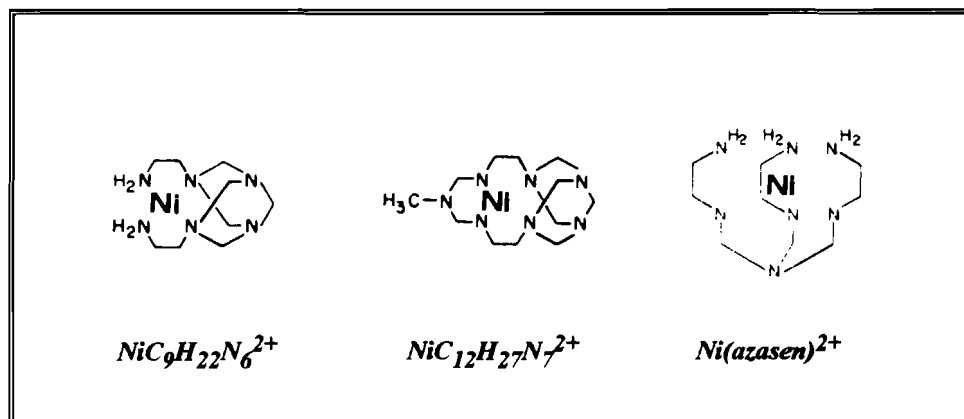


Figura 5.1. Complexos formados na tentativa de síntese de Ni(sep)²⁺ [5],[9].

As tentativas de explicar a não formação de alguns sepulcratos prenderam-se sempre com o tamanho do ião e da cavidade do macrobicyclo. Cálculos de minimização de energia mostram^[11] que o ião Co^{3+} é ligeiramente pequeno e que o Co^{2+} é ligeiramente grande para a cavidade do sepulcrato; de facto, o tamanho óptimo do ião para se inserir na cavidade do sepulcrato situa-se entre o raio do Co^{3+} e o raio do Co^{2+} , 0.63Å e 0.76Å, o que leva a uma distância média entre o ião metálico e o azoto coordenado de 1.99Å e 2.16Å, respectivamente. Para o caso do Cr^{3+} e do Ni^{2+} , as distâncias médias ao azoto coordenado são de 2.07Å e 2.10Å, respectivamente, pelo que estes iões podem à partida entrar na cavidade. Por outro lado, o $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ é tido como uma excepção, não se formando na configuração de alto spin ($t_{2g}^5e_g^2$) mas de baixo spin ($t_{2g}^6e_g^1$), o que implica uma menor distância ao azoto coordenado^[12] - 2.07Å. Deste modo, o tamanho dos iões Cr^{3+} e Ni^{2+} estaria para além do permitido pela cavidade; no entanto, a estrutura do complexo afasta-se da geometria octaédrica pura quando se aumenta o raio do ião central, tendendo para o prisma trigonal^[7], de uma maneira semelhante ao observado para o ligando *sar*^[13]. Definindo os parâmetros estruturais como na figura 5.2.^[14], o ângulo ϕ é de 60° para o octaedro puro e de 56.7° para o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$, enquanto que é de cerca de 48° para ambos $\text{Cr}(\text{sep})^{3+}$ e $\text{Ni}(\text{sep})^{2+}$. Como estes

ligandos hexadentados são relativamente rígidos, o ligando dita a estrutura, pelo que poderá ser de esperar uma maior dificuldade de obtenção de complexos onde o ligando mais se afasta da sua estrutura óptima que é a octaédrica, como é exemplo o caso do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$.

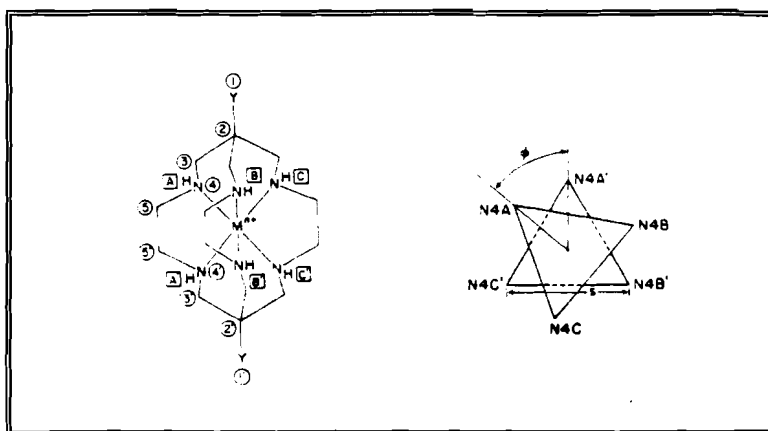


Figura 5.2. Parâmetros estruturais do $\text{M}(\text{sep})^{n+}$, ($2=2'=N$)^[14]

Tentativas de se retirar o ião metálico central obtendo-se o ligando separado, através de aquecimento e condições ácidas drásticas, podendo posteriormente trocar o ião metálico, mostraram-se infrutíferas^[7]. Uma outra hipótese para inserir iões metálicos de tamanho superior nestas cavidades seria a síntese do $\text{M}(\text{pn})_3^{n+}$ (pn =propilenodiamina) e prosseguir a condensação a partir deste quelato. A adição de mais um grupo metilénico na cadeia de carbono que define a cavidade poderia facilitar a existência de iões centrais maiores. No entanto, as condições básicas utilizadas na condensação fazem partir o quelato quando da formação da camada de azotos terciários não coordenados^[7].

A substituição do hexacloroplatinato de potássio pelo tetracloroplatinato na preparação do catalisador de platina não alterou as suas propriedades físicas e a actividade catalítica é comparável à referenciada. A escolha do catalisador na forma de partículas pequenas (raio de partícula= $r_p < 50 \text{ \AA}$) prendeu-se com o facto da actividade catalítica aumentar com a diminuição do tamanho da partícula, pelo menos para o sistema $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ - MV^{2+} - EDTA-Pt^0 ^[15]. No entanto, para o mesmo sistema a eficiência máxima de produção de hidrogénio foi obtida para partículas protegidas com PVA ou PEG (poli álcool vinílico ou poli

etilenoglicol) com $r_p=20\text{\AA}$ ^[15], $r_p=110\text{\AA}$ ^[16] e mesmo não se observando qualquer variação catalítica para $100\text{\AA}>r_p>1000\text{\AA}$ ^[17]. A protecção das partículas de platina visa essencialmente evitar a sua precipitação após longos tempos de irradiação, da ordem da dezena de horas dependendo da razão mássica polímero/platina^[18], pelo que não pareceu necessária para este tipo de irradiações.

Se se considerar uma partícula de platina como esférica, o número de agregação n , que é dado pelo número de átomos por partícula, vem

$$n = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \cdot \rho \cdot N \cdot \frac{1}{M} = 2.767 \times 10^{29} r_p^3 \quad (5.1)$$

assim como a área por partícula A_p

$$A_p = 12.566 r_p^2 \quad (5.2)$$

e a área do catalisador, por unidade de massa

$$A = \frac{4 \pi r_p^2 \cdot N}{M \cdot n} = 1.40 \times 10^{-7} / r_p \quad (5.3)$$

Os valores obtidos neste trabalho e por outros autores para as propriedades físicas do catalisador encontram-se na tabela 5.1..

A concentração de trabalho escolhida para o catalisador, a mínima para o máximo de produção de hidrogénio, $1.24 \times 10^{-5} \text{ M}$, o que corresponde a $2.4 \text{ mg Pt}^0/\text{dm}^3$, é semelhante à concentração de platina protegida por Carbowax 20 M que produz o máximo de hidrogénio no sistema $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+} - \text{MV}^{2+} - \text{EDTA} - \text{Pt}^0$ ^[18].

$r_p(\text{Å})$	n	$A_p(\text{m}^2)$	$A(\text{m}^2\text{g}^{-1})$	Ref.
11	370	1.52×10^{-17}	130	[15]
12.5	540	1.96×10^{-17}	114	[19]
16	1200	3.22×10^{-17}	82	[18]
20	2214	5.03×10^{-17}	70	[20]
23	3367	6.65×10^{-17}	61	*
30	7465	11.31×10^{-17}	47	[19]

* este trabalho

Tabela 5.1. Valores do raio de partícula de platina, número de agregação, área de partícula e área de catalisador obtidos por diferentes autores.

5.2. Das constantes características

5.2.1. Por espectrofotometria

Definindo a constante de associação para um par iônico presente em solução e a absorvância observada como na expressão (3.1), pode escrever-se

$$\epsilon_{\text{obs}} = \frac{A_{\text{obs}}}{[M]_0} = \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 K_1^0 [A]_0}{f_1 + K_1^0 [A]_0} \quad (5.4)$$

equivalente à expressão deduzida para força iônica constante^[21]. Esta expressão mostra a variação da absorvância, ou mais especificamente da absorvância dividida por uma constante, com a constante de associação termodinâmica e/ou a concentração do anião e está representada na figura 5.3..

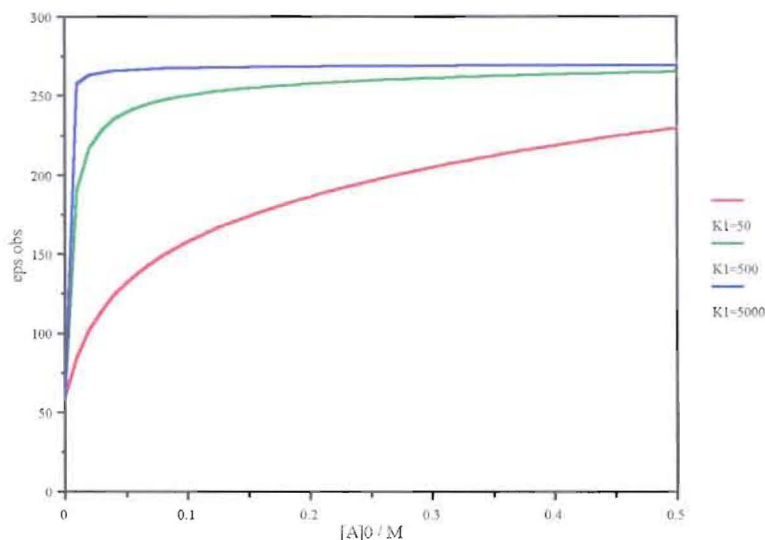


Figura 5.3. Efeito da associação iônica na absorvância para dois iões de carga $3+$ e -1 , $a_M=4.4\text{\AA}$, $a_A=5\text{\AA}$ e $a_{IP}=6\text{\AA}$, segundo a constante de associação termodinâmica.

Nestas curvas podem observar-se 3 zonas distintas: uma primeira região de variação linear, *zona A*, uma zona de saturação para concentrações mais elevadas, *zona C*, e uma de transição entre as duas, *zona B*. Na zona A, $K_1^0[A]_0 \ll f_1$ pelo que a variação é praticamente linear, $\epsilon_{\text{obs}} = \epsilon_0 / f_1 + \epsilon_1 K_1^0[A]_0 / f_1$, o que indica que $([M]_0 - [IP]_1) \gg [IP]_1 \approx [M]_0$. É o que acontece no caso do sepulcrato em solução aquosa com os ácidos carboxílicos não protonados, halogenetos e de um modo geral para associações com constantes termodinâmicas menores que 30. A zona C corresponde a $K_1^0[A]_0 \gg f_1$, pelo que $\epsilon_{\text{obs}} = \epsilon_1 + \epsilon_0 / K_1^0[A]_0$, que tende para $\epsilon_{\text{obs}} = \epsilon_1$. É o exemplo dos aniões de elevada carga como EDTA^{4-} , HEDTA^{3-} e CIT^{3-} . A zona B é a região de mais fácil aplicação da equação do tipo Benesi-Hildebrand. A obtenção de erros maiores para as constantes características nos sistemas que se encontram nas zonas A e C tem a haver com a maior dificuldade de aplicação desta equação.

Como já foi referido, outra fonte de erro nas constantes características é o cálculo do quociente dos factores de actividade. Estes podem ter valores elevados e serem

muito dependentes do parâmetro a e da carga iônica, aumentando com a carga e com a diminuição do raio iônico, figuras 5.4. e 5.5..

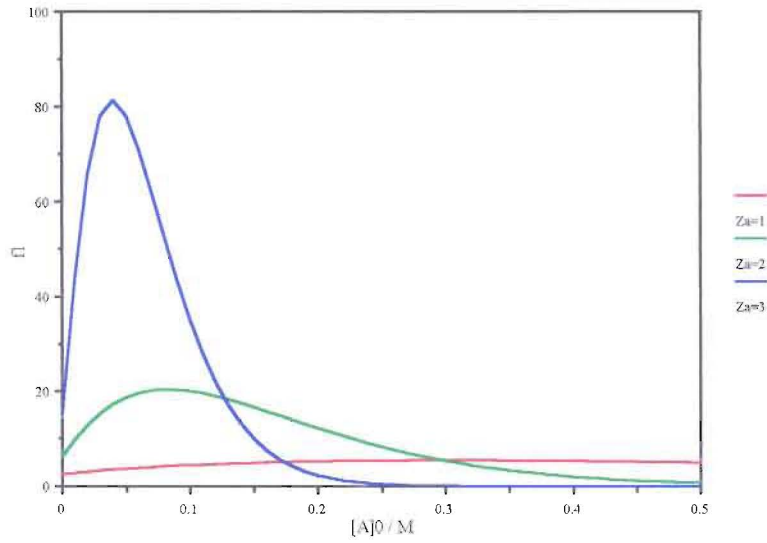


Figura 5.4. Variação do quociente dos factores de actividade f_1 com a carga do anião para $Z_M=3$, $a_M=4.4\text{\AA}$ e $a_A=5\text{\AA}$.

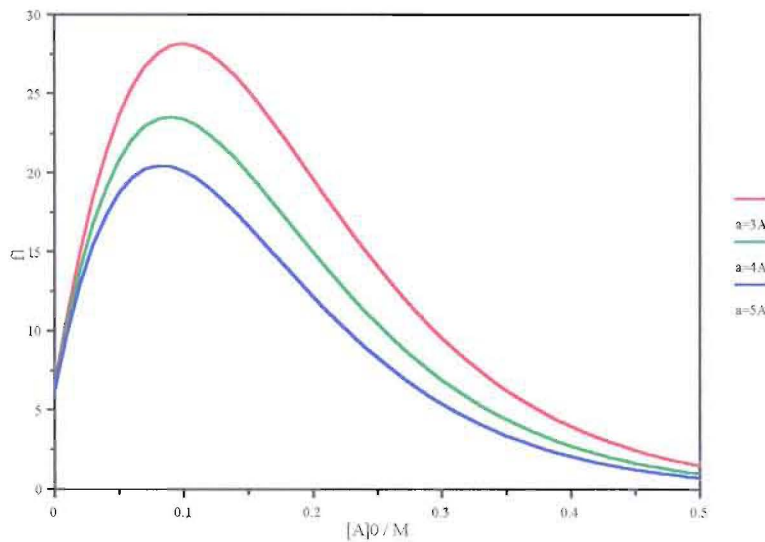


Figura 5.5. Variação do quociente dos factores de actividade f_1 com o parâmetro a do anião, para $a_M=4.4\text{\AA}$, $Z_M=3$ e $Z_A=2$.

Embora seja grande a dependência do quociente dos factores de actividade com a carga, o raio iónico e a concentração, estes não vão implicar grandes variações nas constantes características: por exemplo, uma variação máxima do parâmetro a vai alterar menos de 5% a constante de associação termodinâmica.

Por outro lado, a majoração dos erros das constantes características através da elipse de confiança difere das margens de erro dadas pela recta de mínimos quadrados tanto mais quanto maior fôr a carga do anião e maior a constante de associação. Daí que os intervalos de incerteza para constantes de associação termodinâmicas elevadas, que chegam a atingir os 90% dados pelas elipses de confiança, sejam reduzidos para 10% com as rectas de mínimos quadrados, em alguns casos. De igual modo, para constantes pequenas, intervalos dados pelas elipses da ordem dos 30-40% são reduzidos para cerca de 5%. Em todos os casos as constantes não se alteram de um método para outro, só o intervalo de incerteza é que varia.

Da análise da tabela 4.2. pode então dizer-se que as constantes de associação termodinâmicas em solução aquosa entre $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ e aniões de carga n - tomam valores até 10 para $n=0$ (caso dos ácidos carboxílicos não ionizados), 10^1 - 10^2 para $n=1$, 10^2 - 10^3 para $n=2$, 10^3 - 10^4 para $n=3$ e 10^4 - 10^5 para $n=4$. Os valores de ϵ_i^{313} são da mesma ordem de grandeza para todos os pares iónicos, confirmando a natureza da banda IPCT.

Calculando as concentrações dos diversos pares iónicos presentes em solução como uma função do pH, através das expressões apresentadas no capítulo 3, pode assim definir-se um pK_a de um par iónico como sendo o pH ao qual as concentrações de dois pares iónicos que diferem de um protão são iguais. De facto, a curva da variação da concentração de par iónico com o pH não coincide com a respectiva para o anião que lhe deu origem, mas está desviada para pH's mais ácidos, como já tinha sido mostrado no ajuste das curvas dos rendimentos quânticos, capítulo 4. Seja então um esquema simples como o representado na figura 3.1. para, por exemplo, um ácido diprótico e dois pares iónicos presentes em solução. Definindo as suas constantes de acidez e as correspondentes para os pares iónicos, K_{a_i} e K_{IP_i} respectivamente, vem, por exemplo, através de (3.23)

$$\frac{K_{IP_1}}{K_{a_1}} = \frac{K_1^0 f_2}{K_2^0 f_1} \quad (5.5)$$

onde a fracção dos quocientes dos factores de actividade é menor do que 1 (até 0.1) e a fracção das constantes de associação é muito maior do que 1, pelo que o par iónico é mais ácido que o anião que lhe deu origem. Na tabela 5.2. encontram-se os valores dos pK_{a_i} 's para os pares iónicos estudados.

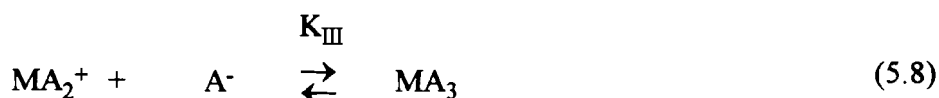
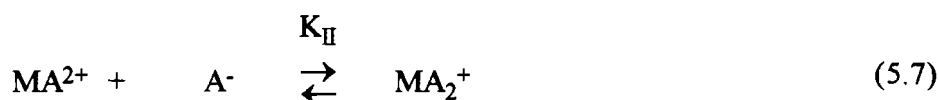
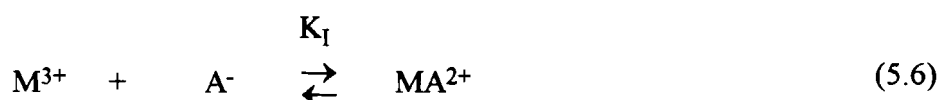
Ácido	Fórmula ou designação	pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	pK_{a_4}
Fórmico	H-COOH	3.55	-	-	-
Acético	CH ₃ COOH	4.50	-	-	-
Láctico	CH ₃ CH(OH)COOH	3.65	-	-	-
Glicólico	CH ₂ (OH)COOH	3.60	-	-	-
Oxálico	HOOC-COOH	1.15	4.00	-	-
Malónico	HOOC-CH ₂ -COOH	2.48	5.35	-	-
Succínico	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	3.72	5.50	-	-
Glutárico	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	3.81	5.30	-	-
Málico	HOOC-CH ₂ -CH(OH)COOH	3.12	5.08	-	-
Tartárico	HOOC[(CH(OH)) ₂ COOH	2.40	4.35	-	-
Maleico	HOOCCH=CHCOOH cis	1.65	6.55	-	-
Cítrico	CIT	2.62	4.33	5.70	-
Etilenodiamina tetraacético	EDTA	1.50	2.90	5.61	8.10

Tabela 5.2. Valores de pK_a 's para os pares iónicos contendo $Co(sep)^{3+}$ e um ácido carboxílico em solução aquosa a 25°C.

Assim como o par iónico apresenta propriedades ácido-base diferentes do respectivo anião, também as referentes ao complexo do metal de transição vão se alterar: a variação espectral do $Co(sep)^{3+}$ representada na figura 4.3. para pH's básicos, devido à

desprotonação de um azoto coordenado, não se observa na mesma gama de pH quando este se encontra associado, tanto mais quanto maior for a constante de associação. Este pK_a para os pares iónicos vem maior do que o do $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ não associado, 11.0 ± 0.5 a 25°C para este complexo, valor comparável aos obtidos para macrobicyclos semelhantes^[22], situando-se para a maior parte dos pares iónicos numa gama de pH maior do que 13.

A associação iónica contendo iões de complexos de metais de transição só foi estudada a nível de par iónico, quer dizer, associação entre dois iões, pelo menos em solução aquosa, mesmo quando o par iónico formado possui carga, sendo possível ele próprio associar-se. Embora fosse desenvolvida alguma teoria sobre este problema^[23] e aparecessem tentativas de detecção destas associações de ordem superior, por exemplo por RMN ^{59}Co ^{[24][25]}, os resultados nunca foram de confiança para solventes de constante dielétrica superior a 20. Para confirmar que outras possíveis associações não alteram as constantes características dos pares iónicos obtidas espectrofotometricamente, escolheu-se um anião de carga unitária, de modo que o par iónico com o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ tenha carga máxima, +2, e portanto maior tendência para se associar ao anião^[26]. Seja então o complexo M^{3+} que se associa ao anião A^-



e a absorvância, para um percurso óptico unitário, dada por

$$A_{\text{obs}} = \epsilon_M[\text{M}^{3+}]_0 + (\epsilon_I - \epsilon_M)[\text{MA}^{2+}] + (\epsilon_{II} - \epsilon_M)[\text{MA}_2^+] + (\epsilon_{III} - \epsilon_M)[\text{MA}_3] \quad (5.9)$$

onde todas as constantes têm o significado já definido. De modo semelhante ao já referido para o par iónico, obtém-se a equação do tipo Benesi-Hildebrand adaptada para força iónica variável

$$\frac{[M]_0[A^-]_0}{\Delta A^\lambda} \frac{1}{f_1} = \frac{1}{\beta_1 K_1^0} + \frac{\beta_2 [A^-]_0}{\beta_1 f_1} \quad (5.10)$$

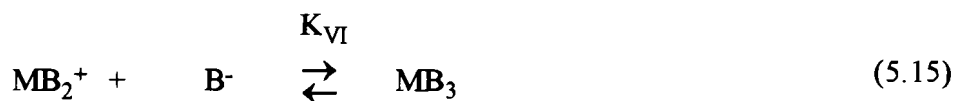
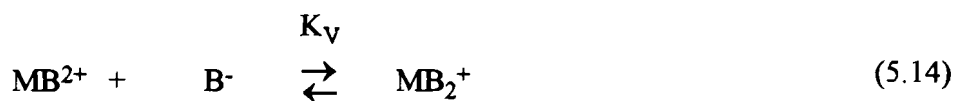
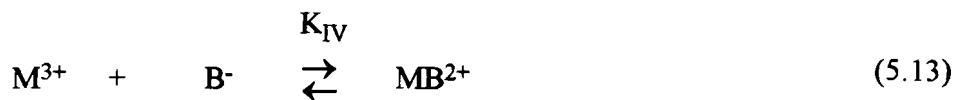
onde

$$\beta_1 = \Delta \varepsilon_I + K_{II}^0 \Delta \varepsilon_{II} [A^-]_0 / f_2 + K_{II}^0 K_{III}^0 \Delta \varepsilon_{III} [A^-]_0^2 / (f_2 f_3) \quad (5.11)$$

$$\beta_2 = 1 + K_{II}^0 [A^-]_0 / f_2 + K_{II}^0 K_{III}^0 [A^-]_0^2 / (f_2 f_3) \quad (5.12)$$

Para o caso particular do par iónico, a equação (5.10) resume-se à equação (3.16).

Comparando estes estudos com outros feitos a força iónica constante, com adição de um ião *inocente* B⁻, há que considerar igualmente as associações deste, embora não detectáveis. Assim, para um novo conjunto de equilíbrios a adicionar a (5.6)-(5.8)



vem então

$$\frac{[M]_0[A^-]_0}{\Delta A^\lambda} = \frac{1 + \alpha_1[B^-]_0}{\alpha_2 K_1} + \frac{\alpha_3[A^-]_0}{\alpha_2} \quad (5.16)$$

onde

$$\alpha_1 = K_{IV}(1 + K_V[B^-]_0 + K_V K_{VI}[B^-]_0^2) \quad (5.17)$$

$$\alpha_2 = \Delta \varepsilon_I + K_{II} \Delta \varepsilon_{II}[A^-]_0 + K_{II} K_{III} \Delta \varepsilon_{III}[A^-]_0^2 \quad (5.18)$$

$$\alpha_3 = 1 + K_{II}[A^-]_0 + K_{II} K_{III}[A^-]_0^2 \quad (5.19)$$

Novamente, a equação (5.16) reduz-se à equação (5.10) se as constantes de associação do anião B forem consideradas nulas.

O anião A escolhido foi o iodeto, visto o sistema com o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ já ter sido estudado fotoquimicamente a 313 nm com base nos rendimentos quânticos observáveis^[27] mas não através dos rendimentos quânticos corrigidos. Nas tabelas 5.3. e 5.4. estão representadas as constantes características das associações correspondentes aos equilíbrios (5.6) - (5.8) e (5.13) - (5.15) para força iônica variável e força iônica constante, 0.1 M.

Equilíbrios considerados	K_I^0	$\varepsilon_I^{313} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	K_{II}^0	$\varepsilon_{II}^{313} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
(5.6)	10.9±0.2	1869±40	-	-
(5.6)+(5.7)	11.9±0.9	1755±80	1.7±1.4	1555±1000

Tabela 5.3. Constantes características do par e do trio iônico do sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{I}^-$ para força iônica variável.

Calculando os factores de actividade para a força iónica 0.1 M, as constantes da tabela 5.4. correspondem a constantes de associação termodinâmicas, com valores de $K_I^0=10.9$, considerando só o equilíbrio (5.6), 13.7 e 1.4 para K_I^0 e K_{II}^0 respectivamente, para os equilíbrios (5.6) e (5.7) e 20.5 e 8.2 para K_I^0 e K_{IV}^0 respectivamente, para os equilíbrios (5.6) e (5.13).

Equilíbrios considerados	K_I	$\epsilon_I^{313} (M^{-1}cm^2)$	K_{II}	$\epsilon_{II}^{313} (M^{-1}cm^2)$	K_{IV}
(5.6)	2.4±0.1	1923±65	-	-	-
(5.6)+(5.7)	3.0±0.1	1557±50	0.5±0.4	1535±1500	-
(5.6)+(5.13)	4.5±0.2	1240±35	-	-	1.8±0.8

Tabela 5.4. Constantes características do par e do trio iónico do sistema $Co(sep)^{3+}.I^-$ para força iónica constante, 0.1 M.

Da análise dos valores destas duas tabelas pode afirmar-se que as constantes calculadas com força iónica constante e força iónica variável para o par iónico são iguais, não se obtendo evidência experimental da associação referente ao equilíbrio (5.7), formação do trio iónico: o ajuste das curvas considerando este equilíbrio fornece uma constante com grande margem de incerteza.

Por outro lado, quando se calcula a fracção de luz absorvida pelo par iónico a este comprimento de onda, dependente das constantes características, observa-se uma pequena incerteza associada a esse valor, quando comparada com as incertezas das próprias constantes. Definindo as fracções de luz absorvida para o par e o trio iónico como $j_I^{313} = \epsilon_I^{313} [MA_2^+] / A_{obs}$ e $j_{II}^{313} = \epsilon_{II}^{313} [MA_2^+] / A_{obs}$, obtém-se $j_I^{313} = 0.73 \pm 0.02$ quando só o equilíbrio (5.6) é considerado e $j_I^{313} = 0.7 \pm 0.1$ e $j_{II}^{313} = 0.04 \pm 0.09$ quando se consideram os equilíbrios (5.6) e (5.7), figura 5.6.^[26] Assim, a fracção de luz absorvida pelo par iónico é constante quer se considere ou não a existência do trio iónico e este, se existir, não absorve significativamente a este comprimento de onda. Daí que os rendimentos quânticos corrigidos de formação de iodo

molecular permanecem inalterados quando se consideram outros equilíbrios além do equilíbrio (5.6).

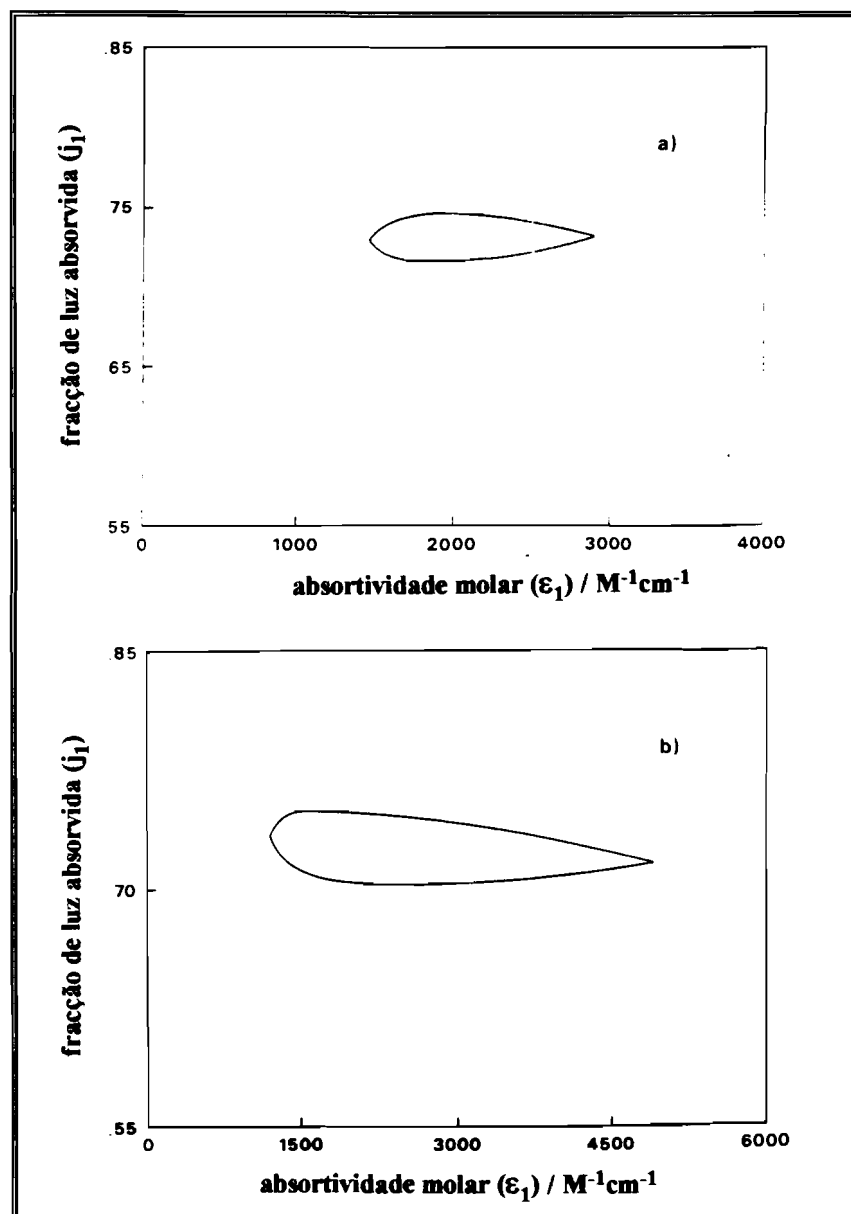


Figura 5.6. Região de confiança para a fracção de luz absorvida para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{I}^-$ para a) força iónica constante e igual a 0.1 M, b) força iónica variável.^[26]

5.2.2. Por espectroscopia de RMN ^{59}Co

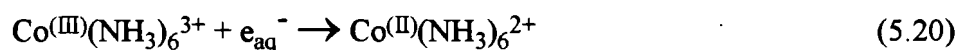
O tipo de interação usualmente utilizado para explicar os desvios químicos observados pela adição de um sal a um ião de um complexo de metal de transição na formação de um par iônico é a interação por pontes de hidrogénio entre o anião com pares de electrões não partilhados e um átomo de hidrogénio pertencente à 1ª esfera de coordenação do complexo. Na formação das pontes de hidrogénio os átomos adjacentes ao hidrogénio terão um acréscimo de carga pelo que vão aumentar a blindagem no átomo de cobalto. Quanto maior a blindagem, maior a deformação electrónica à volta do ião cobalto e maior o desvio químico observado. Pode ordenar-se a importância das ligações por pontes de hidrogénio como $\text{I}^- \approx \text{ClO}_4^- < \text{Br}^- \approx \text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ [28], que corresponde à ordem crescente observada para os desvios químicos [29]. Por haver aniões que formam pontes de hidrogénio menos fortes do que a água, como é o caso do iodeto e do perclorato, os desvios químicos observados para estes sistemas são positivos, no sentido que a banda de ressonância desloca-se para campo baixo. A detecção da formação de um par iônico pode ser vista como uma competição entre o anião e as moléculas de água que rodeiam o catião. Os casos do brometo, praticamente inocente por esta técnica e facilmente observável por espectrofotometria, e do perclorato, com uma constante pequena mas mensurável e inocente por espectrofotometria, vêm dar peso à hipótese que métodos diferentes podem implicar constantes diferentes. De um modo geral, as constantes calculadas por espectrofotometria apresentam-se iguais ou menores do que as obtidas por RMN ^{59}Co [30], embora haja casos que dentro do erro experimental não se possa diferenciá-las [31]. Mesmo entre técnicas como desvio químico e alargamento de banda, as constantes obtidas pela primeira são maiores do que as da segunda [32].

Quando se procura evidência experimental da formação do trio iônico, aplicando as equações derivadas dos equilíbrios (5.6) e (5.7), em tudo semelhantes à equação (5.10), os resultados apresentam-se com incertezas muito grandes, pelo que nada se pode concluir da existência daquela associação.

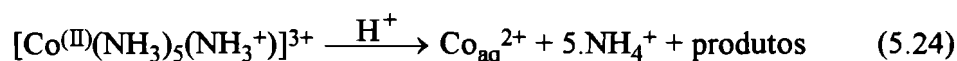
5.3. Da fotoquímica de pares iônicos

5.3.1. Pares iônicos contendo aniões de ácidos carboxílicos

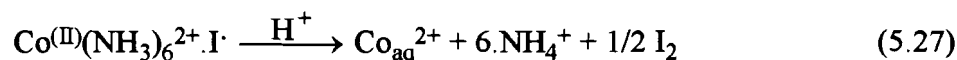
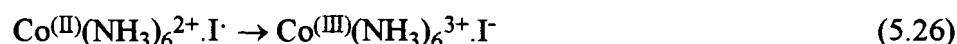
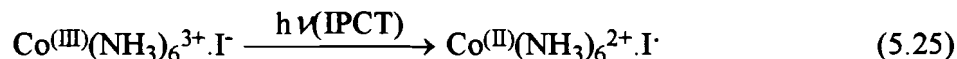
Como já foi referido, os complexos de Co(III) dão, regra geral, decomposição redox quando irradiados em solução aquosa nas bandas *LMCT* ou *IPCT*. Estas fotodecomposições por redução do complexo de Co(III), como por exemplo o ião hexaminacobalto(III), $\text{Co}^{\text{(III)}}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, podem ser feitas através de radiólise pulsada^[33],



onde a constante cinética para a reacção (5.21) é maior do que 10^3 s^{-1} ^[33], por excitação na banda LMCT, com $\Phi_{\text{LMCT}}=0.16$ ^[34] a 20°C, $\lambda_{\text{irr}}=254 \text{ nm}$,



ou por excitação na banda IPCT, por exemplo com iodeto, onde $\Phi_{\text{IPCT}}=0.20$ ^[35] a 25°C, $\lambda_{\text{irr}}=370 \text{ nm}$,



A quelação do ião Co^{3+} reduz o rendimento quântico de decomposição, embora essa redução não seja significativa: por radiólise pulsada, o trisetilenodiamina de Co(III),

Co(en)_3^{3+} , perde os ligandos numa reacção cuja constante cinética é maior do que 25 s^{-1} [33], enquanto que por excitação na banda LMCT, $\Phi_{\text{LMCT}}=0.13$ [34] a 20°C , $\lambda_{\text{irr}}=254 \text{ nm}$.

Por encapsulação do ião Co^{3+} ao longo do seu eixo C_3 a partir do Co(en)_3^{3+} , usando NH_3 e CH_2O [36], figura 5.7. [37] consegue-se restringir ainda mais o movimento nuclear dos átomos constituintes dos ligandos. Ao complexo assim formado deu-se o nome de *sepulcrato de cobalto(III)*, Co(sep)^{3+} .

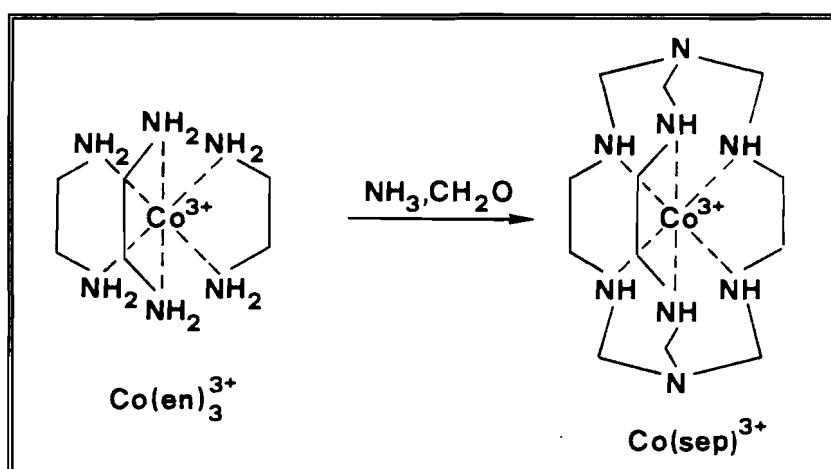


Figura 5.7. Reacção de encapsulação a partir de Co(en)_3^{3+} para se obter Co(sep)^{3+} [37].

Os três complexos de cobalto(III) referidos, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, Co(en)_3^{3+} e Co(sep)^{3+} , têm espectros de absorção semelhantes, à excepção da banda CT do Co(sep)^{3+} que é bem mais intensa, o que indica que as curvas de potencial deverão ser idênticas, figura 5.8. [37]. Embora a encapsulação não altere muito a primeira esfera de coordenação, pois os átomos de azoto permanecem praticamente no mesmo sítio nos três complexos, introduz grandes restrições ao movimento nuclear de grande amplitude e especialmente à dissociação das unidades de coordenação. Assim, o carácter dissociativo da LMCT não consegue competir com o decaimento não radiativo para o estado fundamental e o complexo não se dissocia quando se dá a reacção fotoquímica redox, excepto para soluções ácidas concentradas, $\text{pH}<1$. De facto, a constante cinética para a reacção (5.29) é cerca de $1.2 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1], mostrando

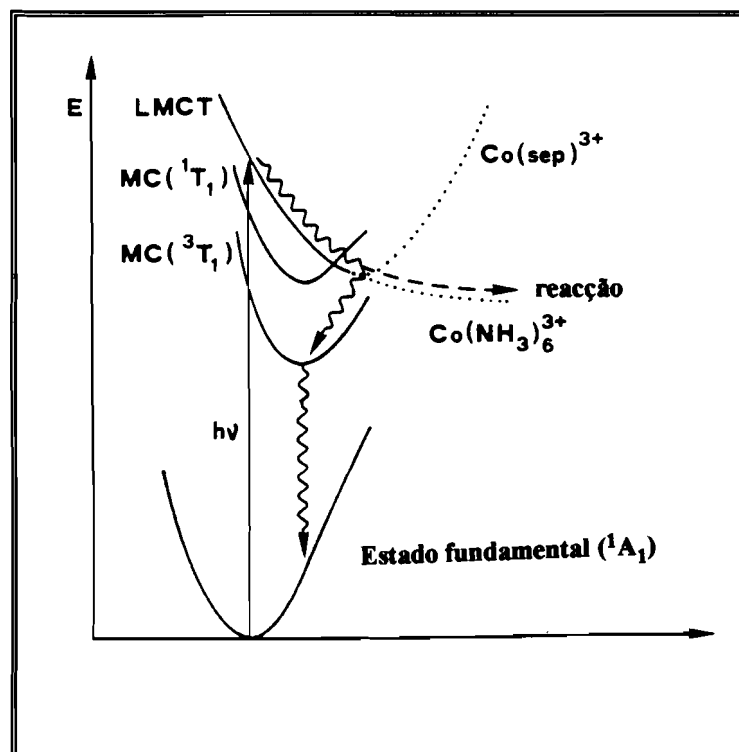
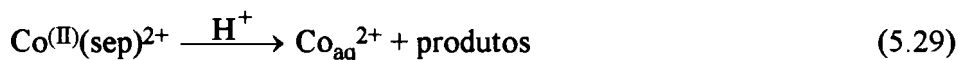
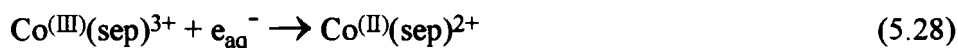
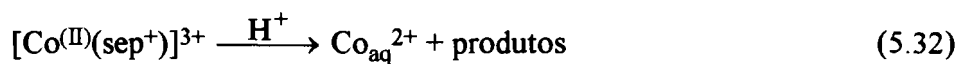
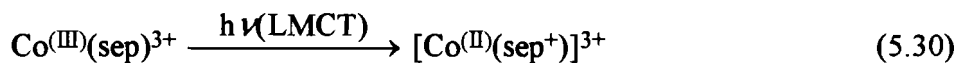


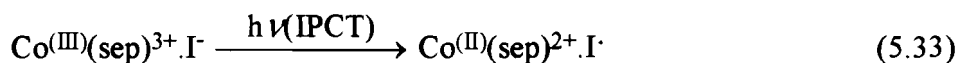
Figura 5.8. Representação esquemática das curvas de potencial para complexos de Co(III) lábeis e inertes à reação fotoquímica redox.^[37]



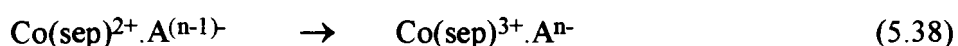
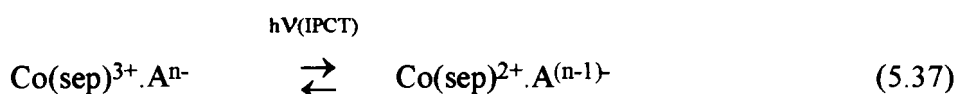
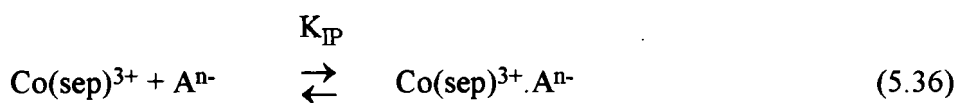
o $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ uma inércia química que não permite a decomposição: por excitação na banda LMCT, $\Phi_{\text{LMCT}} < 10^{-6}$ [27], $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$,



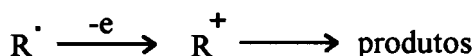
e por excitação na banda IPCT, por exemplo com iodeto, $\Phi_{\text{IPCT}} < 10^{-6}$ [27], $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$.



Soluções aquosas contendo pares iônicos do tipo $\text{Co(sep)}^{3+} \cdot \text{A}^{n-}$, onde A^{n-} é um anião orgânico contendo um ou mais grupos carboxílicos, sujeitas a irradiação de energia correspondente a 313 nm, na ausência de oxigênio molecular, produzem e acumulam Co(sep)^{2+} conforme o esquema reaccional seguinte:



Estas descarboxilações podem ser geradas por via química, electroquímica e fotoquímica, representadas de um modo geral como



embora o mecanismo ainda levante alguma polémica pela sua complexidade, especialmente na via electroquímica. No entanto, a existência do radical R^\cdot foi provada para uma série numerosa de grupos, quer para grupos pequenos como o metil quer para grupos mais volumosos como o trifenilmetil^[38]. Por exemplo, para um anião dicarboxílico de cadeia linear sem grupos hidroxilos o esquema geral das reacções de Kolbe pode ser representado como o da figura

5.9., caso do ácido adípico^[39]. Por electrólise (*reacção electro-Kolbe*) e após a primeira descarboxilação e produção do radical monocarboxilato, forma-se o ião VII e como produtos finais obtêm-se álcoois (VIII), lactonas (IX) e olefinas (X)^[39]. Fotoquimicamente (*reacção foto-Kolbe*), normalmente produz-se os monocarboxilatos, especialmente para cadeias longas, que posteriormente podem dar *n*-alcanos. Para o caso do ácido adípico e utilizando catalisadores como o Pt/TiO₂ obtêm-se predominantemente o *n*-alcano (espécie II), produzido via ácido valérico^[39].

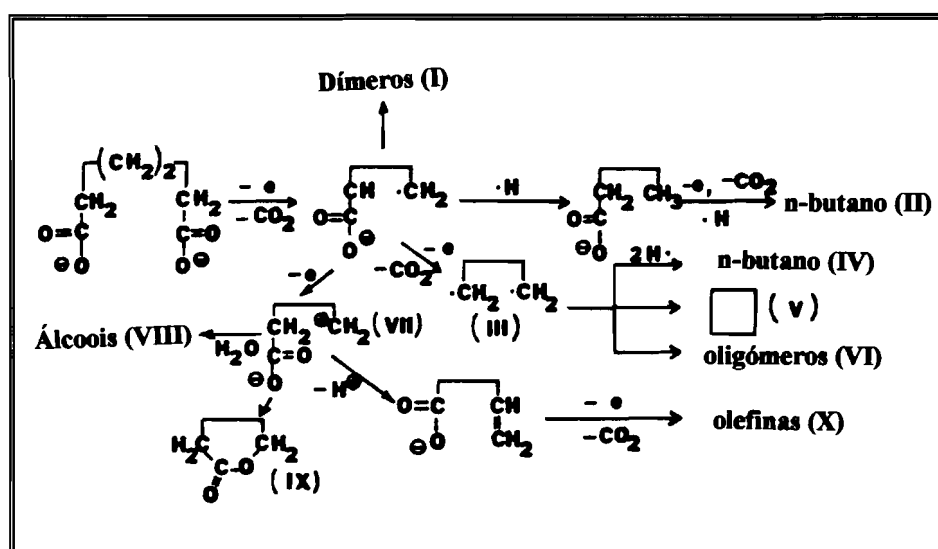


Figura 5.9. Esquema geral das descarboxilações de Kolbe para um ácido dicarboxílico, caso do ácido adípico^[39].

Quando o anião A é o oxalato, o esquema reaccional (5.36)-(5.41) pode ser visto como o representado na figura 5.10..

Desde há muito que é conhecido^[40] que o oxalato por perda de um electrão produz o radical $C_2O_4^{\cdot-}$, com um tempo de semi vida de $0.3 \mu s$ ^[41], que por sua vez descarboxila dando $CO_2^{\cdot-}$ com grande irreversibilidade devido à sua elevada reactividade. O pK_a deste radical é de 1.4 ^[42] pelo que, nas condições experimentais deste trabalho, se encontra sempre na sua forma ionizada. O seu potencial de redução calculado recentemente como

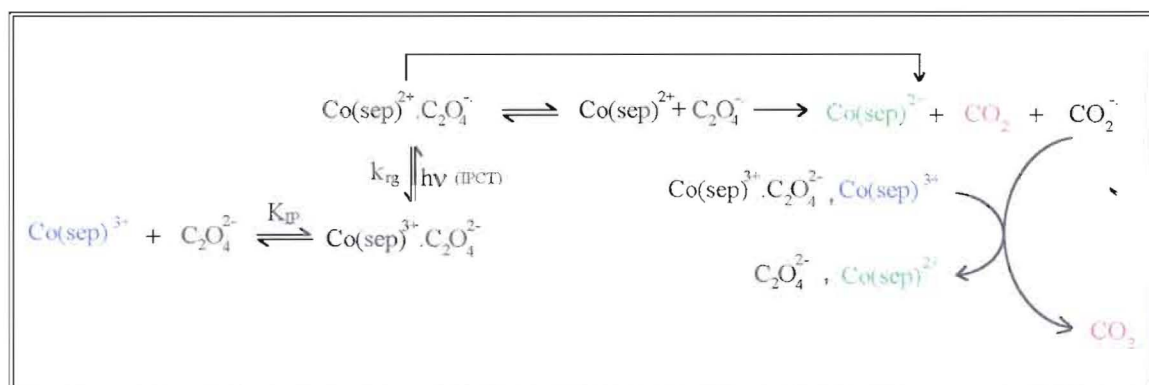


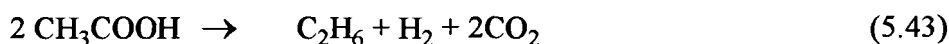
Figura 5.10. Esquema reaccional da irradiação do par iónico $\text{Co(sep)}^{3+} \cdot \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

$-1.85 \pm 0.06 \text{ V}^{[43]}$, indica que é um forte redutor; reage rapidamente com amino complexos de cobalto, com constantes de velocidade da ordem dos 10^8 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [44].

Este sistema contendo oxalato apresenta rendimentos quânticos corrigidos muito superiores a todos os outros sistemas, provavelmente devido à reactividade de $\text{CO}_2^{\cdot-}$, de modo que a reacção de recombinação na gaiola de solvente k_{rg} (do inglês *cage recombination*) seja desprezável. Da figura 4.23. nota-se que a relação $\text{Co(sep)}^{2+}/\text{CO}_2$ é de 1:1 para pH's mais elevados, pelo que $\text{CO}_2^{\cdot-}$ vai reduzir uma outra molécula de Co(sep)^{3+} . Esta relação é observada em toda a gama de pH, o que seria de esperar tendo em conta o pK_a do radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$.

Já nos sistemas contendo lactato e glicolato, ambos monocarboxilatos, a produção de CO_2 é metade da de Co(sep)^{2+} o que indica que os radicais formados, $\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{OH})$ e $\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$ respectivamente, irão após a descarboxilação igualmente reduzir outra molécula de Co(sep)^{3+} .

No caso do acetato, embora o sistema seja muito pouco reactivo e os rendimentos quânticos observáveis estejam perto do limite de detecção, nota-se que a produção de metano é menor ou igual do que a de CO_2 , figura 4.20.. Quer pela reacção de electro Kolbe quer pela reacção de foto Kolbe produzem-se metano, dióxido de carbono, hidrogénio e etano, com composições dependentes da técnica e do catalisador utilizados^{[45],[46]}.



Pode levantar-se a hipótese que neste sistema de par iónico haja uma pequena produção de etano, através da recombinação de dois radicais **R**, o que não seria detectável pela coluna usada no cromatógrafo gasoso, e implicaria uma diminuição do rendimento quântico corrigido de produção de CH_4 . De facto, se só a reacção (5.42) fosse eficaz, observar-se-ia uma razão de $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 = 1$. No entanto, se a reacção (5.43) se desse na mesma extensão que a (5.42) a razão diminuiria para 1/3, e para zero se só se observasse a reacção (5.43). Neste sistema de par iónico a razão de $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ tem valores de 0, 0.37, 0.71 e 0.95 para pH's de 4.5, 5.2, 5.9 e 7.5, respectivamente, o que indica um aumento da extensão da reacção de produção de metano face à reacção de recombinação dos radicais metilo com produção de etano à medida que o pH aumenta. Resultados obtidos da fotodecomposição do ácido acético sobre catalisadores do tipo Pt/TiO_2 ^[47] mostram igualmente uma dependência do pH na formação dos dois gases: para pH's elevados há uma maior produção de metano do que etano, enquanto que para pH's mais ácidos essa razão não é tão acentuada.

Os sistemas dos ácidos málico e malónico apresentam maior produção de CO_2 do que Co(sep)^{2+} , facto que não é explicável por nenhum mecanismo referenciado; a descarboxilação do radical não envolvendo o Co(sep)^{3+} parece a única hipótese.

A descarboxilação do citrato através da fotólise de par iónico mostra uma relação $\text{Co(sep)}^{2+}/\text{CO}_2$ dependente do pH, figura 5.11..

Para pH elevado, o par iónico é constituído por CIT^{3-} e a relação de Co(sep)^{2+} e de CO_2 formados é de 1:1, indicando que o radical após a primeira descarboxilação deve proceder a uma nova descarboxilação, reduzindo uma outra molécula de Co(sep)^{3+} ^[48]. Para pH's baixos, a relação $\text{Co(sep)}^{2+}/\text{CO}_2$ é de 2:1, pelo que o radical após a primeira descarboxilação deve reduzir uma outra molécula de Co(sep)^{3+} sem no entanto se descarboxilar.

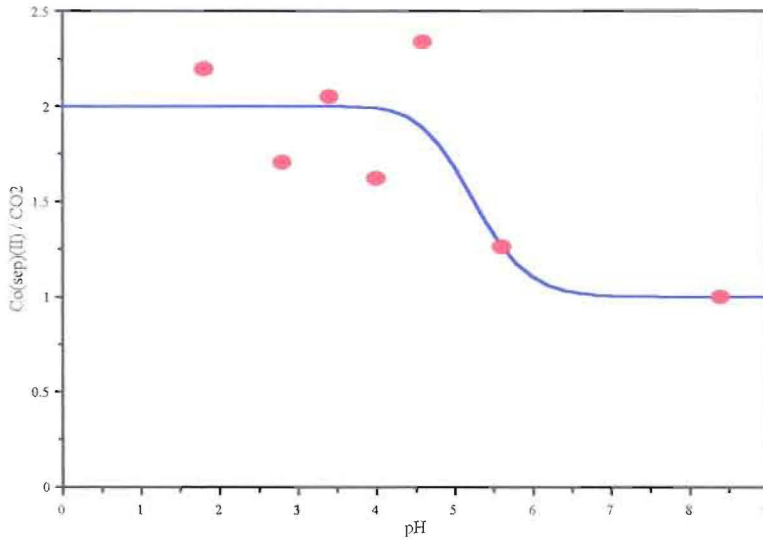


Figura 5.11. Variação da relação $\text{Co(sep)}^{2+}/\text{CO}_2$ com o pH para o sistema Co(sep)^{3+} .CIT, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$.

No caso do EDTA só dois dos quatro pares iônicos são reactivos a este comprimento de onda, mostrando uma relação $\text{Co(sep)}^{2+}/\text{CO}_2$ de 1:1 em qualquer dos casos, indicando que o mecanismo deve ser semelhante para ambos. Por radiólise pulsada do ião EDTA^{4-} formam-se os radicais que se mostram na figura 5.12.^[49]

Como os azotos têm pK_a 's de 0.0 e 1.5^[50] não estão protonados nas condições experimentais.

Em meio alcalino, o radical **I** é o mais importante, o **II** desprotona para dar o radical **I**, o **III** praticamente não se forma e o radical **IV** dá o radical **I** por rearranjo interno^[49].

(O radical **I** é um redutor e produz $\text{R-CH}_2-\overset{+}{\text{N}} \begin{matrix} \equiv \text{CH-COO}^- \\ \searrow \text{CH}_2-\text{COO}^- \end{matrix}$, por exemplo, quando reduz MV^{2+}).

Por fotólise contínua do par iónico contendo EDTA a carga positiva resultante da transferência electrónica encontra-se no azoto, radical **II**, que desprotona rapidamente para dar o radical **I**^[51], que deverá descarboxilar. Não é de esperar que o radical **I** reduza uma outra molécula de Co(sep)^{3+} , pois essa redução não é uma descarboxilação o que implicaria que a razão $\text{Co(sep)}^{2+}/\text{CO}_2$ seria diferente de 1:1.

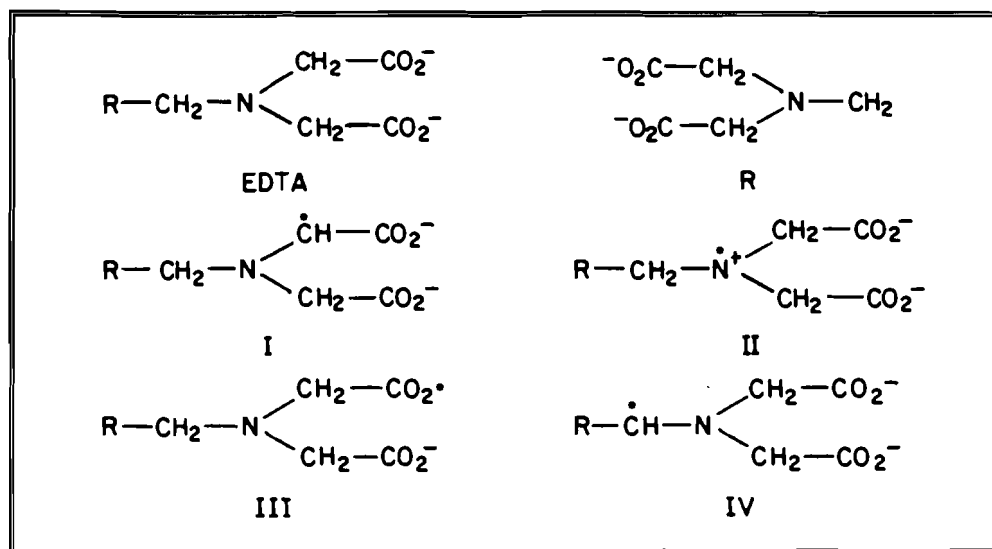


Figura 5.12. Radicais formados por radiólise pulsada de soluções aquosas contendo EDTA^[49].

Por último, o sistema com tartarato mostrou alguma dificuldade de análise devido à fraca solubilidade do hidrogenotartarato, existente numa gama de pH entre 2 e 4.5. Os resultados obtidos levam a crer que o rendimento quântico corrigido para este anião seja maior do que para o anião tartarato. A inserção de um ou mais grupos hidroxilo na cadeia linear dos ácidos dicarboxílicos deve facilitar a transferência de carga e/ou reduzir as reacções inversas, como se pode observar pelo aumento do rendimento quântico corrigido para a série succinato, malicato e tartarato. Por outro lado, os ácidos dicarboxílicos de cadeia linear HOOC-(CH₂)_n-COOH mostram uma reactividade reduzida para n ≥ 1 devido à reacção de recombinação ser mais importante do que no caso de n = 0.

Experiências feitas com o sistema Co(sep)³⁺.Ox em soluções saturadas em ar a pH=6.7 e pH=4.5 mostram que o rendimento quântico corrigido de produção de CO₂ vem igual ao obtido para soluções desarejadas, ou seja, a presença do oxigénio não influencia a foto-oxidação do substracto orgânico, o que já tinha sido visto para o mesmo sistema a pH mais ácido^[52].

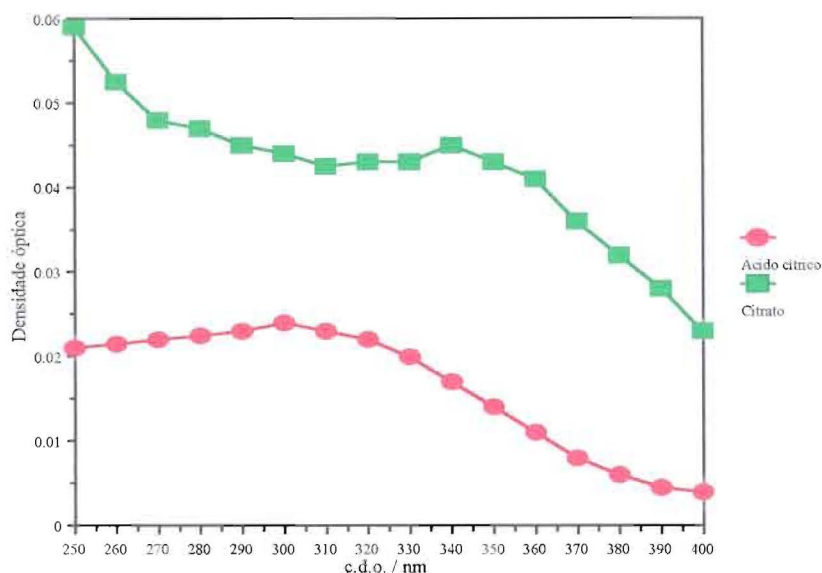


Figura 5.13. Variações espectrais observadas por radiólise pulsada, 10 μ s após o pulso, de soluções saturadas em N_2O contendo CIT^{3-} a $pH=12.80$, Dose=3.99 Krad e H_3CIT a $pH=2.06$, Dose=3.85 Krad, ambas 0.1 M, percurso óptico de 2 cm.

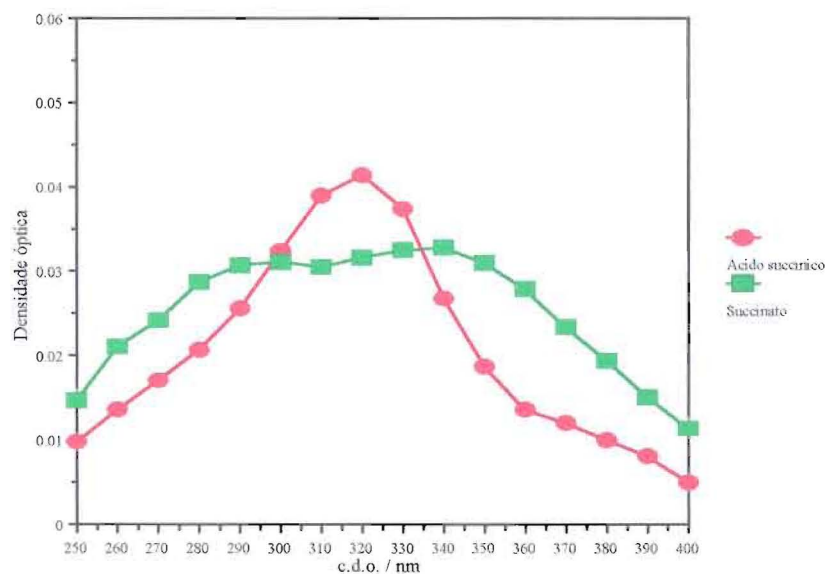


Figura 5.14. Variações espectrais observadas por radiólise pulsada, 10 μ s após o pulso, de soluções saturadas em N_2O contendo Suc^{2-} a $pH=12.50$, Dose=3.02 Krad e H_2Suc a $pH=2.54$, Dose=3.11 Krad, ambas 0.1 M, percurso óptico de 2 cm.

A radiólise pulsada de soluções aquosas saturadas em N_2O (2.5×10^{-2} M à temperatura ambiente) contendo CIT^{3-} a $pH=12.80$, H_3CIT a $pH=2.06$, Suc^{2-} a $pH=12.50$ e H_2Suc a $pH=2.54$, todas com concentração 0.1 M, produziram os transientes cujos os espectros de absorvância se encontram nas figuras 5.11. e 5.12.^[53]

O transiente produzido do ácido succínico apresenta um máximo a 320 nm cujo sinal desaparece na gama de tempo de 1 ms segundo uma cinética equivalente a 2ª ordem (relação linear entre o inverso da variação da densidade óptica e o tempo), ($k_{ap}=2.8 \times 10^5$), enquanto que o do succinato mostra dois ombros a 340 nm e a 290 nm, existente numa gama de tempo de 10 ms e decaindo segundo uma cinética do tipo de 2ª ordem com $k_{ap}=5.2 \times 10^4$. No caso do ácido cítrico, a espécie transiente produzida a pH ácido possui um ombro a cerca de 300 nm, com um sinal durante 100 μs e decaindo como 2ª ordem ($k_{ap}=1.78 \times 10^5$), enquanto que para pH básico, o transiente do citrato apresenta um ombro a 340 nm decaindo em 10 ms segundo uma constante equivalente a 2ª ordem ($k_{ap}=1.4 \times 10^3$).

Foi igualmente testada a reacção entre os radicais formados do ácido succínico e do succinato e o metil viologénio, MV^{2+} , e notou-se que os radicais não são redutores do dicatião, ou seja, o seu potencial deverá ser superior a -0.44 V^[53]. Mesmo não sendo estes os radicais produzidos fotoquimicamente nos sistemas de par iónico, o facto de terem um potencial não muito redutor (quando comparados com o do radical $CO_2^{\cdot-}$), leva a supôr que os radicais formados na reacção fotoquímica de transferência electrónica do par iónico tenham igualmente dificuldade na redução do $Co(sep)^{3+}$ ($E^0=-0.30$ V) e a reacção de recombinação seja predominante, o que diminuiria os rendimentos quânticos observável e corrigido e aumentaria a hipótese de se detectar rendimentos quânticos de formação de CO_2 maiores do que os rendimentos quânticos de formação de $Co(sep)^{2+}$, facto que é na realidade observado, figura 4.24. e tabela 4.5..

5.3.2. Par iónico do sistema $Co(sep)^{3+}.I^-$

O sistema $Co(sep)^{3+}.I^-$ está representado na figura 5.15., com excitação na banda IPCT em meio não muito ácido, $pH > 2$.

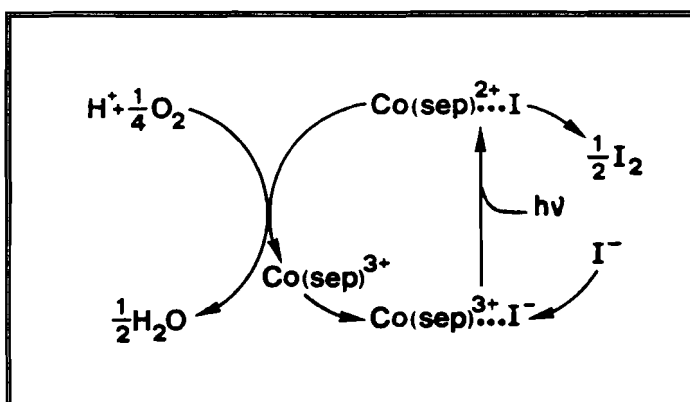


Figura 5.15. Oxidação de I^- a iodo molecular pelo oxigênio, fotossensibilizada pelo par iônico $\text{Co(sep)}^{3+}\cdot\text{I}^-$, $\text{pH}=5.5$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$ ^[37].

Para este sistema foram calculados os rendimentos quânticos corrigidos de formação de iodo molecular, mais concretamente os rendimentos quânticos de formação de $1/2 \text{I}_3^-$, com base nos rendimentos quânticos observáveis já publicados para 313 nm ^[27], definindo as frações de luz absorvidas pelo par iônico, tabela 5.5.^[26]

$[\text{I}^-] / \text{M}$	j_{I}^{313}	$10^3 \times \Phi_{\text{obs}}$	$10^3 \times \Phi_{\text{corr}}$
0.025	0.55	0.47	0.85
0.050	0.66	1.02	1.55
0.10	0.74	1.43	1.93
0.15	0.79	2.04	2.59
0.20	0.82	2.32	2.83

Tabela 5.5. Rendimentos quânticos observáveis e corrigidos de formação de $1/2 \text{I}_3^-$ e fração de luz absorvida pelo par iônico $\text{Co(sep)}^{3+}\cdot\text{I}^-$, $[\text{Co(sep)}^{3+}]_0=5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}}=313 \text{ nm}$, $\text{pH}=5.5$, $K_{\text{I}}^0=10.9$ e $\epsilon_{\text{I}}^{313}=1869 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ^[26].

Embora o $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$ seja inerte em solução aquosa em meio ácido, a respectiva espécie reduzida não o é. De facto, o $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ decompõe-se em meio ácido $\text{pH} \leq 1$, com uma constante cinética de $1.2 \times 10^{-2} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [1], suficiente para competir com a reacção de oxidação, pelo que todas as medições foram feitas a pH's mais elevados.

É evidente que a variação do rendimento quântico observável com a concentração de iodeto não depende só da concentração de par iónico, pois observa-se uma variação idêntica nos rendimentos quânticos corrigidos. Este aumento do rendimento quântico com a concentração, figura 5.16., indica que um ou mais passos bimoleculares em que o I^- é um dos reagentes contribuem para o mecanismo global da reacção^[26], figura 5.17.^[54], equações (5.44)-(5.49).

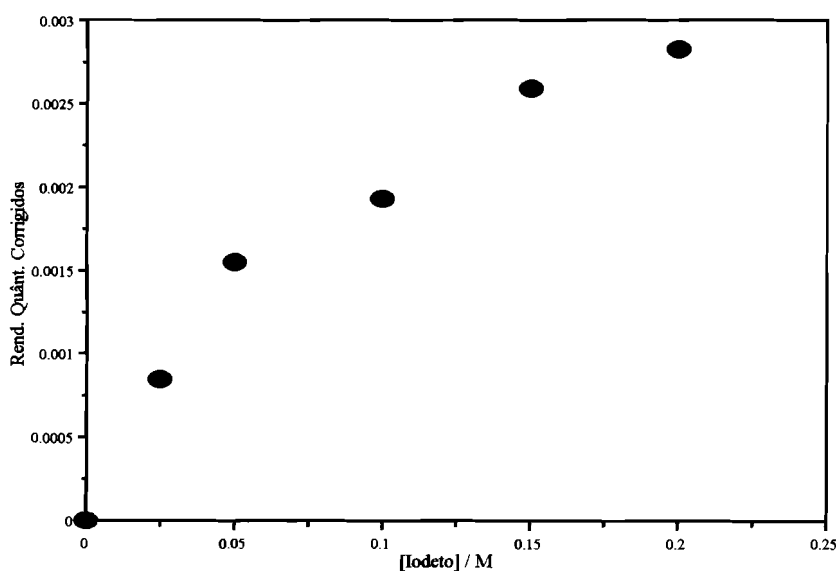
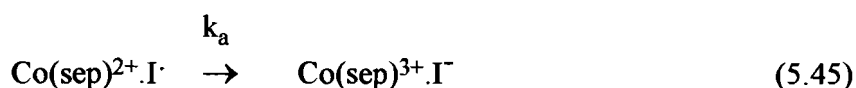
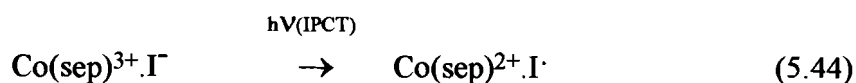


Figura 5.16. Variação do rendimento quântico corrigido de formação de $1/2 \text{I}_3^-$ com a concentração de iodeto para o sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+} \cdot \text{I}^-$, $\lambda_{\text{irr}} = 313 \text{ nm}$.



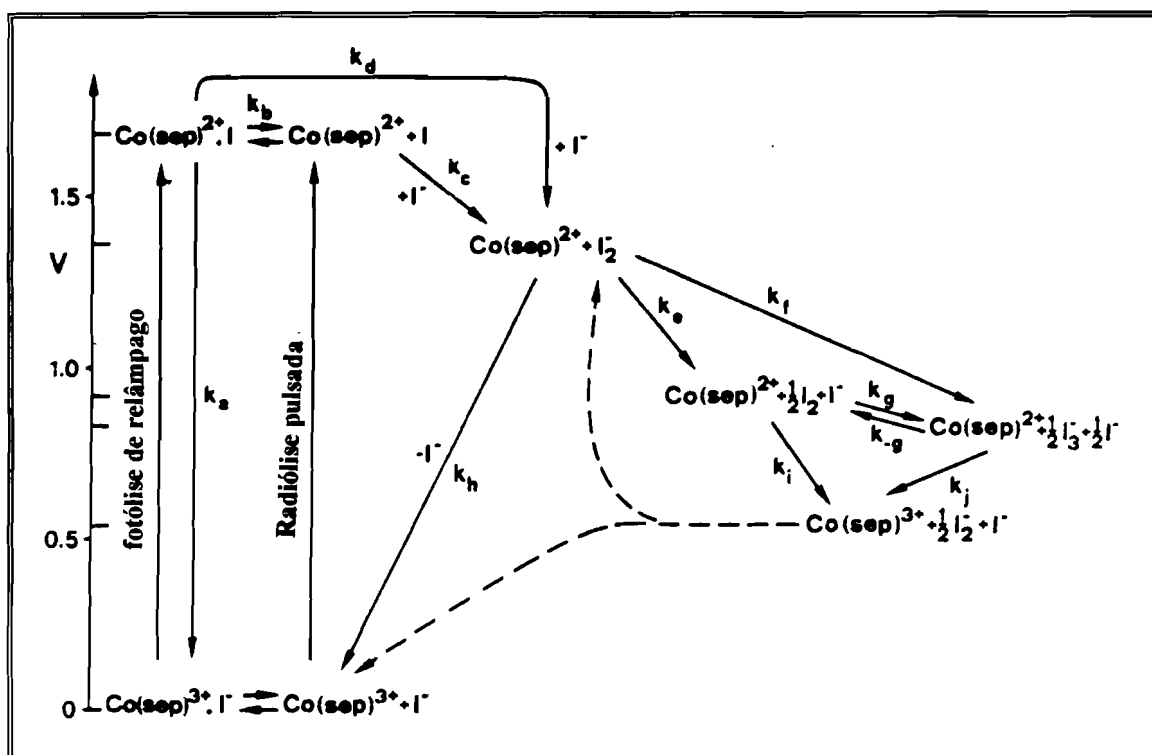
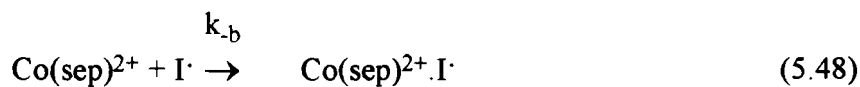
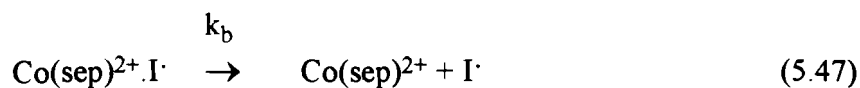
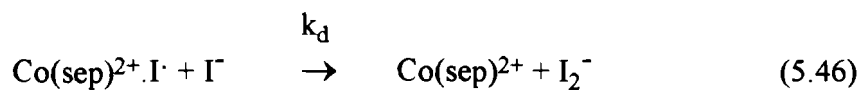
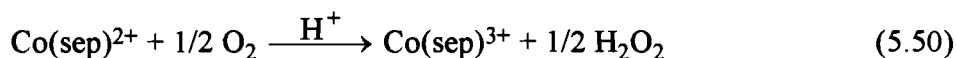


Figura 5.17. Reações envolvidas na excitação por irradiação, fotólise de relâmpago e radiólise pulsada do sistema $\text{Co(III)}^{3+} \cdot \text{I}^-$ [54].

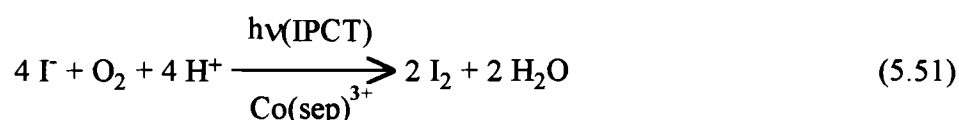
As reações em que o I^- está presente como reagente são as referentes às equações (5.46) e (5.49) que competem com a reação inversa de transferência electrónica (5.45) e a de recombinação dos produtos primários (5.48), respectivamente. Embora k_a não seja conhecido, sabe-se que I^- reage eficientemente com I^- ($k_c + k_d = 7.6 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$) [54], [55]. Por outro lado, por irradiação do sistema no estado estacionário a concentração de Co(III)^{2+} é

sempre muito menor que I^- , pelo que é pouco provável que a reacção (5.48) possa competir com a reacção (5.49), mesmo para a concentração mais baixa de I^- .

Na presença de oxigénio a reacção (5.50) é competitiva, $k=43 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [1], em relação às outras vias alternativas de oxidação de $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$, através de I_2^- , $k_h=5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [54] e através de I_3^- , $k_j=1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [54], figura 5.17., devido à concentração elevada de O_2 , quando comparada com a de I_3^- e de I_2^- .



Assim, I_3^- não é reduzido e pode acumular-se em solução pelo que a reacção global pode ser escrita como



5.4. Dos rendimentos quânticos em sistemas contendo o catalisador de platina

Na presença do catalisador de platina, o $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ produzido segundo o esquema reaccional das equações (5.36)-(5.41) pode ser reoxidado depositando um electrão no catalisador, que será utilizado na redução da água, produzindo hidrogénio molecular. No caso do oxalato o esquema reaccional pode ser representado como na figura 5.18..

O potencial do par redox $\text{Co}(\text{sep})^{3+}/\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ é independente do pH, mas o do eléctrodo de hidrogénio não o é, $E^0(\text{H}^+/1/2\text{H}_2)=-0.0591\text{pH}$, para 25°C . Deste modo, a reacção de reoxidação do $\text{Co}(\text{sep})^{2+}$ através da redução da água com produção de hidrogénio terá impedimentos termodinâmicos, só se dando quando $E^0(\text{Co}(\text{sep})^{3+}/\text{Co}(\text{sep})^{2+}) < E^0(\text{H}^+/1/2\text{H}_2)$,

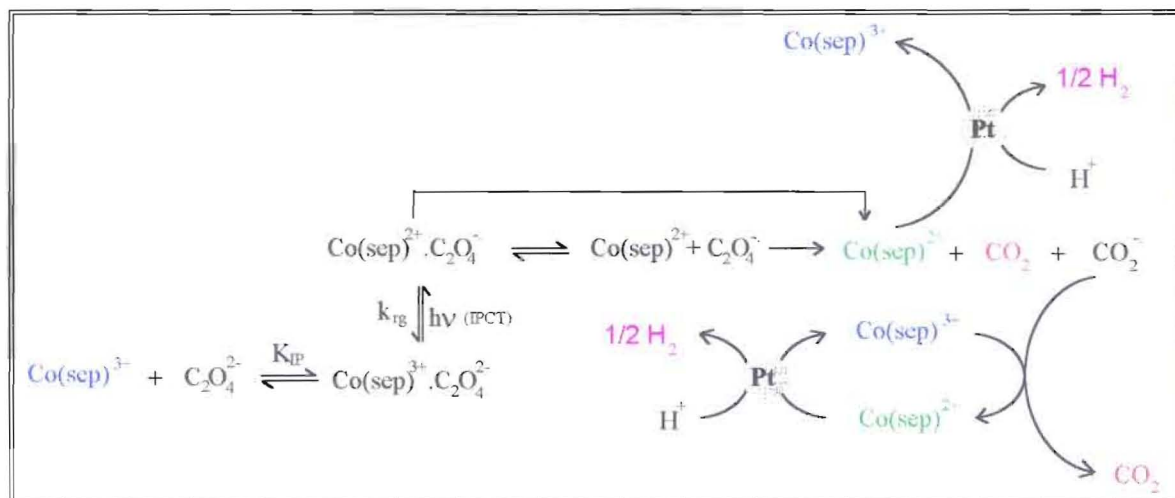


Figura 5.18. Esquema reaccional da irradiação do par iónico $\text{Co(sep)}^{3+} \cdot \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ na presença do catalisador de platina.

ou seja, como $E^0(\text{Co(sep)}^{3+}/\text{Co(sep)}^{2+}) = -0.30 \text{ V}$, só para $\text{pH} < 5$, considerando o caso mais simples sem sobretensões. Pode observar-se das figuras 4.31.-4.33. que existe formação de hidrogénio para valores de pH superiores a 5, o que entra em contradição com o que foi exposto pelo facto de se considerar o potencial do complexo e não o do par iónico. Este último terá de ser mais negativo do que o do complexo de modo que a gama de pH sem impedimentos termodinâmicos se estenda para valores mais elevados.

Definiu-se uma função multiplicativa do impedimento termodinâmico, f_{it} , com valores entre 0 e 1, considerando que para $\text{pH} = 0$ o potencial $E^0(\text{H}^+/1/2\text{H}_2)$ é muito superior ao do par iónico e portanto a reacção é termodinamicamente favorável, $f_{it} = 1$.

$$f_{it} = \frac{E_{IP}^0 + 0.0591\text{pH}}{E_{IP}^0} \tag{5.52}$$

As curvas representadas nas figuras 5.19.-5.21. foram ajustadas aos pontos experimentais a partir da quantidade de H_2 prevista pelo esquema reaccional definido na figura 5.18., multiplicada pela função impedimento termodinâmico, equação (5.52), e mostram as

contribuições de cada par iónico reactivo nessa função. Os valores obtidos para o potencial padrão do par iónico foram $E_1^0 = -0.37$ V e $E_2^0 \approx -0.30$ V para o sistema do oxalato, $E_1^0 = -0.75$ V, $E_2^0 = -0.75$ V e $E_3^0 = -0.30$ V para o sistema do citrato e $E_1^0 = -1.4$ V e $E_2^0 \approx -1.4$ V para o sistema do EDTA. No sistema do oxalato o ponto referente a pH=3.4 está afastado da curva teórica o que foi relacionado com erros experimentais, facto já detectado para o rendimento quântico observável de formação de CO_2 , figura 4.31..

De um modo geral observa-se que para constantes de associação termodinâmicas baixas, a influência do anião não é suficiente para alterar o potencial redox do complexo metálico e o valor para o par iónico aproxima-se deste, sendo tanto menor quanto maior a constante.

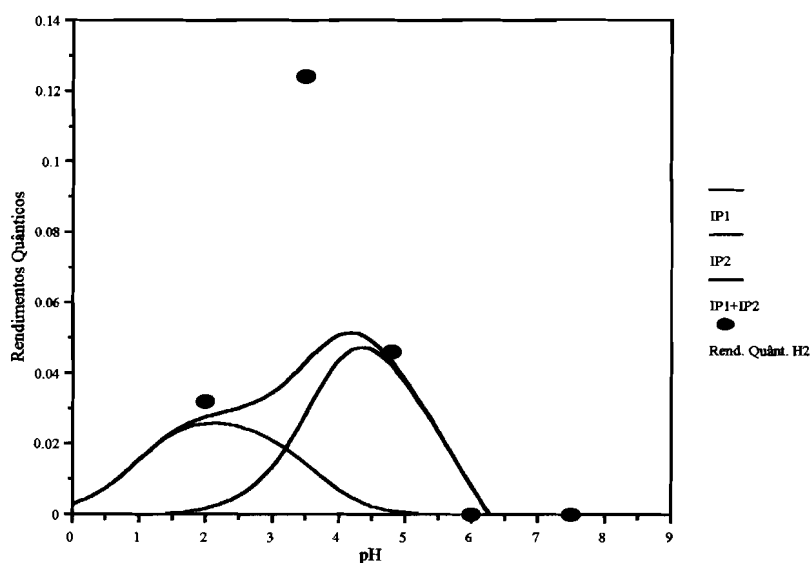


Figura 5.19. Ajuste da função impedimento termodinâmico da produção de hidrogénio no sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}.\text{Ox}$ na presença de catalisador de platina, $E_1^0 = -0.37$ V e $E_2^0 \approx -0.30$ V.

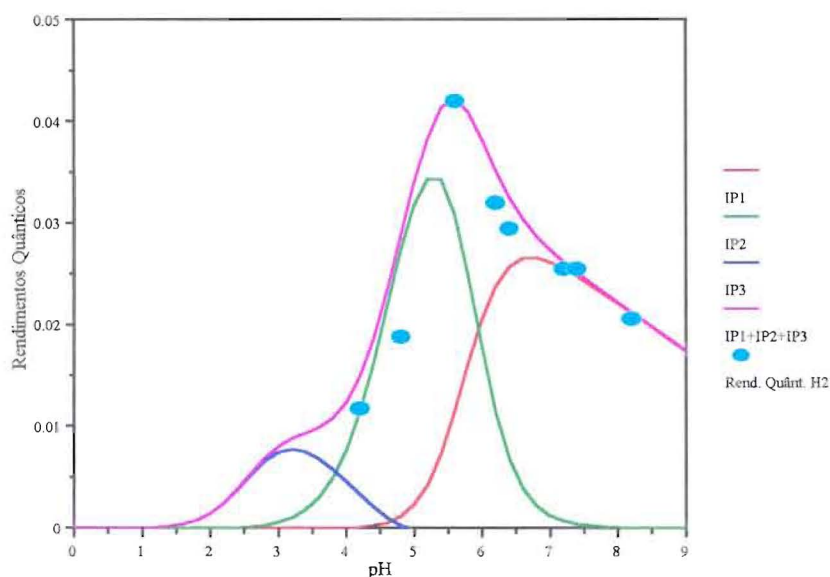


Figura 5.20. Ajuste da função impedimento termodinâmico da produção de hidrogênio no sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$.CIT na presença de catalisador de platina, $E_1^0 = -0.75 \text{ V}$, $E_2^0 = -0.75 \text{ V}$, e $E_3^0 = -0.30 \text{ V}$.

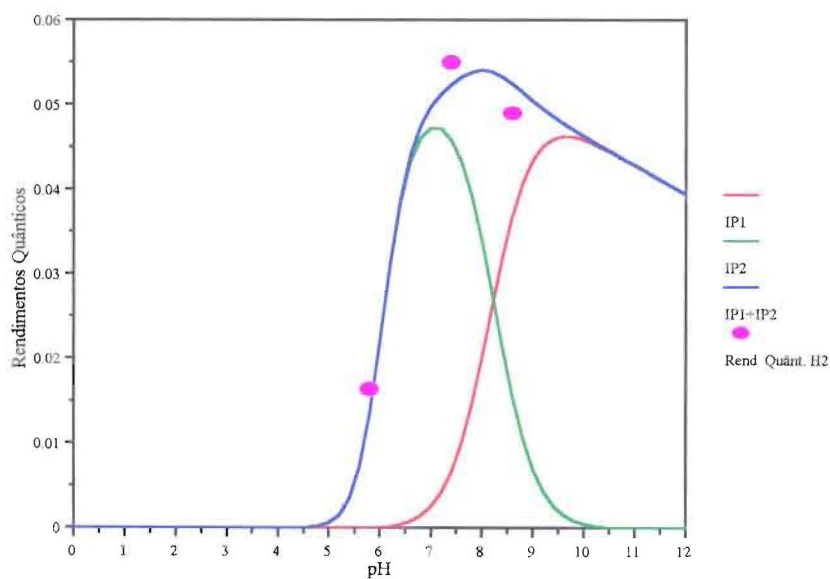


Figura 5.21. Ajuste da função impedimento termodinâmico da produção de hidrogênio no sistema $\text{Co}(\text{sep})^{3+}$.EDTA na presença de catalisador de platina, $E_1^0 = -1.4 \text{ V}$ e $E_2^0 \approx -1.4 \text{ V}$.

5.5. Dos rendimentos quânticos em sistemas contendo metilviologénio

O esquema reaccional para a fotólise contínua de soluções contendo pares iónicos com MV^{2+} e um doador de electrões é semelhante à apresentada na figura 5.10. para o oxalato. O radical formado após a transferência electrónica é muito redutor e capaz de reduzir outra molécula de MV^{2+} , como é o caso do sistema com Ox^{2-} ^[56] e com $EDTA^{4-}$ ^[49]. No caso do oxalato, o radical formado após a primeira descarboxilação é o $CO_2^{\cdot-}$, que reduz o MV^{2+} com uma constante cinética praticamente controlada por difusão ($k(MV^{2+}+CO_2^{\cdot-})=0.4-1.6 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$)^[57]. Assim, se não houver reacções secundárias de degradação dos radicais formados, a razão da quantidade de $MV^{\cdot+}$ produzido da transferência electrónica e da reacção com o $CO_2^{\cdot-}$ deverá ser unitária, podendo ser ambos os radicais detectados por medidas de cinética rápida. Na verdade, os dois transientes apresentam espectros de absorção diferentes, sendo o do primeiro atribuído a um dímero do $MV^{\cdot+}$. Destes resultados é de supôr que o par iónico $MV^{2+}.Ox^{2-}$ é sim um agregado de uma molécula de oxalato com duas de MV^{2+} formando uma *pseudo-micela*. É sabido por medidas de difracção de luz que o MV^{2+} forma agregados em solução aquosa, para valores de pH não muito elevados e para concentrações maiores do que uma concentração crítica de agregação, que se situa na gama dos $10^{-2} M$ ^[58].

Os resultados obtidos da fotoquímica do par iónico $MV^{2+}.Ox^{2-}$ apresentam-se muito diferentes dos publicados^{[56],[59]}. Os rendimentos quânticos de formação de $MV^{\cdot+}$ são muito inferiores, perto de uma ordem de grandeza, quando comparados com os obtidos para a mesma energia de irradiação, mas para $[MV^{2+}]$ maior, da ordem dos $10^{-2} M$: Φ_1 é crescente com a concentração de MV^{2+} e tende a estabilizar em 0.3 para $[MV^{2+}] > 0.02 M$ ^[56], quando o par iónico absorve mais do que 90% da luz incidente. A razão $MV^{\cdot+}/CO_2$ obtida foi de 1:2, figura 4.35., pelo que as duas descarboxilações só produziram um $MV^{\cdot+}$, o que não é observado para concentrações maiores de MV^{2+} . As diferenças obtidas prendem-se com a baixa concentração de MV^{2+} (e portanto de $MV^{2+}.Ox^{2-}$), o que leva a uma pequena fracção de luz absorvida pelo par iónico. Por outro lado, com $[MV^{2+}] = 10^{-4} M$, a pseudo-micela não se

forma e o mecanismo reaccional altera-se. Com uma concentração de MV^{2+} muito baixa, o radical $CO_2^{\cdot-}$ poderá não ter tempo suficiente para um encontro com esta espécie, o que explica a razão de 1:2 entre os rendimentos quânticos de MV^{+} e de CO_2 , respectivamente.

No caso do EDTA o sistema apresenta-se pouco reactivo, o que já tinha sido observado para concentrações duas ordens de grandeza superiores às utilizadas neste trabalho^[49]. O radical I representado na figura 5.12. pode reduzir o MV^{2+} assim como reagir com MV^{+} , cujos produtos se desconhecem. A competição destas duas reacções parece ser a razão para a diminuição da constante cinética de redução de MV^{2+} com o pH, assim como a diminuição da formação do radical I em substituição do radical III: constantes cinéticas de 2.8×10^9 , 7.6×10^8 e $8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ foram medidas em soluções de pH de 12.5, 8.3 e 4.7, respectivamente.

5.6. Referências

- [1] - I. I. Creaser, R. J. Geue, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, M. R. Snow, J. Springborg, *J.Am.Chem.Soc.*, **104**(1982)6016
- [2] - H. A. Boucher, G. A. Lawrance, P. A. Lay, A. M. Sargeson, A. M. Bond, D. F. Sangster, J. C. Sullivan, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**(1983)4652
- [3] - J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, P. A. Lay, A. M. Sargeson, A. M. Bond, W. A. Mulac, J. C. Sullivan, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**(1983)5503
- [4] - T. Ramasami, J. F. Endicott, G. R. Brubaker, *J.Phys.Chem.*, **87**(1983)5057
- [5] - M. P. Suh, W. Shin, D. Kim, S. Kim, *Inorg.Chem.*, **23**(1984)618
- [6] - A. M. Sargeson, *Chem.in Brit.*, **15**(1979)23
- [7] - A. M. Sargeson, *Pure and Appl.Chem.*, **56**(1984)1603
- [8] - P. Comba, I. I. Creaser, L. R. Gahan, J. MacB. Harrowfield, G. A. Lawrance, L. L. Martin, A. W. H. Mau, A. M. Sargeson, W. H. F. Sasse, M. R. Snow, *Inorg.Chem.*, **25**(1986)384
- [9] - M. P. Suh, W. Shin, H. Kim, C. H. Koo, *Inorg.Chem.*, **26**(1987)1846
- [10] - M. P. Suh, D. Kim, *Inorg.Chem.*, **24**(1985)3712
- [11] - L. R. Gahan, G. A. Lawrance, A. M. Sargeson, *Inorg.Chem.*, **23**(1984)4369
- [12] - R. D. Hancock, A. E. Martell, *Comm.Inorg.Chem.*, **6**(1988)237
- [13] - P. Comba, *Inorg.Chem.*, **28**(1989)426
- [14] - P. Comba, A. M. Sargeson, L. M. Engelhardt, J. MacB. Harrowfield, A. H. White, E. Horn, M. R. Snow, *Inorg.Chem.*, **24**(1985)2325
- [15] - A. J. Frank, K. L. Stevenson, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*,(1981)593
- [16] - J. Kiwi, M. Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **101**(1979)7214
- [17] - P. Keller, A. Moradpour, *J.Am.Chem.Soc.*, **102**(1980)7193
- [18] - P. A. Brugger, P. Cuendet, M. Grätzel, *J.Am.Chem.Soc.*, **103**(1981)2923
- [19] - A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *J.Chem.Soc.,Far.Trans.2*,**78**(1982)1955

- [20] - R. M. Wilenzick, D. C. Russell, R. H. Morriss, S. W. Marshall, *J.Chem.Phys.*, **47**(1967)533
- [21] - F. Pina, J. C. Costa, *J.Photochem.Photobiol.,A:Chem.*, **48**(1989)233
- [22] - D. J. Bull, I. I. Creaser, A. M. Sargeson, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg.Chem.*, **26**(1987)3040
- [23] - R. M. Fuoss, *J.Am.Chem.Soc.*, **57**(1935)2604
- [24] - P. Laszlo, "*NMR of Newly Accessible Nuclei*", Academic Press, 1983
- [25] - A. Delville, P. Laszlo, A. Stockis, *J.Am.Chem.Soc.*, **103**(1981)5991
- [26] - F. Pina, J. Sotomayor, L. Moggi, *J.Photochem.Photobiol.,A:Chem.*, **53**(1990)411
- [27] - F. Pina, M. Ciano, L. Moggi, V. Balzani, *Inorg.Chem.*, **24**(1985)844
- [28] - Y. Masuda, H. Yamatera, *J.Phys.Chem.*, **92**(1988)2067
- [29] - J. Sotomayor, H. Santos, F. Pina, *Can.J.Chem.*, **69**(1991)567
- [30] - J. Sotomayor, "*Teorias de Formação de Pares Iônicos*", Monografia, 1988
- [31] - K. L. Craighead, P. Jones, R. G. Bryant, *J.Phys.Chem.*, **79**(1975)1868
- [32] - K. Miura, M. Tanaka, H. Fukui, H. Toyama, *J.Phys.Chem.*, **92**(1988)2390
- [33] - J. Lilie, N. Shinohara, M. G. Simic, *J.Am.Chem.Soc.*, **98**(1976)6516
- [34] - M. F. Manfrin, G. Varani, L. Moggi, V. Balzani, *Mol.Photochem.*, **1**(1969)387
- [35] - A. Adamson, A. Sporer, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**(1958)3865
- [36] - I. I. Creaser, J. MacB. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, J. Springborg, R. J. Geue, M. R. Snow, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**(1977)3181
- [37] - V. Balzani, F. Scandola, "*Supramolecular Photochemistry*", Ellis Horwood, Chichester, 1991
- [38] - B. Kraeutler, C. D. Jaeger, A. J. Bard, *J.Am.Chem.Soc.*, **100**(1978)4903
- [39] - I. Izumi, F. F. Fan, A. J. Bard, *J.Phys.Chem.*, **85**(1981)218
- [40] - M. Chang, T. Saji, A. J. Bard, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**(1977)5399
- [41] - Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, M. A. J. Rodgers, *J.Phys.Chem.*, **90**(1986)5347
- [42] - G. V. Buxton, R. M. Sellers, *J.Chem.Soc.,Far.Trans.I*, **69**(1973)555
- [43] - P. S. Surdhar, S. P. Mezyk, D. A. Armstrong, *J.Phys.Chem.*, **93**(1989)3360

- [44] - M. Z. Hoffman, M. Simic, *Inorg.Chem.*, **12**(1973)2471
- [45] - S. Sato, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, 26(1982)
- [46] - M. Bideau, B. Claudel, L. Faure, M. Rachimoellah, *J.Photochem.*, **39**(1987)107
- [47] - H. Yoneyama, Y. Takao, H. Tamura, A. J. Bard, *J.Phys.Chem.*, **87**(1983)1417
- [48] - J. Sotomayor, J. Costa, Q. G. Mulazzani, F. Pina, *J.Photochem.Photobiol.A,Chem*, **49**(1989)195
- [49] - Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Z. Hoffman, *J.Phys.Chem.*, **89**(1985)722
- [50] - A. E. Martell, R. M. Smith, Ed., "*Critical Stability Constants*", Plenum Press, NY, 1974
- [51] - M. Z. Hoffman, D. R. Prasad, in "*Supramolecular Photochemistry*", V. Balzani Ed., Reidel, 1987
- [52] - F. Pina, Q. G. Mulazzani, M. Venturi, M. Ciano, V. Balzani, *Inorg.Chem.*, **24**(1985)848
- [53] - J. Sotomayor, Q. G. Mulazzani, resultados não publicados
- [54] - F. Pina, M. Maestri, R. Ballardini, Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, V. Balzani, *Inorg.Chem.*, **25**(1986)4249
- [55] - J. M. Baxendale, P. L. T. Bevan, D. A. Stott, *Trans.Far.Soc.*, **64**(1968)2389
- [56] - D. R. Prasad, M. Z. Hoffman, Q. G. Mulazzani, M. A. J. Rodgers, *J.Am.Chem.Soc.*, **108**(1986)5135
- [57] - Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, M. A. J. Rodgers, *J.Phys.Chem.*, **90**(1986)5347
- [58] - T. W. Ebbesen, M. Ohgushi, *Photochem.Photobiol.*, **38**(1983)251
- [59] - J. R. Barnett, A. S. Hopkins, A. Ledwith, *J.Chem.Soc.,Perkin Trans.II*, (1973)80

Parte II

Associação iónica entre macrociclos poliamónia e
complexos de metais de transição:
sua influência na aquação térmica e fotoquímica do
 $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

6. INTRODUÇÃO TEÓRICA

6.1. Supramoléculas e Química Supramolecular

Às estruturas moleculares resultantes das interações iónicas tratadas na primeira parte deste trabalho chamou-se *pares iónicos*, as quais diferem das estruturas estudadas nesta segunda parte essencialmente pelo facto de não possuírem a especificidade observada nestas últimas: embora sejam da mesma natureza, estas interações são específicas entre dois átomos ou grupos de átomos, o que leva à possibilidade da caracterização da estrutura da associação iónica. No sentido etimológico ambos são pares iónicos, associação entre dois iões, daí que estas últimas possam ser referidas como *pares iónicos supramoleculares*.

Às moléculas que dão origem a estas estruturas, geralmente complexas e muitas vezes sintetizadas por ligações entre moléculas mais simples, deu-se o nome de **supramoléculas**, *moléculas de moléculas*. Do estudo das supramoléculas nasceu a **Química Supramolecular** e a **Fotoquímica Supramolecular**.

Os limites da Química Supramolecular podem ser difíceis de definir, como seja num extremo os pares iónicos contendo complexos de metais de transição, com ligações por pontes de hidrogénio mais ou menos específicas, e noutro extremo os *clatratos*¹ e os cristais líquidos, que em solução podem ser comparáveis às estruturas cristalinas do estado sólido^[1]. Como estruturas tipicamente supramoleculares tem-se as associações do tipo hospedeiro-hóspede, envolvendo macrociclos poliamina, vulgarmente chamados *coroas*, que se encontram representados na figura 6.1.. Em meio ácido dá-se a protonação total dos átomos de azoto formando-se macrociclos poliamónio, de carga elevada, que podem coordenar iões simples ou complexos de carga negativa, consoante o seu tamanho^[2]. Na tabela 6.1. apresentam-se os pK_a's de algumas das coroas representadas na figura 6.1.^[3].

¹tradução livre do inglês *clathrates*

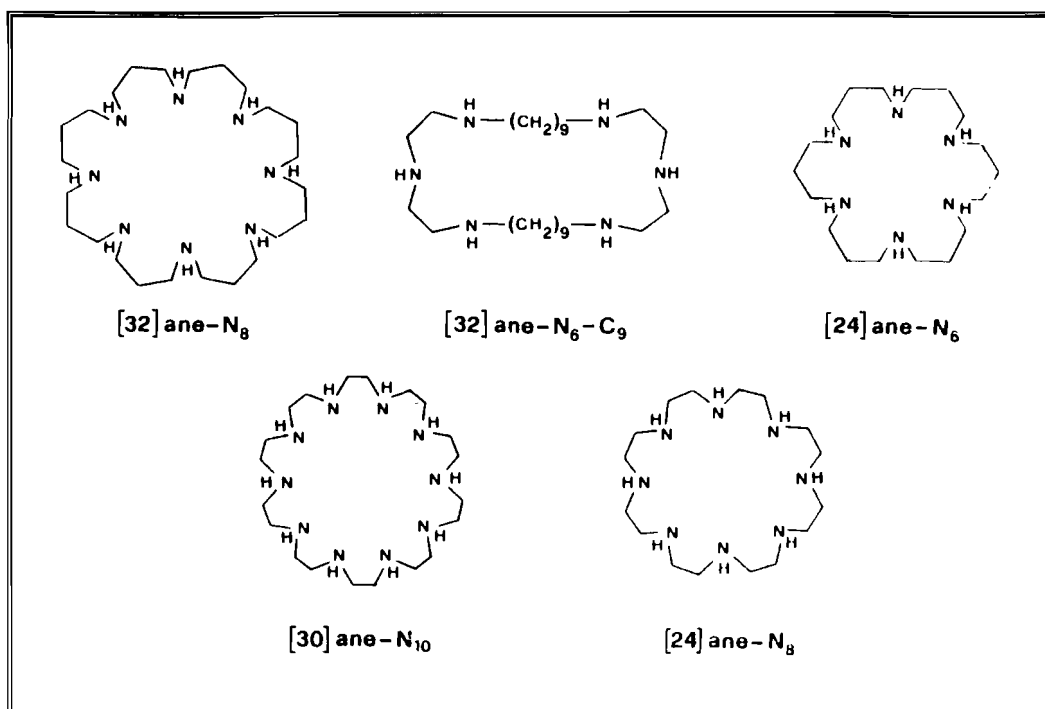


Figura 6.1. Estruturas de alguns macrociclos poliamina^[2].

Constante	[32]ane-N ₈	[32]ane-N ₆ -C ₉	[24]ane-N ₆
pK _{a1}	6.45	3.55	6.60
pK _{a2}	6.95	4.15	7.15
pK _{a3}	7.50	9.25	7.90
pK _{a4}	8.05	9.60	9.05
pK _{a5}	9.00	9.65	10.35
pK _{a6}	9.65	>9.7	10.45
pK _{a7}	10.45	-	-
pK _{a8}	10.70	-	-

Tabela 6.1. Valores de pK_a's de algumas coroas^[3].

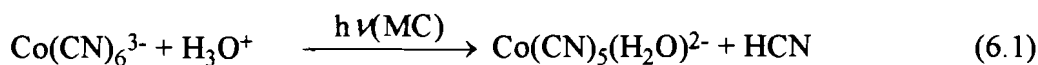
As coroas pequenas podem coordenar um ião metálico formando compostos de coordenação simples, enquanto que as maiores podem associar dois ou mais iões metálicos ou iões de complexos de metais de transição, *complexos de complexos*.

Os complexos de metais de transição contendo cianetos são uma boa escolha como hóspedes de coroas, pois têm carga negativa elevada e os ligandos formam facilmente pontes de hidrogénio. Complexos como $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ e $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ associam-se fortemente a este tipo de coroas com constantes de associação da ordem de 10^4 e 10^6 para o caso do complexo de cobalto com a [24]ane- N_6 e a [32]ane- N_8 , respectivamente, e de 10^7 e 10^9 para o caso do complexo de ferro, todas em solução aquosa com 0.1 M de força iónica^[4]. Aparentemente estas constantes dependem não só do número de ligações por pontes de hidrogénio possíveis (ou seja, do número de azotos presentes no macrociclo) como do tamanho da coroa - diferentes tamanhos de coroa com igual número de azotos apresentam constantes diferentes.

6.2. Aquação térmica e fotoquímica de hexacianocobaltato(III) e de hexacianocromato(III) de potássio

Os complexos de hexaciano dão reacções de aquação eficientes (ou num sentido mais geral de solvatação), pelo menos fotoquimicamente quando irradiados com luz com energia correspondente ao seu campo de ligandos. Termicamente podem apresentar inércia à aquação, dependendo caso para caso da acidez do meio e da temperatura^{[5],[6]}.

Embora sofram fotoaquação, em todos os casos com excepção do $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ a reacção fotoquímica primária (substituição de um CN^- por uma molécula de água) é acompanhada por reacções térmicas e /ou fotoquímicas secundárias que dificultam o cálculo exacto do rendimento quântico de produção dos produtos fotoquímicos primários. Neste caso do $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, o rendimento quântico é de 0.30 para 25°C^{[3],[7]}, valor este que não depende nem da energia de irradiação (para 254, 313 ou 366 nm), desde que se situe dentro da energia do campo de ligandos, nem do pH do meio (entre 1.2 e 7.5)^{[5],[7]}.



Na presença de macrociclos poliamónio este valor vem menor: com a coroa [24]ane-N₆ o rendimento quântico observado é de 0.15, com a [24]ane-N₈ é de 0.16, com a [30]ane-N₁₀ é de 0.14, com a [32]ane-N₆-C₉ é de 0.11 e com a [32]ane-N₈ é de 0.10^{[3],[7]}. Estes resultados levaram a assumir que o rendimento quântico é dado pelo produto do valor respectivo na ausência de macrociclo pelo factor (6-n)/6, onde **n** é o número de cianetos não livres, responsáveis pela associação com a coroa. Assim, para as coroas mais pequenas, [24]ane-N₆, [24]ane-N₈ e [30]ane-N₁₀, n=3, ou seja, metade dos ligandos encontra-se livre para a aquação e metade está bloqueada pela coroa, enquanto que para as coroas maiores, [32]ane-N₆-C₉ e a [32]ane-N₈, são 4 os cianetos utilizados na associação com a coroa. Na figura 6.2. mostra-se esquematicamente a estrutura supramolecular de alguns destes macrociclos com o Co(CN)₆³⁻.

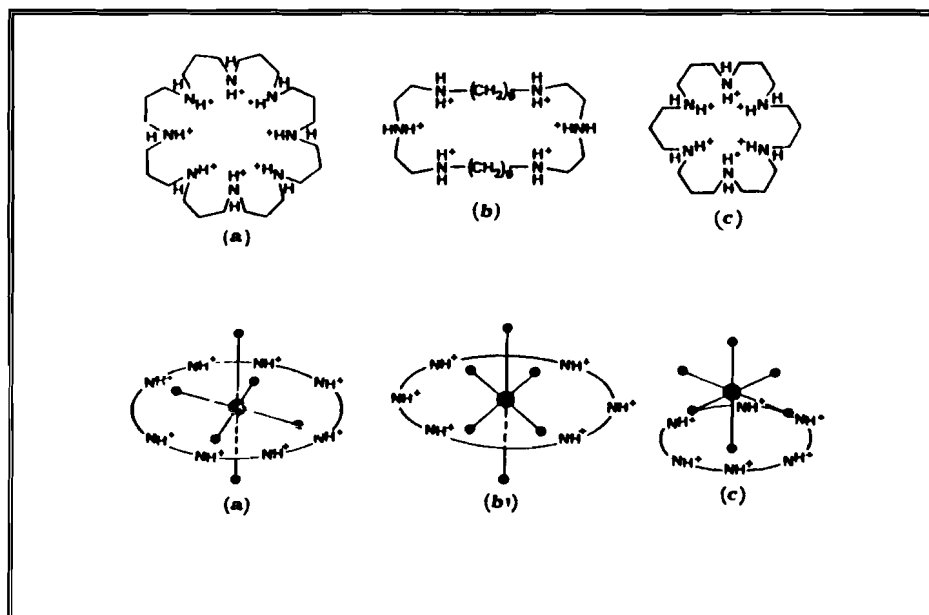
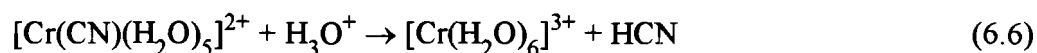
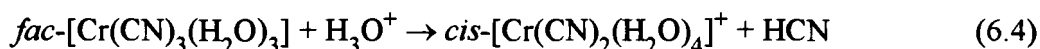
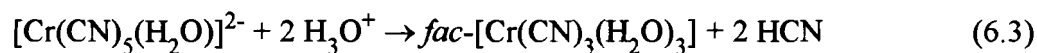
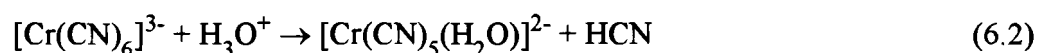


Figura 6.2. Estruturas supramoleculares entre Co(CN)_6^{3-} e **a**) [32]ane-N₈,
b) [32]ane-N₆-C₉ e **c**) [24]ane-N₆^[8].

Por seu lado, o ião hexacianocromato(III) exhibe reacções térmicas de aquação sucessivas caracterizadas por um mecanismo complicado, incluindo numerosos processos secundários. Estas aquações têm catálise ácida dando como produto final o $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. A pH neutro e básico o complexo apresenta uma grande inércia à aquação. A identificação dos produtos formados foi sempre feita espectrofotometricamente e o primeiro cianoaquocomplexo a ser identificado foi o $\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, tido como resultado da rápida aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ primeiramente formado^[9]. Posteriormente veio a verificar-se que o complexo é na verdade o $\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, que entra num equilíbrio ácido-base com $\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{OH})^{3-}$ ^{[10],[11]}, e que o diaquocomplexo nunca é observado. Por aquação do pentacianocomplexo obtém-se o $\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, o $\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ e o $\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, que dá origem ao hexaaquocomplexo^[9]. Assim, a aquação térmica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ pode ser esquematizada como:



Para o $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ só se observa o isómero *cis*, pois o *trans* é muito lábil e isomeriza, assim como para o $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ que só se obtém o isómero *fac*^[12].

Em princípio, todos os cianoaquocomplexos participam em equilíbrios ácido-base, tendo sido obtido o $\text{pK}_a=9.0$ para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ^[10], os pK_a 's de 6.8, 9.0 e 10.5 para o *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ^[10], e os pK_{a1} para o *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, o $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de 5.9, 5.4 e 3.9, respectivamente^[13]. Assim as reacções de aquação podem ser vistas num esquema mais complexo e geral, como o representado na figura 6.3..

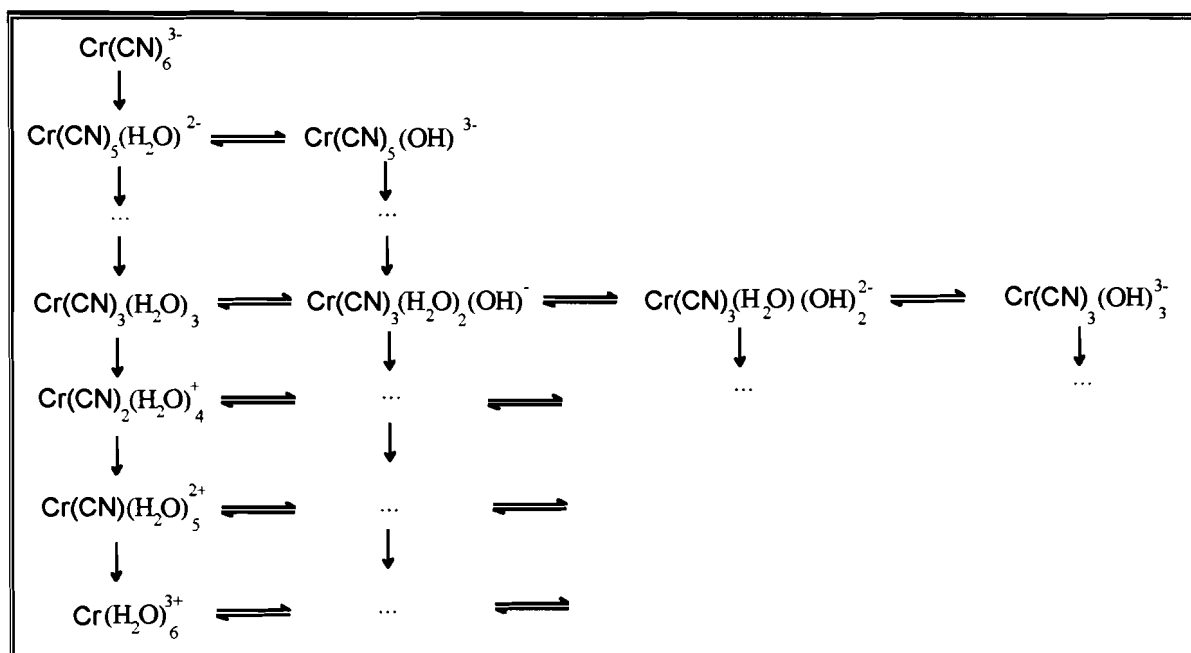


Figura 6.3. Esquema geral da aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ representando todas as espécies presentes em solução.

Na fotoaquação do $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ a reacção primária fotoquímica produz o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ com um rendimento quântico aproximadamente de 0.1, independentemente do pH do meio e do comprimento de onda de excitação^{[14]-[16]}.



Os macrociclos poliamónio são conhecidos por formar associações com cianocomplexos de carga negativa na proporção de 1:1, através das múltiplas ligações por pontes de hidrogénio entre os ligantes cianeto e os grupos amónio^{[4],[17]}. As constantes de associação para o caso do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ serão da mesma ordem de grandeza das obtidas para outros complexos como o $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ ^[18], o que leva a que normalmente todo complexo esteja associado ao macrociclo, desde que a concentração deste último seja igual ou maior que a concentração do ião do complexo metálico. Estas estruturas supramoleculares são caracterizadas por possuírem uma carga total muito positiva e o hospedeiro firmemente ligado

ao hóspede, pelo que o seu comportamento térmico e fotoquímico pode ser afectado por 3 efeitos distintos^[19]:

1) *Efeito estérico*, que evita ou dificulta que o grupo cianeto ligado por pontes de hidrogénio saia da 1ª esfera de coordenação (como observado na fotoaquação do Co(CN)_6^{3-} [3],[7],[20]);

2) *Efeito de Coulomb*, que afecta a velocidade com que os ligandos aniónicos entram ou saiem da esfera de coordenação (observado com $[\text{Co(CN)}_5\text{Br}]^{3-}$ [21] e $\text{Co(CN)}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ [22]);

3) *Efeito de carga*, que altera a facilidade de protonação dos ligandos (observado com $[\text{Co(CN)}_4(\text{SO}_3)_2]^{5-}$ [23]).

As variações da velocidade de aquação térmica e do rendimento quântico de aquação devido à presença do macrociclo são analisadas através da influência conjunta ou separada destes efeitos.

6.3. Referências

- [1] - F. Vögtle, "*Supramolecular Chemistry*", John Wiley & Sons, Chichester, 1991
- [2] - V. Balzani, F. Scandola, "*Supramolecular Photochemistry*", Ellis Horwood, Chichester, 1991 e referências aí citadas
- [3] - M. F. Manfrin, L. Moggi, V. Castelvetro, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**(1985)6888
- [4] - B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J.Am.Chem.Soc.*, **103**(1981)1282
- [5] - V. Balzani, V. Carassiti, "*Photochemistry of Coordination Compounds*", Academic Press, London, 1970
- [6] - A. G. Sharpe, "*The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*", Academic Press, London, 1976
- [7] - F. Pina, L. Moggi, M. F. Manfrin, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *Gazz.Chim.Ital.*, **119**(1989)65
- [8] - J. M. Lehn, in "*Supramolecular Photochemistry*", V. Balzani Ed., D. Reidel, Dordrecht, 1987
- [9] - a) W. B. Schaap, R. Krishnamurthy, D. K. Wakefield, J. R. Perumareddi, in "*9^o International Conference on Coordination Chemistry*", St. Moritz-Bad, Switzerland, 1966; b) W. B. Schaap, R. Krishnamurthy, D. K. Wakefield, W. F. Coleman, in "*Coordination Chemistry*", S. Kirschner Ed., Plenum Press, New York, 1969
- [10] - L. Jeftic, S. W. Feldberg, *J.Am.Chem.Soc.*, **92**(1970)5272
- [11] - Y. Sakabe, Y. Matsumoto, *Bull.Chem.Soc.Japan*, **54**(1981)1253
- [12] - L. Jeftic, S. W. Feldberg, *J.Phys.Chem.*, **75**(1971)2381
- [13] - D. K. Wakefield, W. B. Schaap, *Inorg.Chem.*, **10**(1971)306
- [14] - A. Chiang, A. W. Adamson, *J.Phys.Chem.*, **72**(1968)3827
- [15] - H. F. Wasgestian, *Z.Phys.Chem.N.F.*, **67**(1969)39
- [16] - A. Marchaj, Z. Stasicka, *Polyhedron*, **2**(1983)485

- [17] - a) F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, (1981)1067; b) F. Peter, M. Gross, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J.Electroanal.Chem.Interf.Electrochem.*, **144**(1983)279; c) A. Bencini, A. Bianchi, E. Garcia-España, M. Giusti, S. Mangani, M. Micheloni, P. Orioli, P. Paoletti, *Inorg.Chem.*, **26**(1978)3902
- [18] - M. W. Hosseini, in "*Perspectives in Coordination Chemistry*", A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach, Ed., VCH, Weinheim, 1992
- [19] - J. Sotomayor, A. J. Parola, F. Pina, M. F. Manfrin, L. Moggi, E. Zinato, P. Ricciari, "*Control of the Thermal and Photochemical Aquation of Hexacyanochromate(III) by Formation of a Supramolecular Structure with [32]ane-N₈*", a submeter a *Inorg.Chim.Acta*
- [20] - M. F. Manfrin, N. Sabbatini, L. Moggi, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, (1984)555
- [21] - F. Pina, L. Moggi, M. F. Manfrin, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *XII IUPAC Symposium on Photochemistry*, Bologna, 1988
- [22] - A. J. Parola, F. Pina, *J.Photochem.Photobiol.,A:Chem.*, **66**(1992)337
- [23] - M. F. Manfrin, L. Moggi, F. Pina, *resultados não publicados*

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. Aqueção térmica e fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

O hexacianocromato(III) de potássio, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$, foi sintetizado de acordo com a literatura^[1] e gentilmente cedido pelo Professor Edoardo Zinato da Universidade de Perugia. O espectro electrónico encontra-se representado na figura 7.1. e serviu para controlar o seu grau de pureza.

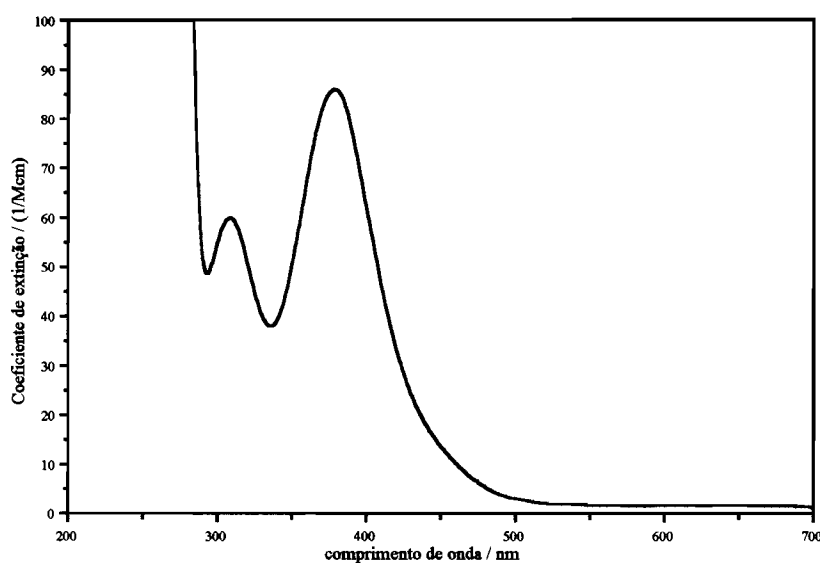


Figura 7.1. Espectro electrónico de $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ em solução aquosa.

A escolha do macrociclo recaiu sobre o 1,5,9,13,17,21,25,29-octazaciclo-dotriaeicontano¹, representado na figura 6.1. e vulgarmente referido como [32]ane- N_8 , sintetizado pelo Dr. A. J. Parola de acordo com a literatura^[2], com a excepção de ter substituído o material de partida 3,3'-diaminadipropilamina por 1,3-propanodiamina^[3]. O

¹tradução livre do inglês *1,5,9,13,17,21,25,29-octazacyclo-dotriaeicontane*

composto foi preparado e usado como cloreto da amina e considerou-se contendo 3 moléculas de hidratação.

As aquações térmica e fotoquímica foram estudadas à temperatura ambiente em soluções contendo $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3×10^{-3} M. A concentração do macrociclo, quando presente, foi de 1.2 ou 3 vezes superior à do complexo.

Foram feitos estudos da aquação térmica a $\text{pH}=1.0$ e $\text{pH}=2.0$, ambos na presença e na ausência do macrociclo, e a $\text{pH}=4.07$ na ausência de coroa. O pH das soluções foi ajustado por adição de ácido perclórico diluído, com excepção do $\text{pH}=4.07$, cuja solução foi tamponizada com um tampão de acetato/ácido acético.

As aquações fotoquímicas foram feitas a $\text{pH}=4.3$ e $\text{pH}=6.0$, ambos na presença e na ausência do macrociclo, onde se utilizou os comprimentos de onda de excitação de 313 e 366 nm. As soluções foram tamponizadas a $\text{pH}=4.3$ com tampão acetato e a $\text{pH}=6.0$ com tampão fosfato. Não se efectuou medições a pH superior a 6.0 pois este é o limite da total protonação do macrociclo, como mostra a tabela 6.1..

Nas fotoaquações foram utilizadas as mesmas fontes de irradiação e os mesmos métodos de medição da luz incidente já referidos no capítulo 2, secção 2.2. e Apêndice 2. A intensidade de luz foi da ordem dos 10^{-7} einstein min^{-1} para os dois comprimentos de onda utilizados.

Os espectros de absorção na gama do visível e do ultravioleta próximo foram traçados num espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 6 de duplo feixe, utilizando uma velocidade de varrimento do monocromador elevada, da ordem dos 960 nm min^{-1} , de modo a minimizar o tempo do traçado do espectro. Não se observou qualquer perda de definição do espectro de absorção por se utilizar velocidades de varrimento desta ordem. A contagem do tempo foi feita segundo o método da meia adição de água sobre o $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ sólido (com ou sem macrociclo).

O pH das soluções foi medido por um potenciómetro Metrohm 713 com um microeléctrodo Ingold.

As concentrações dos diversos cianoaquocomplexos obtidos a diferentes tempos de reacção, térmica e fotoquímica, foram calculadas através da análise simultânea dos

valores de absorvância para uma série de comprimentos de onda, usando os valores dos coeficientes de extinção molar de cada complexo (ver Capítulo 8).

As constantes cinéticas de aquação foram obtidas pela dependência no tempo destas concentrações, usando programas computacionais adequados (ver Capítulo 8).

7.2. Referências

- [1] - H. Bigelow, *Inorg.Synth.*, **2**(1946)203
- [2] - B. Dietrich, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, R. B. Sessions, *Helv.Chim.Acta*, **66**(1983)1262
- [3] - J. Sotomayor, A. J. Parola, F. Pina, M. F. Manfrin, L. Moggi, E. Zinato, P. Ricciari,
"Control of the Thermal and Photochemical Aquation of Hexacyanochromate(III) by
Formation of a Supramolecular Structure with [32]ane-N₈", a submeter a
Inorg.Chim.Acta

8. CÁLCULOS

8.1. Obtenção das concentrações dos cianoaquocomplexos

Os espectros electrónicos do hexaciano, do hexaaquo e dos vários cianoaquocomplexos de crómio, com excepção do pentacianoaquocromato(III) e do *cis*-tetracianodiaquocromato(III), foram digitalizados a partir dos espectros respectivos publicados^{[1],[2]}. A digitalização do espectro do pentacianoaquocromato(III) foi feita a partir do respectivo espectro publicado posteriormente^[3], após ter sido provada como falsa a anterior atribuição espectral^{[4],[5]}. O *cis*-tetracianodiaquocromato(III) é considerado como instável dando muito rapidamente o *fac*-triscianotrissaquocromato(III), nunca tendo sido sintetizado nem detectado como transiente neste tipo de aquações. Os espectros digitalizados de todas as espécies detectadas na aquação do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ encontram-se representados na figura 8.1..

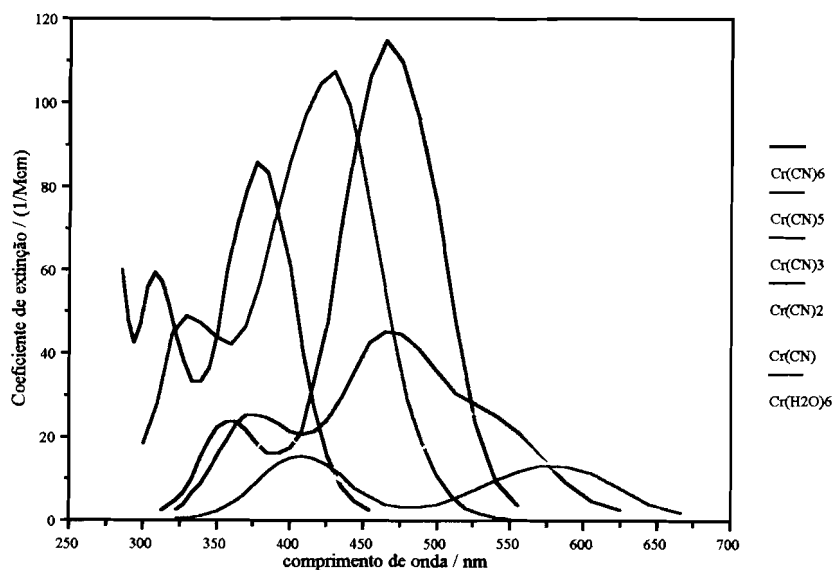


Figura 8.1. Espectros electrónicos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em solução aquosa.

As concentrações das 6 espécies presentes em solução foram calculadas através da análise simultânea da absorvância a 5 comprimentos de onda diferentes, referentes aos máximos de absorção ou a grandes diferenças de absorção entre as espécies. Para o cálculo simultâneo das 6 concentrações construiu-se um sistema de 6 equações, sendo uma delas o balanço de massa do sistema e as outras 5 referentes às absorvâncias lidas, equações (8.1)-(8.6), onde c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , c_5 e c_6 são as concentrações de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente.

$$C_t = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_6 \quad (8.1)$$

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} c_2 + \varepsilon_3^{\lambda_1} c_3 + \varepsilon_4^{\lambda_1} c_4 + \varepsilon_5^{\lambda_1} c_5 + \varepsilon_6^{\lambda_1} c_6 \quad (8.2)$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} c_2 + \varepsilon_3^{\lambda_2} c_3 + \varepsilon_4^{\lambda_2} c_4 + \varepsilon_5^{\lambda_2} c_5 + \varepsilon_6^{\lambda_2} c_6 \quad (8.3)$$

$$A_{\lambda_3} = \varepsilon_1^{\lambda_3} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_3} c_2 + \varepsilon_3^{\lambda_3} c_3 + \varepsilon_4^{\lambda_3} c_4 + \varepsilon_5^{\lambda_3} c_5 + \varepsilon_6^{\lambda_3} c_6 \quad (8.4)$$

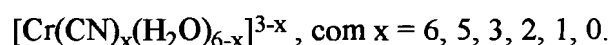
$$A_{\lambda_4} = \varepsilon_1^{\lambda_4} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_4} c_2 + \varepsilon_3^{\lambda_4} c_3 + \varepsilon_4^{\lambda_4} c_4 + \varepsilon_5^{\lambda_4} c_5 + \varepsilon_6^{\lambda_4} c_6 \quad (8.5)$$

$$A_{\lambda_5} = \varepsilon_1^{\lambda_5} c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_5} c_2 + \varepsilon_3^{\lambda_5} c_3 + \varepsilon_4^{\lambda_5} c_4 + \varepsilon_5^{\lambda_5} c_5 + \varepsilon_6^{\lambda_5} c_6 \quad (8.6)$$

Os comprimentos de onda escolhidos e os respectivos coeficientes de extinção molar das 6 espécies encontram-se apresentados na tabela 8.1..

λ (nm)	ε_1 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ε_2 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ε_3 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ε_4 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ε_5 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ε_6 ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
377	85.6	54.1	18.9	25.3	17.2	9.0
308	59.5	26.2	0	0	0	0
425	16.2	106.0	45.3	23.8	12.7	13.7
465	1.2	55.2	115.0	45.3	8.8	4.0
513	0	5.2	47.4	30.7	24.5	5.6
606	0	0	0	4.7	7.5	11.4
555.5	0	0	3.8	21.3	20.3	11.9

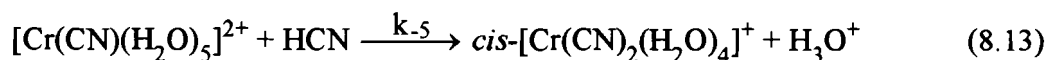
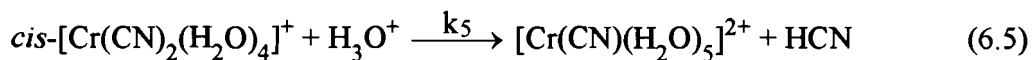
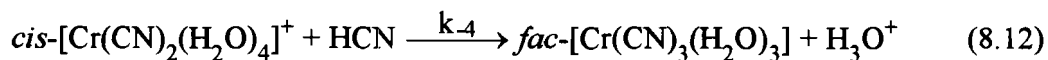
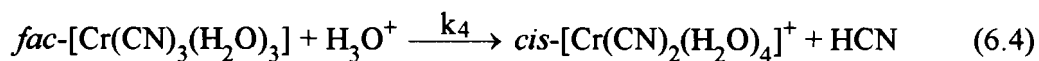
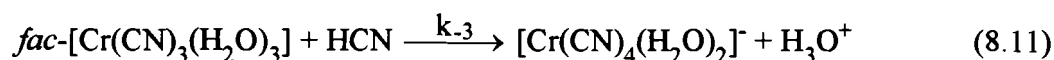
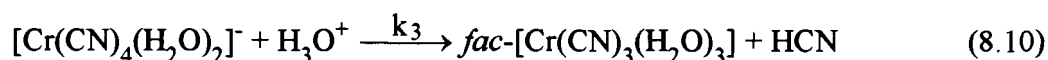
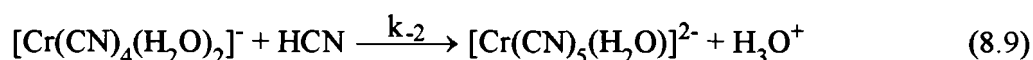
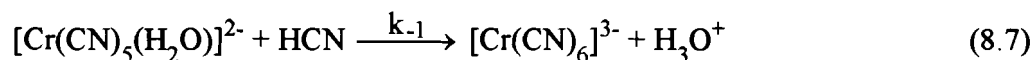
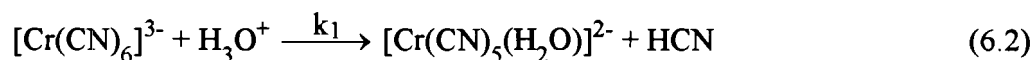
Tabela 8.1. Coeficientes de extinção molar para os cianoaquocomplexos

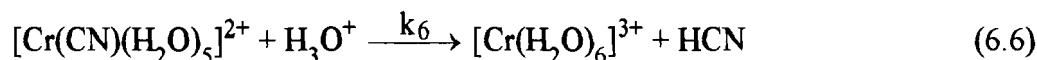


A resolução do determinante foi feita utilizando o programa de análise de funções EUREKA.

8.2. Obtenção das constantes cinéticas de aquação térmica

Através da variação das concentrações das espécies ao longo do tempo calcularam-se as constantes cinéticas de aquação térmica, na presença e na ausência de coroa, para os 3 valores de pH, utilizando o programa GEAR. Foram testados alguns modelos cinéticos onde só se consideraram as reacções no sentido directo, como as apresentadas no esquema (6.2)-(6.6), mas o ajuste aos pontos experimentais foi pobre, pelo que foi necessário considerar as reacções inversas, ou seja, reacções de recombinação do ligando cianeto na 1ª esfera de coordenação. De todos os modelos cinéticos testados aquele que traduz uma menor variância é o que contabiliza todas as reacções directas e todas as respectivas reacções inversas, incluindo as de aparecimento e desaparecimento do transiente $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, não detectado.





Este modelo constituído por um conjunto de 12 reacções para 8 espécies diferentes (H_3O^+ é considerado em excesso) foi o escolhido para traduzir a aquação térmica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$. O modelo baseado nas equações (6.2)-(6.6) e respectivas reacções inversas, ou seja, um sistema de 10 reacções para 7 espécies diferentes, deu igualmente bons ajustes e as constantes obtidas para as reacções em comum são equivalentes, dentro do erro experimental.

O programa GEAR mostrou-se inadequado ao tratamento de um sistema tão complexo pelo que adoptou-se um programa específico de cinética química, ROK^[6].

As equações de velocidade foram definidas para as 12 reacções e são as seguintes, onde c_7 é a concentração de $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ e c_8 é a concentração de HCN (ou CN^-):

$$v_1 = k_1 c_1 \quad (8.15)$$

$$v_{-1} = k_{-1} c_2 c_8 \quad (8.16)$$

$$v_2 = k_2 c_2 \quad (8.17)$$

$$v_{-2} = k_{-2} c_7 c_8 \quad (8.18)$$

$$v_3 = k_3 c_7 \quad (8.19)$$

$$v_{-3} = k_{-3} c_3 c_8 \quad (8.20)$$

$$v_4 = k_4 c_3 \quad (8.21)$$

$$v_{-4} = k_{-4} c_4 c_8 \quad (8.22)$$

$$v_5 = k_5 c_4 \quad (8.23)$$

$$v_{-5} = k_{-5} c_5 c_8 \quad (8.24)$$

$$v_6 = k_6 c_5 \quad (8.25)$$

$$v_{-6} = k_{-6} c_6 c_8 \quad (8.26)$$

Os balanços de massa das 8 espécies foram definidos como

$$dc_1/dt = -v_1 + v_{-1} \quad (8.27)$$

$$dc_2/dt = v_1 - v_{-1} - v_2 + v_{-2} \quad (8.28)$$

$$dc_3/dt = v_3 - v_{-3} - v_4 + v_{-4} \quad (8.29)$$

$$dc_4/dt = v_4 - v_{-4} - v_5 + v_{-5} \quad (8.30)$$

$$dc_5/dt = v_5 - v_{-5} - v_6 + v_{-6} \quad (8.31)$$

$$dc_6/dt = v_6 - v_{-6} \quad (8.32)$$

$$dc_7/dt = v_2 - v_{-2} - v_3 + v_{-3} \quad (8.33)$$

$$dc_8/dt = v_1 - v_{-1} + v_2 - v_{-2} + v_3 - v_{-3} + v_4 - v_{-4} + v_5 - v_{-5} + v_6 - v_{-6} \quad (8.34)$$

8.3. Referências

- [1] - R. Krishnamurthy, W. B. Shaap, J. R. Perumareddi, *Inorg.Chem.*, **6**(1967)1338
- [2] - A. Chiang, A. W. Adamson, *J.Phys.Chem.*, **72**(1968)3827
- [3] - L. Jeftic, S. W. Feldberg, *J.Phys.Chem.*, **75**(1971)2381
- [4] - L. Jeftic, S. W. Feldberg, *J.Am.Chem.Soc.*, **92**(1970)5272
- [5] - A. Marchaj, Z. Stasicka, *Polyhedron*, **2**(1983)485
- [6] - L. S. Lobo, M. S. Lobo, *Comput.Chem.Eng.*, **15**(1991)141

9. RESULTADOS

9.1. Aquecimento térmico do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Os espectros de soluções contendo $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ foram traçados ao longo do tempo assim como representadas as concentrações de todos os cianoaquocomplexos detectáveis. Em meio ácido, $\text{pH}=1.0$, observaram-se variações espectrais significativas em períodos de tempo curtos, comparativamente a $\text{pH}=4.07$, mostrando que a aquecimento tem uma grande dependência do pH .

Nas figuras 9.1. e 9.2. encontram-se os espectros de soluções contendo $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a $\text{pH}=1.0$, para períodos de tempo de aquecimento curtos e longos, respectivamente. As figuras 9.3. e 9.4. representam as respectivas variações das concentrações das espécies envolvidas. Na gama dos primeiros 25 minutos de aquecimento o $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ praticamente desaparece, assim como o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ que atinge o máximo de concentração nos primeiros 5 minutos e o *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é maioritário, sendo quase a única espécie presente ao fim de 30 minutos. As 3 espécies são sempre co-existentis pelo que não se observa qualquer ponto isobéstico. Para tempos longos o $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ é predominante e a aquecimento é total ao fim de sensivelmente 200 horas^[1].

Variações espectrais semelhantes são observadas em soluções de $\text{pH}=2.0$ ^[2] e $\text{pH}=4.07$ e a variação das concentrações segue o mesmo padrão apresentado para $\text{pH}=1.0$, mas numa gama de tempo cerca de 10 vezes maior para $\text{pH}=2.0$ e algumas dezenas de milhar de vezes maior para $\text{pH}=4.07$. Nas figuras 9.5. e 9.6. encontram-se representadas as variações das concentrações das espécies produzidas pela aquecimento de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a $\text{pH}=2.0$, para períodos de tempo de aquecimento curtos e longos, respectivamente, e na figura 9.7. o exemplo de $\text{pH}=4.07$, para uma concentração de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ de 3.02 mM.

Na presença do macrociclo [32]ane- N_8 a variação espectral observada é comparativamente menor, sendo cada reacção afectada de maneira diferente. As figuras 9.8. e 9.9 mostram a variação espectral observada a $\text{pH}=1.0$ de uma solução contendo $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

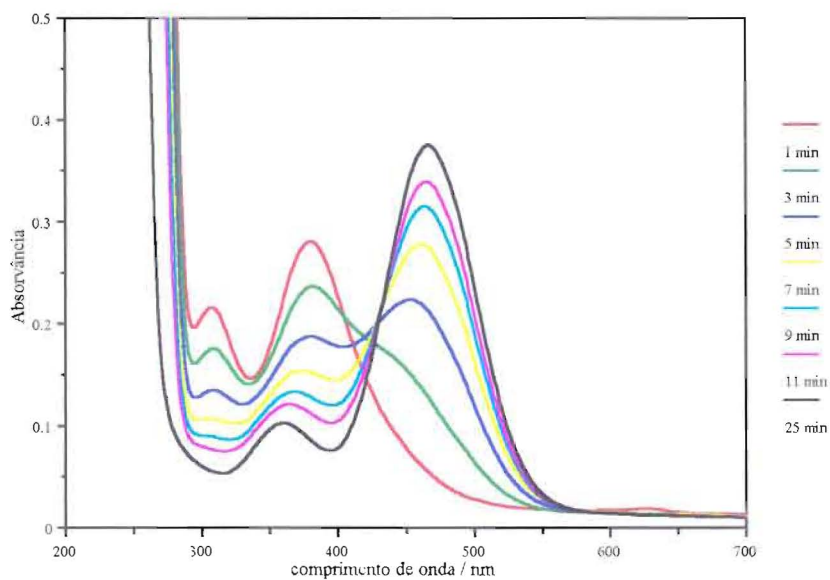


Figura 9.1. Variação espectral observada para tempos de aquecimento curtos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente.

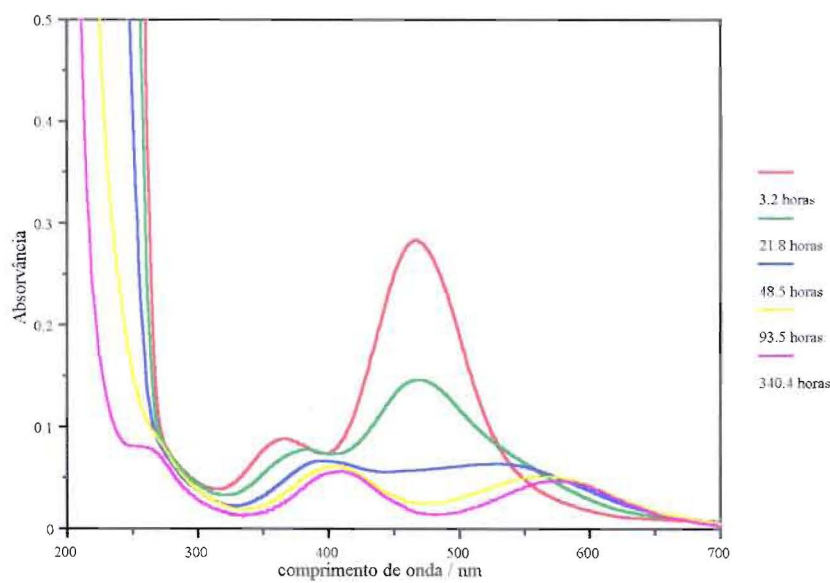


Figura 9.2. Variação espectral observada para tempos de aquecimento longos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a pH=1.0 à temperatura ambiente.

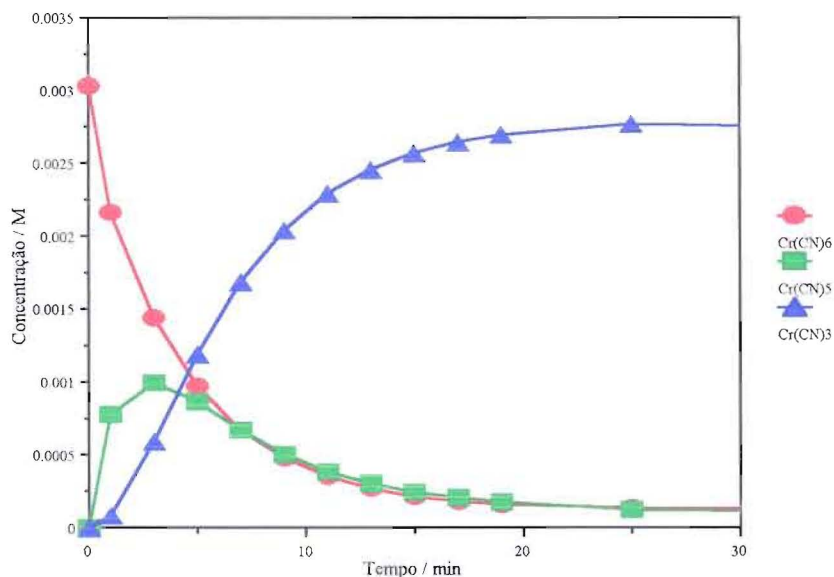


Figura 9.3. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a $\text{pH}=1.0$ à temperatura ambiente na gama de tempos curtos.

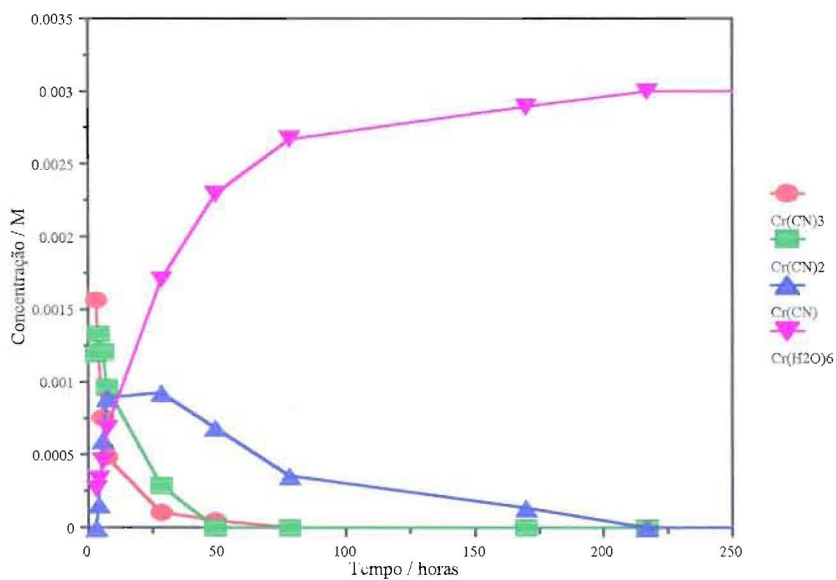


Figura 9.4. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, a $\text{pH}=1.0$ à temperatura ambiente na gama de tempos longos.

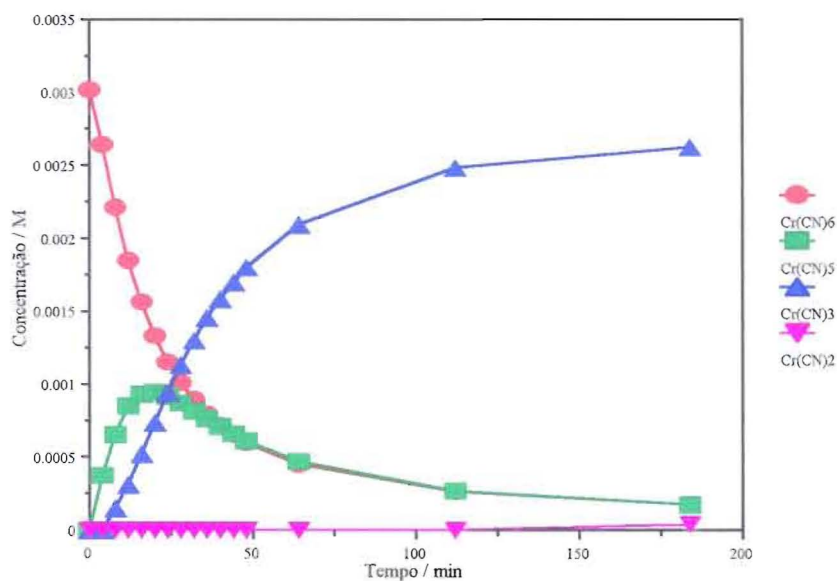


Figura 9.5. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a pH=2.0 à temperatura ambiente na gama de tempos curtos.

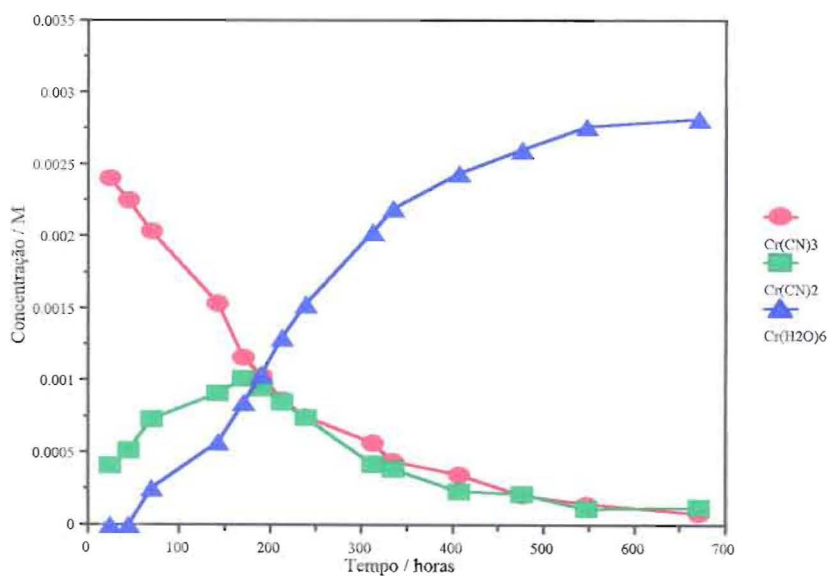


Figura 9.6. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a pH=2.0 à temperatura ambiente na gama de tempos longos.

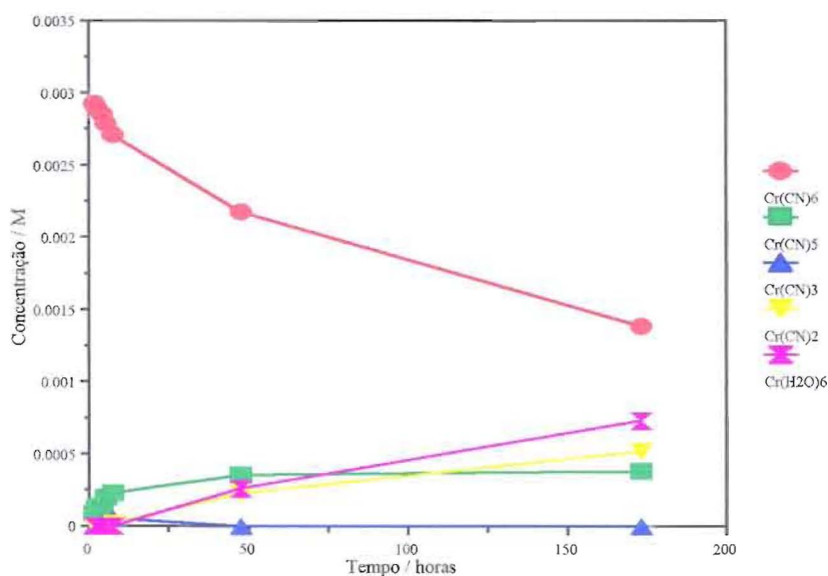


Figura 9.7. Variação da concentração das espécies envolvidas na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, a $\text{pH}=4.07$ à temperatura ambiente.

2.95 mM e [32]ane- N_8 3.57 mM, numa gama de tempos curtos e tempos longos, respectivamente, e as figuras 9.10. e 9.11. a variação das concentrações das espécies envolvidas. Além do desaparecimento do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ ser mais lento cerca de 40 vezes do que na ausência da coroa, não se observa a formação do $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, sendo o *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ o primeiro cianoaquocomplexo a ser detectado e o único nos primeiros 120 minutos de aquação. Os espectros apresentam nessa gama temporal um ponto isobéstico a 415 nm, característico da co-existência de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e de *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Para tempos longos o efeito do macrociclo já não se faz sentir nos produtos finais da aquação e esta é completa praticamente ao fim do mesmo tempo observado no caso da ausência de coroa.

Experiências feitas com a concentração de macrociclo 3 vezes maior do que a do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ mostraram resultados idênticos a estes, pelo que a associação entre os dois em ambos os casos é total, facto previsível tendo em conta o valor da constante de associação prevista com base em valores para complexos de estrutura semelhante.

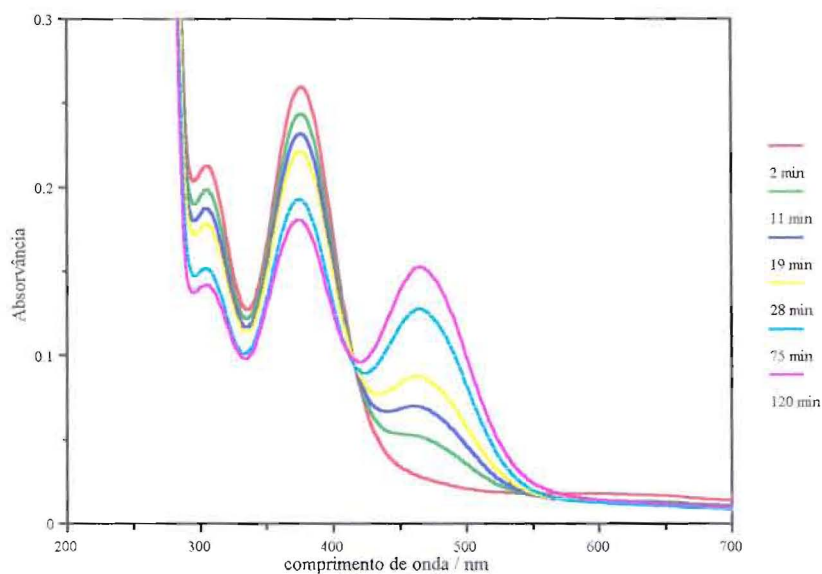


Figura 9.8. Variação espectral observada para tempos de aquação curtos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2.95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a $\text{pH}=1.0$ à temperatura ambiente.

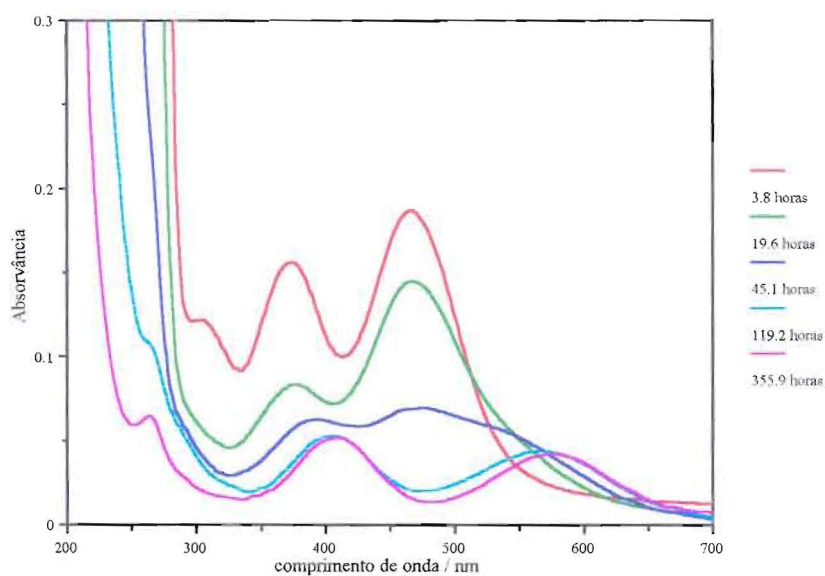


Figura 9.9. Variação espectral observada para tempos de aquação longos de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2.95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a $\text{pH}=1.0$ à temperatura ambiente.

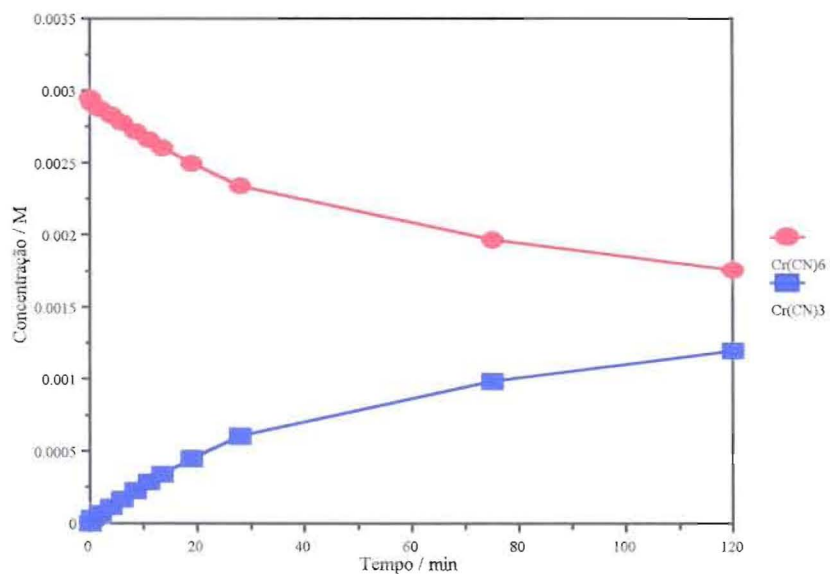


Figura 9.10. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2,95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3,57 mM, a $\text{pH}=1,0$ à temperatura ambiente na gama de tempos curtos.

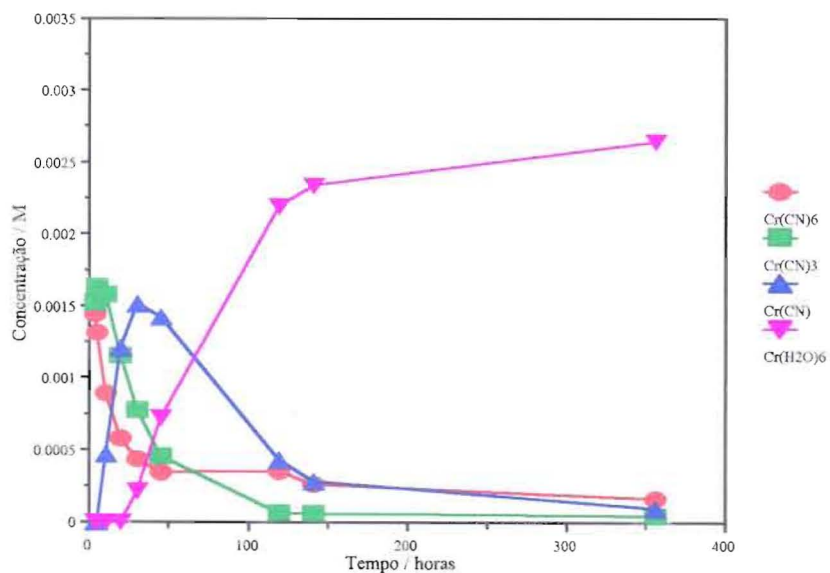


Figura 9.11. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 2,95 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3,57 mM, a $\text{pH}=1,0$ à temperatura ambiente na gama de tempos longos.

A $\text{pH}=2.0$ a presença do macrociclo faz-se sentir na aquação de maneira idêntica: não se observa o aparecimento de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ e o *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ é o primeiro cianoaquocomplexo a ser detectado e o único formado num prazo de 24 horas. Na figura 9.12. encontra-se representada a variação das concentrações dos complexos detectados.

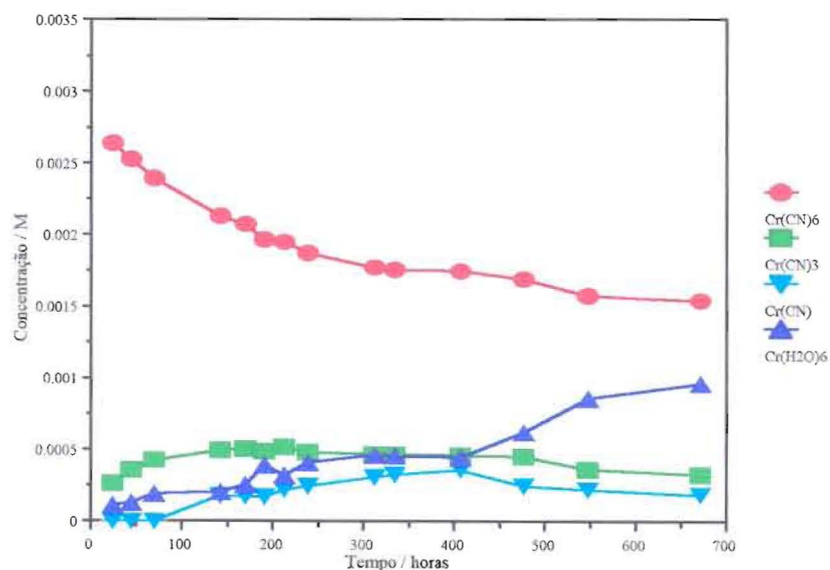


Figura 9.12. Variação da concentração das espécies presentes na aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.57 mM, a $\text{pH}=2.0$ à temperatura ambiente.

9.2. Aquação fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

Soluções aquosas contendo $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ foram irradiadas nas duas bandas *d-d* características (307 e 377 nm) com energias de 313 nm e 366 nm, a $\text{pH}=4.3$ e $\text{pH}=6.0$, na ausência e na presença do macrociclo [32]ane- N_8 . Na figura 9.13. encontra-se representada a variação espectral observada de uma solução de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ irradiada com luz de 313 nm e intensidade de $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} , por um período de tempo de modo que a reacção

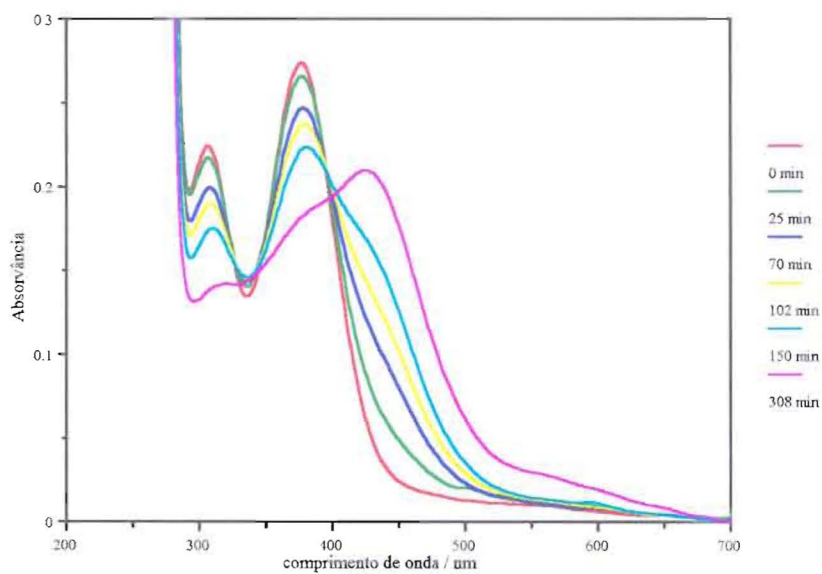


Figura 9.13. Variação espectral observada de uma solução de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, $\text{pH}=4.3$, por irradiação com luz de 313 nm, $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} .

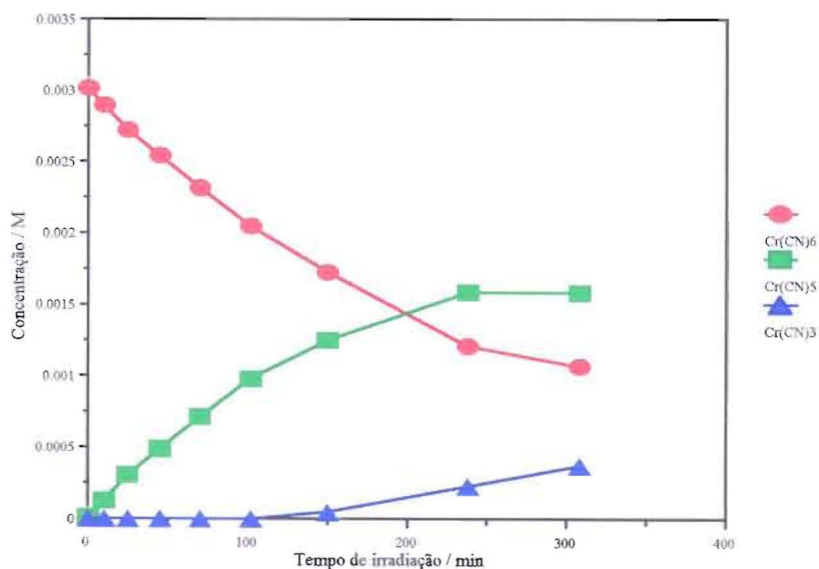


Figura 9.14. Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.03 mM, $\text{pH}=4.3$, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} .

térmica seja desprezável em relação à fotoquímica. Na figura 9.14. representam-se as concentrações dos complexos formados na fotoaquação. A variação espectral é devida à reacção fotoquímica primária (6.7) de produção de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, pelo menos durante os primeiros 100 minutos de irradiação. Durante esse tempo este cianoaquocomplexo é o único a ser detectado e são observados pontos isobésticos a 320, 350 e 390 nm correspondentes à co-existência dos complexos $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. O rendimento quântico observável para a reacção (6.7) é de 0.12 calculado através da variação espectral durante o tempo em que se mantiveram os pontos isobésticos. Para tempos maiores de irradiação observa-se a formação de *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e dos seus produtos de aquação devido às reacções secundárias térmicas e/ou fotoquímicas.

Irradiações a 366 nm e/ou a pH=6.0 dão variações espectrais semelhantes, com rendimentos quânticos observáveis de aquação idênticos, como mostram as figuras 9.15. e 9.16..

Na presença do macrociclo [32]ane- N_8 a variação espectral observada é semelhante para cada comprimento de onda de irradiação e para cada pH, mas comparativamente menor - o rendimento quântico observável reduz-se para 0.04. As figuras 9.17. e 9.18. mostram a variação das concentrações de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ com o tempo de irradiação na presença do macrociclo para pH=4.3 e pH=6.0, respectivamente.

9.3. Constantes cinéticas da aquação térmica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

As constantes cinéticas das reacções onde os complexos *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ tomam parte, k_4 , k_{-4} , k_5 , k_{-5} , k_6 e k_{-6} , dadas pelas equações (6.4)-(6.6) e (8.12)-(8.14), apresentam uma grande incerteza, devido à baixa absorvância dos complexos, pelo que não foi possível obter resultados reprodutíveis com margens de confiança aceitáveis.

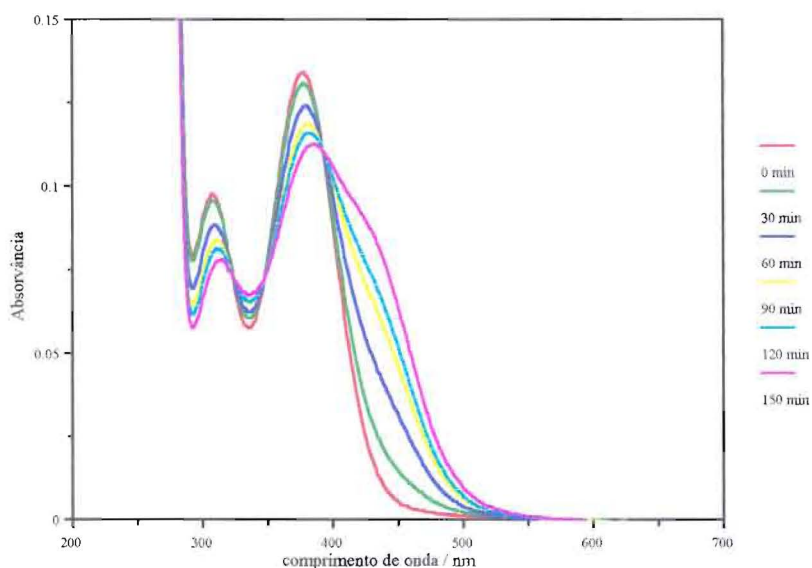


Figura 9.15. Variação espectral observada de uma solução de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 1.5 mM, $\text{pH}=6.0$, por irradiação com luz de 366 nm, $I_0=9 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} .

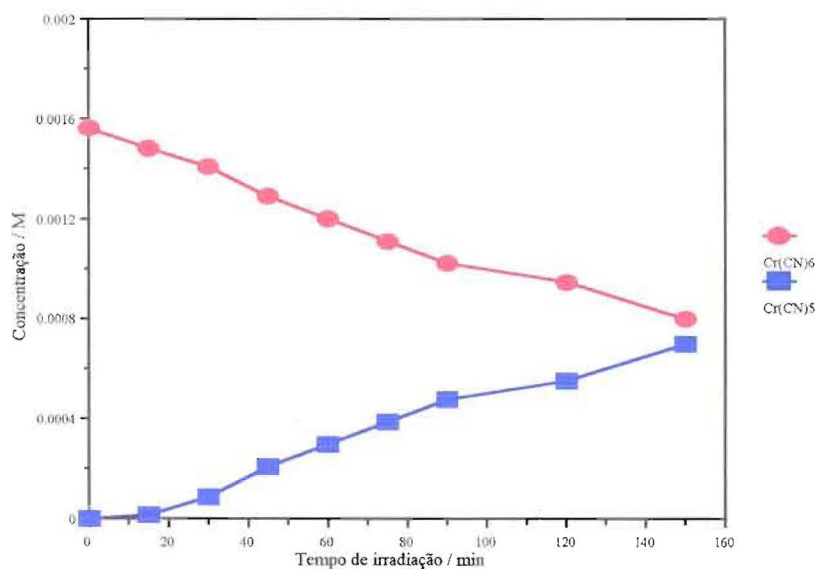


Figura 9.16. Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 1.5 mM, $\text{pH}=6.0$, $\lambda_{\text{irr}}=366$ nm, $I_0=9 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} .

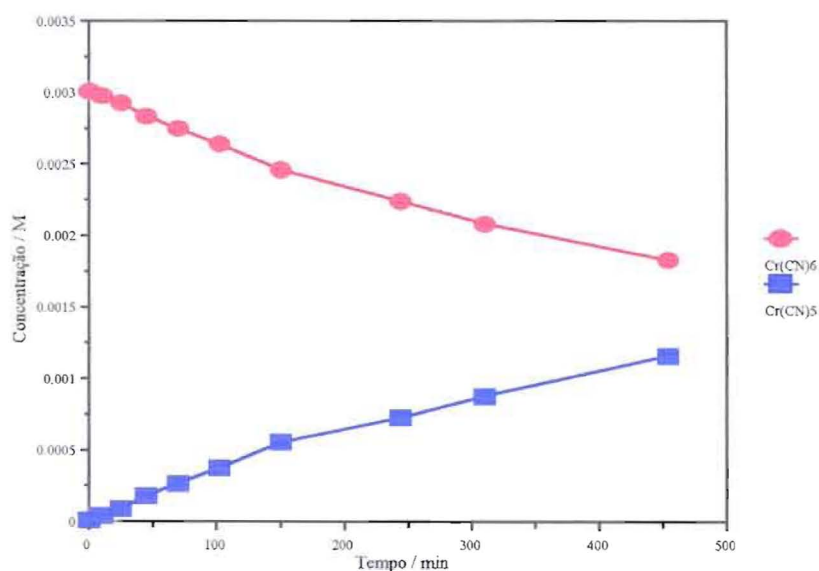


Figura 9.17. Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 3.02 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.61 mM, pH=4.3, $\lambda_{\text{irr}}=313$ nm, $I_0=7 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} .

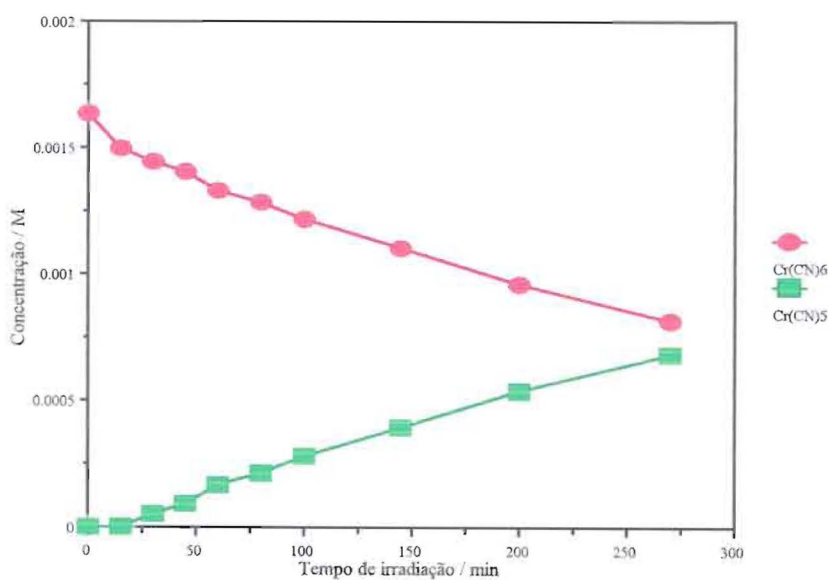


Figura 9.18. Variação da concentração das espécies detectáveis da fotoaquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, 1.5 mM, na presença do macrociclo [32]ane- N_8 , 3.0 mM, pH=6.0, $\lambda_{\text{irr}}=366$ nm, $I_0=9 \times 10^{-7}$ einstein min^{-1} .

As reacções que envolvem o desaparecimento do $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ são muito rápidas devido à sua instabilidade em solução aquosa a esta temperatura, motivo pelo qual este complexo não é detectável e as respectivas constantes cinéticas obtidas não são reprodutíveis. Resumindo, os valores das constantes cinéticas dignos de confiança foram os referentes a k_1 , k_{-1} e k_2 e encontram-se apresentados na figura 9.19.. Os erros estimados são de cerca de 10%.

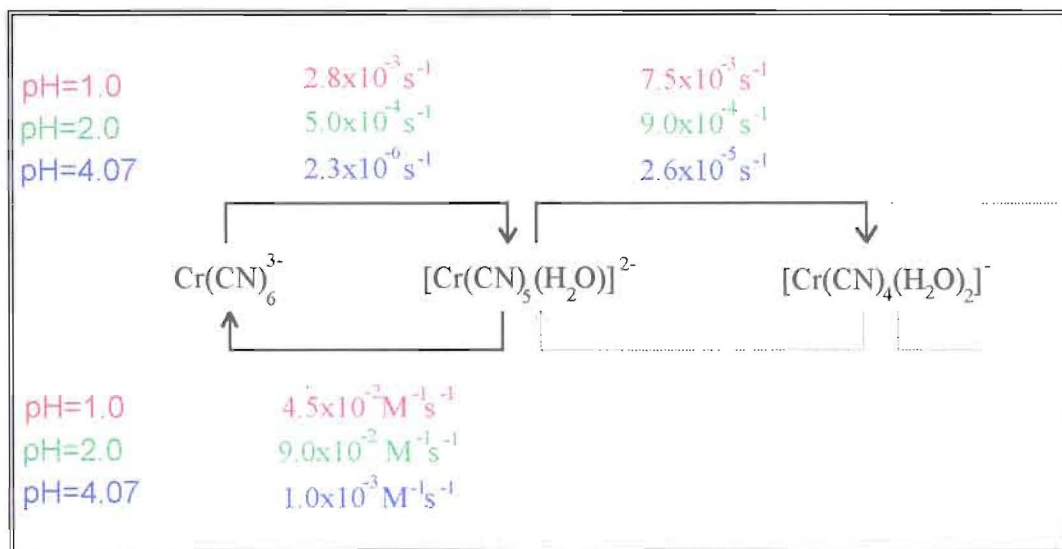


Figura 9.19. Valores obtidos para as constantes cinéticas de aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ à temperatura ambiente.

Pode ser igualmente calculado um limite mínimo para k_3 de modo a que $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ não possa ser detectado: para $\text{pH}=1.0$ $k_3 > 5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e para $\text{pH}=2.0$ $k_3 > 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Na presença do macrociclo [32]ane- N_8 observa-se uma diminuição do valor das constantes das reacções directas, tanto maior quanto maior a carga do complexo. Pelas razões apontadas anteriormente e pelo facto de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, tal como $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, não ser observável, figuras 9.10., 9.11. e 9.12., só a constante cinética da reacção (6.2) de desaparecimento de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ pode ser calculada com precisão: $k_1 = 6.6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $\text{pH}=1.0$ e $k_1 = 1.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ para $\text{pH}=2.0$. Para $\text{pH}=4.07$ não se observou qualquer variação espectral da solução durante 24 horas ao abrigo da luz, pelo que se pode calcular um limite máximo de k_1 :

$k_1 < 3 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. De modo semelhante, os limites mínimos para k_2 de maneira a que o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ não seja detectado são $k_2 > 3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para $\text{pH}=1.0$ e $k_2 > 3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para $\text{pH}=2.0$.

9.4. Referências

- [1] - J. Sotomayor, A. J. Parola, F. Pina, M. F. Manfrin, L. Moggi, E. Zinato, P. Ricciari,
*"Control of the Thermal and Photochemical Aquation of Hexacyanochromate(III) by
Formation of a Supramolecular Structure with [32]ane-N₈"*, a submeter a
Inorg.Chim.Acta
- [2] - J. Sotomayor, A. J. Parola, F. Pina, M. F. Manfrin, L. Moggi, E. Zinato, P. Ricciari,
resultados não publicados

10. DISCUSSÃO

10.1. Da aquação térmica de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

As constantes cinéticas apresentadas na figura 9.19. foram obtidas aplicando o modelo cinético das 12 equações para 8 espécies diferentes, ou seja, considerando o aparecimento e o desaparecimento do $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. São obtidas constantes idênticas dentro do erro experimental se se aplicar o modelo cinético de 10 equações para 7 espécies diferentes, onde se considera a aquação do $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ por duas moléculas de água para formar o *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, numa reacção de terceira ordem. O modelo das 12 equações/8 espécies foi preferido pelo facto da reacção de 3ª ordem ser muito pouco provável, mesmo sendo um ataque de solvente. Por esta razão admite-se a existência do $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ que por ser muito mais lábil do que o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ não é detectado. Explicação semelhante pode ser avançada para o facto do $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ nunca ter sido observado nas aquações feitas na presença do macrociclo: este reduz muito mais k_1 do que k_2 .

As reacções inversas mostraram-se indispensáveis no ajuste das curvas cinéticas e são vistas como reacções de recombinação na gaiola de solvente, devido à pequena concentração de CN^- (ou HCN), especialmente nos primeiros tempos de aquação.

Não se observou qualquer alteração espectral com a adição do macrociclo a soluções contendo $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, pelo menos aos comprimentos de onda de leitura. Este facto levou a considerar que a adição da coroa não altera os espectros digitalizados utilizados como referência, quer do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ quer de todos os outros cianoaquocomplexos.

As experiências foram todas feitas a pH's menores ou iguais a 6.0, de maneira a que a coroa esteja totalmente protonada, $\text{pK}_{a1}=6.45^{[1]}$, tabela 6.1., e que se possa evitar a formação dos hidroxicianoquocomplexos, pelo menos até ao *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

O modelo de catálise ácida utilizado na aquação de complexos de crómio^{[2]-[7]} engloba duas vias alternativas: uma independente e outra dependente do pH, esta última um mecanismo em dois passos - um equilíbrio de protonação rápido seguido da aquação da

espécie protonada, figura 10.1.. Assim, cada reacção do esquema geral complexo de aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ apresentado na figura 6.3. deverá ser considerada como uma competição entre as duas vias alternativas.

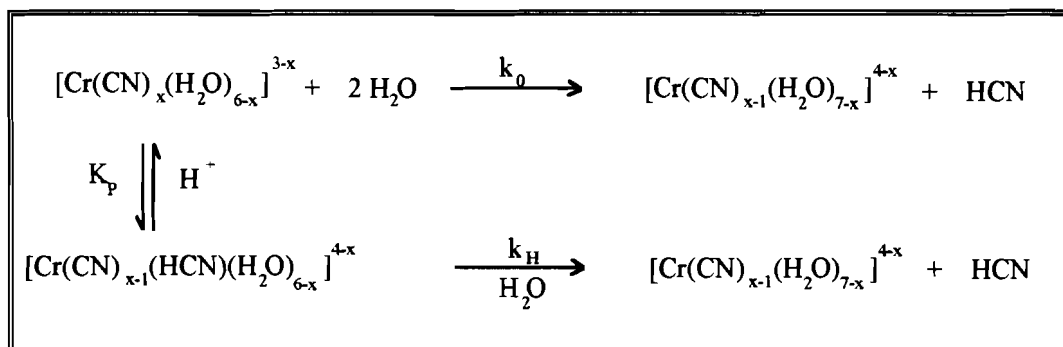
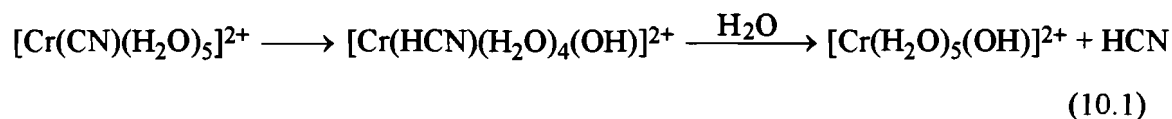


Figura 10.1. Modelo de catálise ácida da aquação térmica de hexaciano e cianoaquocomplexos de crómio.

O passo independente do pH só é importante na aquação do mono e do dicianoquocomplexos, sendo desprezável para os restantes^[4]. Mesmo para estes dois complexos a constante k_0 é sempre algumas ordens de grandeza menor do que k_H , indicando que as formas não protonadas não têm muito peso na aquação térmica, mesmo para valores baixos de K_p . Este passo segue um mecanismo que inclui uma transferência de protão intramolecular^{[6],[7]}. Por exemplo, para o caso do $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$



sendo posteriormente o hidroxipentaaquocomplexo atacado por outra molécula de água formando o hexaaquocromato(III). A velocidade de aquação envolvendo este mecanismo deve depender da acidez e do número de moléculas de água coordenadas em posição *cis* em relação ao CN^- , além da basicidade destes últimos. Embora a basicidade do CN^- diminua um pouco com o número de cianetos coordenados e com o aumento da carga positiva do complexo, a

acidez das moléculas de água coordenadas aumenta drasticamente no mesmo sentido^[4]. De facto, este passo já é muito pouco importante na aquação do *fac*-[Cr(CN)₃(H₂O)₃] e espera-se que seja ainda menos nas aquações dos complexos contendo 5 e 6 cianetos^[8].

A velocidade de desaparecimento global das duas formas dos cianoaquocomplexos, protonada e não protonada, segundo o esquema reaccional representado na figura 10.1. é dada por $-dC_T/dt = k_{ap} C_T$, onde C_T é a soma das concentrações das duas formas do cianoaquocomplexo e k_{ap} a constante cinética observada, de pseudo-primeira ordem. Esta é dada por

$$k_{ap} = \frac{k_0 + k_H K_P [H^+]}{1 + K_P [H^+]} \quad (10.2)$$

Os valores destas constantes estão apresentados na tabela 10.1..

Complexo	$k_0(s^{-1})$	$k_H(s^{-1})$	$K_P(M^{-1})$	ref.
$Cr(CN)_6^{3-}$	~0	5.0×10^{-3}	11.25	[2],[3],[8]
$[Cr(CN)_5(H_2O)]^{2-}$	~0	3.1×10^{-2}	3.2	[2],[3],[8]
<i>fac</i> -[Cr(CN) ₃ (H ₂ O) ₃]	$< 3 \times 10^{-6}$	5.8×10^{-4}	1.1	[4]
<i>cis</i> -[Cr(CN) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	$< 6 \times 10^{-6}$	1.5×10^{-3}	0.55	[4],[5]
$[Cr(CN)(H_2O)_5]^{2+}$	1.1×10^{-5}	3.2×10^{-3}	0.185	[4],[6]

Tabela 10.1. Valores das constantes envolvidas no modelo cinético de aquação de $Cr(CN)_6^{3-}$ com catálise ácida, a 25 °C.

As aquações sucessivas de $Cr(CN)_6^{3-}$ têm constantes de equilíbrio de protonação sempre decrescentes, pois K_P é tanto menor quanto maior fôr a carga positiva do complexo $[Cr(CN)_x(H_2O)_{6-x}]^{3-x}$, figura 10.1.. Por interpolação dos valores de K_P da tabela

10.1. prevê-se para o $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ um valor de $K_p \sim 2 \text{ M}^{-1}$, o que leva a $k_H > 0.5 \text{ s}^{-1}$, mantendo a hipótese de $k_0 \sim 0$.

As 3 primeiras aquações até à formação do *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ têm constantes cinéticas aparentes sempre crescentes, capítulo 9 e figura 9.19., pelo que o aumento de k_H terá de contrabalançar a diminuição de K_p . De igual modo, observa-se nas 3 últimas aquações de *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ até $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ um aumento de k_H , embora a constante aparente k_1 seja duas ordens de grandeza maior do que k_4 ($k_4 = 6 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $\text{pH} = 1$ a 25°C ^[4]). Normalmente, as constantes cinéticas de substituição de um ligando fortemente coordenado como o cianeto, diminuem com o aumento da carga positiva do complexo. Como o grupo de saída é uma espécie neutra (cianeto protonado, $\text{p}K_a = 9.0$ ^[9]) não se espera uma dependência tão elevada da carga do complexo, como é usual quando o grupo de saída é um anião^[4]. Assim, os resultados experimentais levam a crer que mais uma vez é possível um papel importante para a água coordenada neste passo alternativo da aquação pelas espécies protonadas, tendo em conta a variação da acidez destas moléculas com a carga do complexo.

A existência destes 2 grupos de constantes cinéticas aparentes tão diferentes, as referentes às 3 primeiras aquações com constantes elevadas (da ordem de 10^{-2} - 10^{-3} s^{-1} ^[8], para $\text{pH} = 1.0$ à temperatura ambiente) e às 3 últimas com valores muito mais baixos (da ordem de 10^{-5} s^{-1} ^[4], para $\text{pH} = 1.0$ a 25°C), foi relacionada^{[2],[3]} com o efeito *trans* do grupo CN^- . Este efeito provoca de facto a saída preferencial dos CN^- s em posição *trans* a outros CN^- s nas primeiras 3 aquações, formando exclusivamente os isómeros *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ e *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, o que em parte foi verificado experimentalmente^[10]. Nas 3 últimas aquações só serão substituídos, mais lentamente, os grupos CN^- em posição *trans* a moléculas de água, formando-se exclusivamente o isómero *cis*- $[\text{Cr}(\text{CN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, o que foi observado^[10].

A diminuição do valor da constante aparente k_1 na presença do macrociclo [32]ane- N_8 é discutida com base nos possíveis efeitos provocados por este na reacção de substituição, apresentados no capítulo 6. A $\text{pH} = 1.0$, onde a redução do valor da constante foi de um factor de 40, o efeito de Coulomb não pode ser considerado, visto a espécie que sai ser neutra, HCN , enquanto que o efeito estérico só poderá ser parcialmente responsável, pois num máximo de 4 cianetos de entre 6 estarão ligados por pontes de hidrogénio ao macrociclo,

podendo reduzir a constante num máximo para 1/3. É pois de esperar que a redução da constante de aquação de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ seja principalmente devida à diminuição da constante de equilíbrio K_P induzida pelo macrociclo, diminuindo assim a facilidade de protonação dos ligandos - efeito de carga^[8].

A diminuição da constante k_2 devido à presença do macrociclo não é tão evidente: a constante de associação entre a coroa e o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ é menor do que no caso do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ cerca de uma ordem de grandeza e a redução de K_P deverá ser menor. De facto, a redução de K_P por efeito do macrociclo no caso de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ é de cerca de 90, enquanto que para o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ é só de 3, segundo os valores apresentados na tabela 10.1., na figura 9.19 e no capítulo 9, mantendo a aplicabilidade de (10.2).

10.2. Da aquação fotoquímica de $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$

O macrociclo [32]ane- N_8 também reduz a eficiência da aquação fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, mas só por um factor de 3, muito menor do observado na reacção térmica. Isto sugere que as reacções térmica e fotoquímica primárias, que são no fundo a mesma, devem dar-se por mecanismos diferentes. Enquanto que a substituição térmica só se dá essencialmente nos ligandos protonados, a fotoquímica pode dar-se indiscriminadamente. Se assim não fosse, a diminuição de K_P devido à coroa implicaria uma redução no rendimento quântico de aquação muito maior e uma dependência do pH, o que não é observado.

Embora a fotoaquação de $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ possa produzir *fac*- $[\text{Cr}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{11}$, sem nunca se ter detectado o $[\text{Cr}(\text{CN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, os resultados aqui obtidos não levam a distinguir a origem deste complexo, térmica ou fotoquímica.

O factor de 3 obtido para a redução do rendimento quântico de aquação fotoquímica do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ na presença do macrociclo é idêntico ao factor observado na aquação fotoquímica do $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ [12]-[14] e do $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ [15]. No caso do $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ utilizaram-se diferentes macrociclos poliamónio com diferentes cargas e diferentes tamanhos e os resultados mostraram que a diminuição do rendimento quântico era devida essencialmente

ao efeito estéreo. A mesma explicação pode ser avançada para o caso do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ o que implica que 4 cianetos de entre 6 formam ligações por pontes de hidrogénio com grupos amónio presentes no macrociclo. Deste modo, só 2 cianetos de entre 6 estarão possibilitados de participar na fotoaquação.

A estrutura resultante da associação do macrociclo com o $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ pode assumir duas configurações diferentes, ambas envolvendo 4 ligações por pontes de hidrogénio: uma configuração "*cinto*" e uma configuração "*barco*", representadas na figura 10.2..

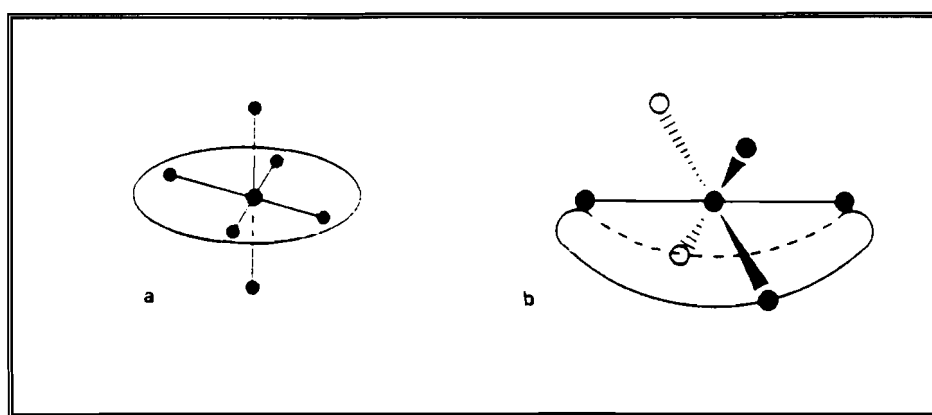


Figura 10.2. Estruturas possíveis para o par iónico supramolecular formado por $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ e o macrociclo [32]ane- N_8 : a) configuração "*cinto*" e b) configuração "*barco*"^[15].

Ambas estas configurações são consistentes com os resultados experimentais fotoquímicos, mas só a configuração "*barco*" explica o comportamento térmico observado. De facto, após a primeira aquação na configuração "*cinto*", os 4 ligandos CN^- em posição *trans* em relação a outros cianetos encontram-se bloqueados pela coroa e impedidos assim de sair da esfera de coordenação do complexo. Estes seriam os ligandos responsáveis pelas 2 seguintes aquações rápidas observadas. Por outro lado, o ligando CN^- em posição *trans* ao ligando H_2O está livre mas espera-se que só seja substituído muito lentamente. Deste modo não se explica que o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ nunca seja observado por aquação térmica em soluções contendo o macrociclo.

Pelo contrário, na configuração "*barco*" o $[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ainda tem um cianeto livre que pode substituir rapidamente; se a primeira aquação do $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ fôr muito mais retardada pelo macrociclo do que a segunda, o que é esperado, o primeiro cianoaquocomplexo não é detectado.

No entanto, esta configuração não foi a encontrada para o par iónico supramolecular formado por $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ e o mesmo macrociclo^[15]. De facto, os resultados da aquação fotoquímica levam a crer que a configuração mais provável para este caso é a configuração "*cinto*". A diferença poderá ser devida ao tamanho relativo dos dois complexos: enquanto que a distância média para as ligações $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{N}$ é de 3.2 Å, para $\text{Co}-\text{C}\equiv\text{N}$ é de 3.0 Å^[16], o que faz o complexo de crómio ligeiramente maior do que o de cobalto. Esta pequena diferença pode efectivamente induzir uma diferença de configurações nos pares iónicos supramoleculares, pois os modelos moleculares CPK mostram que os diâmetros dos complexos são muito parecidos com o diâmetro interior deste macrociclo.

10.3. Referências

- [1] - M. F. Manfrin, L. Moggi, V. Castelvetro, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**(1985)6888
- [2] - W. B. Schaap, R. Krishnamurthy, D. K. Wakefield, J. R. Perumareddi, in "9^o International Conference on Coordination Chemistry", St. Moritz-Bad, Switzerland, 1966
- [3] - W. B. Schaap, R. Krishnamurthy, D. K. Wakefield, W. F. Coleman, in "Coordination Chemistry", S. Kirschner Ed., Plenum Press, New York, 1969
- [4] - D. K. Wakefield, W. B. Schaap, *Inorg.Chem.*, **10**(1971)306
- [5] - D. K. Wakefield, W. B. Schaap, *Inorg.Chem.*, **8**(1969)811
- [6] - D. K. Wakefield, W. B. Schaap, *Inorg.Chem.*, **8**(1969)512
- [7] - J. P. Birk, J. H. Espenson, *Inorg.Chem.*, **7**(1968)991
- [8] - J. Sotomayor, A. J. Parola, F. Pina, M. F. Manfrin, L. Moggi, E. Zinato, P. Ricciari, "Control of the Thermal and Photochemical Aquation of Hexacyanochromate(III) by Formation of a Supramolecular Structure with [32]ane-N₈", a submeter a *Inorg.Chim.Acta*
- [9] - "Handbook of Chemistry and Physics", 54th ed., CRC press, 1973
- [10] - L. Jeffic, S. W. Feldberg, *J.Phys.Chem.*, **75**(1971)2381
- [11] - A. Marchaj, Z. Stasicka, *Polyhedron*, **2**(1983)485
- [12] - M. F. Manfrin, N. Sabbatini, L. Moggi, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J.Chem.Soc.,Chem.Comm.*, (1984)555
- [13] - M. F. Manfrin, L. Moggi, V. Castelvetro, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *J.Am.Chem.Soc.*, **107**(1985)6888
- [14] - F. Pina, L. Moggi, M. F. Manfrin, V. Balzani, M. W. Hosseini, J. M. Lehn, *Gazz.Chim.Ital.*, **119**(1989)65
- [15] - A. J. Parola, F. Pina, *J.Photochem.Photobiol.,A:Chem.*, **66**(1992)337

-
- [16] - a) J. R. Armstrong, B. M. Chadwick, D. W. Jones, J. E. Sarneski, H. J. Hilde, J. Yerkis, *J.Inorg.Nucl.Chem.Lett.*, **9**(1968)1025; b) K. N. Raymond, J. A. Ibers, *Inorg.Chem.*, **7**(1968)2333; c) R. R. Ryan, B. I. Swanson, *Inorg.Chem.*, **13**(1974)1681

Apêndices

APÊNDICE 1 (Parte I, Capítulo 2, Parte experimental)Síntese do $\text{Co}(\text{sep})\cdot\text{Cl}_3$ pelo método de A. Indelli^[1]

Num balão de três tubuladuras introduz-se 12 g de $\text{Co}(\text{en})_3\text{Cl}_3\cdot 3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.03 mole), 4.5 g de LiCO_3 e 70 ml de H_2O . Através de dois tubos de carga adiciona-se gota a gota 100 ml de NH_3 , 4.67 M (obtida pela diluição de 29 ml de NH_3 , 25%) e 100 ml de formaldeído a 40%. A adição dura cerca de uma hora e é acompanhada de forte agitação.

Pela suspensão é depois passada uma corrente de ar durante uma hora, filtrando-se em seguida. Nessa altura, adiciona-se 10 ml de HCl 12 M, e leva-se à ebulição. O pH é ajustado a 5-6.5.

À parte dissolve-se 7.44 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.03 mole) e 8.4 g de $\text{NaClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.06 mole) em 25 ml de H_2O . Esta solução é adicionada à anterior, enquanto morna. Ao arrefecer, precipita o $\text{Co}(\text{sep})\cdot \text{S}_2\text{O}_3\text{ClO}_4$, que é filtrado e lavado com H_2O até as águas saírem incolores. Junta-se ao precipitado 50 ml de H_2O , 20 ml de HCl a 12 M e, com agitação, leva-se à ebulição durante uma hora. Separa-se por filtração o depósito pastoso de enxofre e adiciona-se 20 ml de HNO_3 (concentrado) com agitação. Por arrefecimento obtêm-se os cristais de $\text{Co}(\text{sep})\cdot (\text{NO}_3)_3$ que são lavados com água fria.

Dissolve-se então os cristais em 100 ml de H_2O quente (90°C) e a solução é passada por uma resina de permuta iónica Dowex 1X8, na forma de cloreto.

Após a obtenção de 200 ml de solução, leva-se quase à secura e os cristais podem ser recristalizados por adição de água fria ou acetona.

APÊNDICE 2 (Parte I, Capítulo 2, Parte experimental)

Actinómetros usados no cálculo da intensidade de luz monocromática incidente na amostra

O actinómetro usado para referência foi o de ferroxalato de potássio, que é aplicável para comprimentos de onda entre 250 nm e 580 nm, encontrando-se descrito na bibliografia [2]. O complexo formado entre a fenantrolina e o Fe^{2+} foi detectado no seu máximo de absorvância a 510 nm. Se o volume final da solução de actinómetro fôr de 25 ml, feitos a partir de 2 ml dos 3 ml irradiados, a intensidade de luz incidente vem

$$I_0^\lambda = F^\lambda \frac{\Delta A_{510nm}}{\Delta t} \quad \text{Nhv / tempo} \quad (\text{A2.1})$$

com

$\lambda(\text{nm})$	F^λ
254	2.685×10^{-6}
313	2.725×10^{-6}
366	2.775×10^{-6}
406	2.955×10^{-6}
436	3.265×10^{-6}
464	3.590×10^{-6}
546	2.220×10^{-5}
578	2.500×10^{-5}

Tabela A2.1. Função de ajuste do actinómetro de ferroxalato de potássio

Devido à morosidade deste actinómetro, outros foram igualmente utilizados: para 313 nm mediu-se por vezes a luz incidente com uma solução de hexacianocobaltato(III) de potássio, de concentração qualquer. Para 3 ml irradiados,

$$I_0 = 3.506 \times 10^{-5} m_{\text{corr}} \quad \text{Nhv / tempo} \quad (\text{A2.2})$$

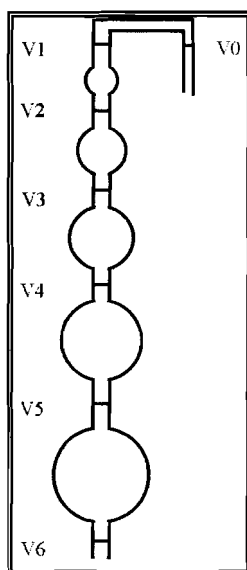
onde m_{corr} é o declive da recta $\Delta A_{\text{corr}}^{380\text{nm}} / \Delta t$, com $\Delta A_{\text{corr}}^{380\text{nm}}$ a variação da absorvância a 380 nm corrigida para a luz absorvida pelo hexacianocobaltato(III) de potássio. Para 366 nm, e também aplicável para 313 nm, usou-se por vezes o actinómetro reversível Aberchrome 540™ em tolueno seco^[2], que para 3 ml irradiados

$$I_0 = 1.829 \times 10^{-6} \frac{\Delta A_{494\text{nm}}}{\Delta t} \quad \text{Nhv / tempo} \quad (\text{A2.3})$$

APÊNDICE 3 (Parte I, Capítulo 2, Parte experimental)

Calibração dos volumes da bureta de gases

Definindo os volumes na bureta de gases como referenciados abaixo, obteve-se por pesagem de mercúrio os valores seguintes com os quais se calculou os volumes respectivos.

**Figura A3.1.** Volumes da bureta de gases.

Volumes	Massa média (g)	Volume médio (ml)
0 → 1	1.993±0.007	0.1473±0.0005
1 → 2	4.9725±0.0001	0.3675±0.0001
2 → 3	6.8925±0.0001	0.5094±0.0001
3 → 4	19.0936±0.0003	1.4110±0.0001
4 → 5	69.2241±0.0003	5.1158±0.0001
5 → 6	109.460±0.005	8.0893±0.0003

Tabela A3.1. Massas e volumes parciais da bureta de gases

o que leva aos valores totais

Volumes	Massa média (g)	Volume médio (ml)
0 → 1	1.993±0.007	0.1473±0.0005
0 → 2	6.9651±0.007	0.5148±0.0005
0 → 3	13.8576±0.007	1.0241±0.0005
0 → 4	32.9512±0.007	2.4352±0.0005
0 → 5	102.1754±0.007	7.5510±0.0005
0 → 6	211.64±0.01	15.6403±0.0008

Tabela A3.2. Massas e volumes totais da bureta de gases.

Os valores médios são médias aritméticas de 3 pesagens independentes, à exceção das medidas de 0 → 1 em que foram feitas 9 pesagens.

APÊNDICE 4 (Parte I, Capítulo 2, Parte experimental)

Esquema eléctrico da central electrónica de controlo da electroválvula

A central electrónica é constituída, por assim dizer, por dois circuitos eléctricos montados em paralelo: quando o eléctrodo El_1 , que funciona como terra, está em contacto com El_2 , situado no balão de mercúrio, a tensão é levada para um dos circuitos de modo que a electroválvula abra a ligação para a atmosfera e assim o mercúrio suba na válvula de Toppler. Caso contrário, quando El_1 fica em contacto com El_3 , será o outro circuito a ser activado. O esquema eléctrico da central é o seguinte:

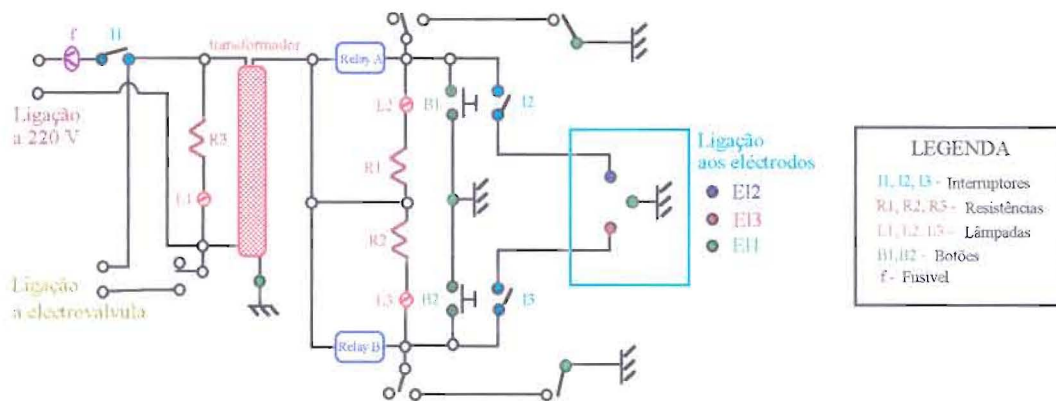


Figura A4.1. Esquema eléctrico da central electrónica.

APÊNDICE 5 (Parte I, Capítulo 2, Parte experimental)

Factores de resposta dos gases analisados por cromatografia gasosa

As áreas dos picos cromatográficos dadas pelo integrador com vista a se calcular os factores de resposta, foram obtidas para cada gás separadamente. O número de moles é o dado pela bureta de gases e vem expresso em micromoles (μmoles).

Para o caso do azoto

n° moles (μmoles)	Área de pico
0	0
1.64	317321
7.139	1721600
10.22	2624128
15.45	3452515
16.07	3899823
31.73	8215961

Tabela A5.1. Cálculo do factor de resposta para o azoto.

vem $n = 7$, $\rho = 0.998$, $m = 256846 \pm 21230$, pelo que

$$R_F(\text{N}_2) = 256846 \pm 21230 \mu\text{mol}^{-1}$$

Para o dióxido de carbono

n° moles (μmoles)	Área de pico
0	0
0.043	8197
2.10	483493
2.82	700725
6.174	1472793
11.22	2761008
23.45	5866194

Tabela A5.2. Cálculo do factor de resposta para o dióxido de carbono.

vem $n = 7$, $\rho = 0.9999$, $m = 250234 \pm 4003$, pelo que

$$R_F(\text{CO}_2) = 250234 \pm 4003 \mu\text{mol}^{-1}$$

Para o hidrogénio

n° moles (μmoles)	Área de pico
0	0
6.34	50794
6.95	68643
12.46	94208
16.17	97881
30.73	256138

Tabela A5.3. Cálculo do factor de resposta para o hidrogénio.

vem $n = 6$, $\rho = 0.99$, $m = 7990 \pm 2087$, pelo que

$$R_F(\text{H}_2) = 7990 \pm 2087 \mu\text{mol}^{-1}$$

Para o metano

n° moles (μmoles)	Área de pico
0	0
4.765	1215591
8.72	1836750
13.27	2795002
18.84	3860850
23.81	5211474

Tabela A5.4. Cálculo do factor de resposta para o metano.

vem $n = 6$, $\rho = 0.995$, $m = 211089 \pm 19932$, pelo que

$$R_F(\text{CH}_4) = 211089 \pm 19932 \mu\text{mol}^{-1}$$

APÊNDICE 6 (Parte I, Capítulo 3, Modelos Matemáticos)

Obtenção dos erros das constantes características estimadas pelo método dos mínimos quadrados

Se os erros dos dois parâmetros de uma recta, declive m e ordenada na origem b , estimados pelo método dos mínimos quadrados fossem independentes, seria possível definir um rectângulo de confiança cujos lados seriam o dobro do erro de cada parâmetro. No entanto, pela interdependência dos erros das constantes estimadas de uma recta, essa área reduz-se a uma elipse inclusa no rectângulo^[4].

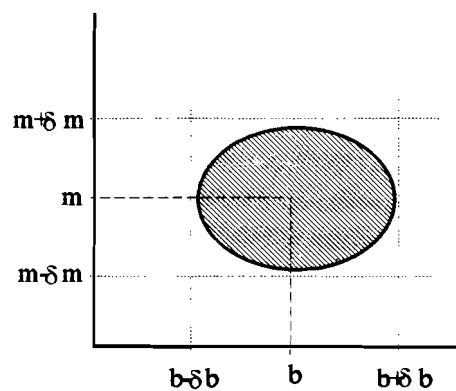


Figura A6.1. Área de confiança dos parâmetros estimados de uma recta.

Para um conjunto de N pontos representados num sistema de eixos cartesianos ortonormados, define-se como

$$S = \sum_i x_i \quad (\text{A6.1})$$

$$Q = \sum_i x_i^2 \quad (\text{A6.2})$$

$$T = \sum_i y_i \quad (\text{A6.3})$$

$$R = \sum_i y_i^2 \quad (\text{A6.4})$$

$$U = \sum_i x_i y_i \quad (\text{A6.5})$$

e também

$$A^2 = Q - \frac{S^2}{N} \quad (\text{A6.6})$$

$$B^2 = R - \frac{T^2}{N} \quad (\text{A6.7})$$

$$AB = U - \frac{TS}{N} \quad (\text{A6.8})$$

$$s^2 = \frac{B^2 - m^2 A^2}{N - 2} \quad (\text{A6.9})$$

As constantes da recta são definidas pelo método dos mínimos quadrados como

$$\hat{m} = \frac{NU - TS}{NQ - S^2} \pm \sqrt{\frac{2Fs^2}{A^2}} \quad (\text{A6.10})$$

$$\hat{b} = \frac{QT - SU}{NQ - S^2} \pm \sqrt{\frac{2QFs^2}{NA^2}} \quad (\text{A6.11})$$

onde F é um parâmetro estatístico que depende do coeficiente de confiança e do número de graus de liberdade. Para as rectas representadas pela equação (3.16) e traçadas para 12 pontos experimentais, $F=4.1$.

A equação da elipse vem então dada como

$$b = \hat{b} - \frac{S}{N}(m - \hat{m}) \pm \frac{1}{N} \sqrt{2NF_s^2 - NA^2(m - \hat{m})^2} \quad (\text{A6.12})$$

Das elipses de confiança dos parâmetros das rectas obtêm-se as áreas de confiança referentes às contantes características dos pares iónicos.

Referências

- [1] - A. Indelli, *comunicação pessoal*, 1985
- [2] - a) J. G. Calvert, J. N. Pitts, "*Photochemistry*", Wiley & Sons, London, 1966
b) C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A235**(1956)518
- [3] - H. G. Heller, J. R. Langan, *J. Chem. Soc. Perkin II*, (1981)341
- [4] - J. Mandel, F. J. Linnig, *Anal. Chem.*, **29**(1957)743

Artigos publicados (ou submetidos) com base no trabalho incluído nesta dissertação

1. J. Sotomayor, J. C. Costa, Q. G. Mulazzani, F. Pina, "**Photodecarboxylation of Citrate Through Ion Pair Photochemistry: the $Co(sep)^{3+}$ -Citrateⁿ⁻ ($n=1, 2, 3$) System**", *J.Photochem.Photobiol.,A.Chem.*, **49**(1989)195-202
2. F. Pina, J. Sotomayor, L. Moggi, "**Photochemistry of the $Co(sep)^{3+}$ -I⁻ System: Evaluation of the Quantum Yield for the Photochemical Redox Reaction of the Ion Pair**", *J.Photochem.Photobiol.,A:Chem.*, **53**(1990)411-422
3. J. Sotomayor, H. Santos, F. Pina, "**Application of ^{59}Co NMR to the Investigation of Interactions Between Cobalt Sepulchrates and Various Counterions**", *Can.J.Chem.*, **69**(1991)567
4. J. Sotomayor, "**Photo-Oxidation of Carboxylic Acids Via Photochemical Redox Reactions of Ion Pairs: Evaluation of the Corrected Quantum Yields For Multi-Equilibria Acid-Base Systems**", *J.Photochem.Photobiol., A.Chem.*, **83**(1994)97
5. J. Sotomayor, A. J. Parola, F. Pina, M. F. Manfrin, L. Moggi, E. Zinato, P. Ricciari, "**Control of the Thermal and Photochemical Aquation of Hexacyanochromate(III) by Formation of a Supramolecular Structure with $[32]ane-N_8$** ", a submeter a *Inorg.Chim.Acta*

