

- ¹⁵⁹ G. Vicentini & L. B. Zinner, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **48**, 235 (1976).
- ¹⁶⁰ L. B. Zinner & A. M. P. Felicíssimo, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **49**, 139 (1977).
- ¹⁶¹ L. B. Zinner & G. Vicentini, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **51**, 443 (1979).
- ¹⁶² L. B. Zinner & A. M. P. Felicíssimo, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **49**, 221 (1977).
- ¹⁶³ A. M. P. Felicíssimo & L. B. Zinner, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **49**, 537 (1977).
- ¹⁶⁴ A. M. P. Felicíssimo, L. B. Zinner, G. Vicentini & K. Zinner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 2067 (1978).
- ¹⁶⁵ L. B. Zinner, G. Vicentini & A. M. P. Felicíssimo, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **10**, 109 (1979).
- ¹⁶⁶ L. B. Zinner, G. Vicentini & A. M. P. Felicíssimo, *Rev. Latinoamer. Quim.*, **11**, 65 (1980).
- ¹⁶⁷ G. Vicentini, A. M. P. Felicíssimo & L. B. Zinner, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **53**, 323 (1981).
- ¹⁶⁸ G. Vicentini & W. F. de Giovani, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1448 (1978).
- ¹⁶⁹ T. Rabockai & I. Jordan, *Anal. Lett.*, **7**, 647 (1974).
- ¹⁷⁰ T. Rabockai *Electrochim. Acta.*, **22**, 489 (1977).
- ¹⁷¹ T. Rabockai & L. O. S. Bulhões *Electrochim. Acta.*, **25**, 1041 (1980).
- ¹⁷² T. Rabockai, *J. Electroanal. Chem.*, **76**, 83 (1977).
- ¹⁷³ L. O. S. Bulhões & T. Rabockai, *Electrochim. Acta.*, **27**, 1071 (1982).

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ESTRUTURA, REATIVIDADE E QUÍMICA BIOINORGÂNICA DO FERRO

Henrique Eisi Toma
Instituto de Química
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 20780, São Paulo, SP

1. Introdução

Nas últimas décadas tem sido notável o desenvolvimento da química inorgânica, particularmente nas áreas de bioinorgânica, reatividade e catálise. Esse desenvolvimento se fez sentir em nosso país, com o aparecimento de novos grupos e a dinamização do intercâmbio científico com outras nações. Na USP, o estudo da reatividade de compostos inorgânicos teve grande impulso, sob supervisão de Henry Taube, ao longo dos sete anos de duração do programa NAS-CNPq. Coube a John Malin, em 1970, a missão de implantar no Instituto de Química da USP, o primeiro laboratório de cinética rápida do país, trazendo da Universidade de Stanford, a pesquisa fundamental que notabilizou Henry Taube. Nos três anos em que permaneceu no Brasil, Malin nucleou um pequeno grupo, formado por Toma, Pereira e Coelho. Na segunda metade do programa NAS-CNPq a interação de pesquisadores brasileiros com a escola de Taube foi igualmente importante e produtiva. Essa interação possibilitou a consolidação do laboratório de reações inorgânicas na USP, e a formação de novos grupos, atualmente localizados em São Carlos, Araraquara, Ribeirão Preto e Fortaleza.

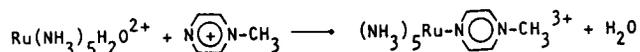
O presente artigo é dedicado ao cinquentenário da USP. Nele procuramos focalizar alguns aspectos da química inorgânica e biológica do ferro, numa tentativa de compor uma visão integrada dos nossos trabalhos nesse campo, nos últimos dez anos de atividade. Em seu espírito imbuímos uma singela homenagem a Henry Taube, Prêmio Nobel de Química de 1983.¹

2. Interações π em complexos – A química dos cianoferratos

O desenvolvimento da química de coordenação separou naturalmente os compostos considerados clássicos dos compostos organometálicos. Na primeira classe o metal apresenta características típicas de ácidos de Lewis, e interage preferencialmente com ligantes doadores de pares eletrônicos. Nos compostos organometálicos, o caráter de base de Lewis do íon metálico é acentuado em função do abaixamento do estado de oxidação, aumentando a afinidade por ligantes insaturados. Ions metálicos com características intermediárias entre as dessas duas classes eram relativamente pouco estudados até o final da década de 60. Explorando de forma sistemática a química das aminas de rutênio, Taube foi pioneiro na química de fronteira entre os compostos clássicos e os organometálicos.³ Em 1967, Taube surpreendia a comunidade científica relatando a formação direta de complexos com nitrogênio molecular, espécie considerada inerte até então.^{4,5} Seus trabalhos mais expressivos nesse campo concentraram-se inicialmente na química de complexos de rutênio⁶⁻⁸ com ligantes nitrogenados e insaturados, expandindo-se gradualmente para a química do ósmio.⁹

Apesar do ferro ser um elemento extremamente importante, nosso interesse pelos seus compostos somente veio a ser despertado com os trabalhos com rutênio, iniciados na USP em 1970. Nessa época, um dos temas em investi-

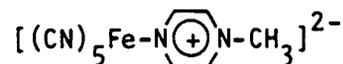
gação era a interação do íon pentaamin(aqua)rutênio(II) com o cátion N-metil pirazínio, em solução aquosa.¹⁰ Sob o ponto de vista clássico, o ligante N-metil pirazínio teria pequena probabilidade de formar complexos com cátions metálicos, em virtude de sua pequena basicidade e da repulsão eletrônica desfavorável. Entretanto, o complexo formado na reação



era extraordinariamente estável. O caráter receptor- π do íon N-metil pirazínico refletia-se na pré-associação com o cátion de rutênio, detectada cineticamente, e na enorme estabilidade do produto, onde predominariam interações retroativas de transferência de carga.

Nesse estudo, observamos que o íon N-metil pirazínio também formava complexos de esfera externa com o íon ferrocianeto, dando origem a soluções de coloração alaranjada, indicativa de transições de transferência de carga. Sob a ação da luz ambiente, a cor da solução mudava gradualmente para um azul bastante intenso, fato que foi confundido com a formação do azul da Prússia coloidal.

Entretanto, por meio de troca iônica, o produto azul foi isolado e caracterizado como sendo o complexo



Esse complexo proporcionava uma analogia interessante em relação à química de rutênio, marcando o início das pesquisas sistemáticas sobre os cianoferratos¹¹⁻¹⁷ em nosso laboratório. O estabelecimento desse paralelismo tornou-se, mais tarde, muito importante para a química dos complexos com interação- π , promovendo uma melhor compreensão do comportamento dos íons d^6 (Fe, Ru, Os) ao longo dos vários períodos.

O quadro atual dos complexos substituídos de pentacianoferrato(II) está ilustrado na Figura 1. O complexo central, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ ocupa uma posição muito importante nesse quadro; contudo, em virtude de sua grande reatividade e facilidade de dimerização, não é conveniente a utilização direta desse íon em síntese¹⁸. A melhor alternativa é o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3^{3-}$, que pode ser obtido em forma cristalina, estável e de alta pureza.

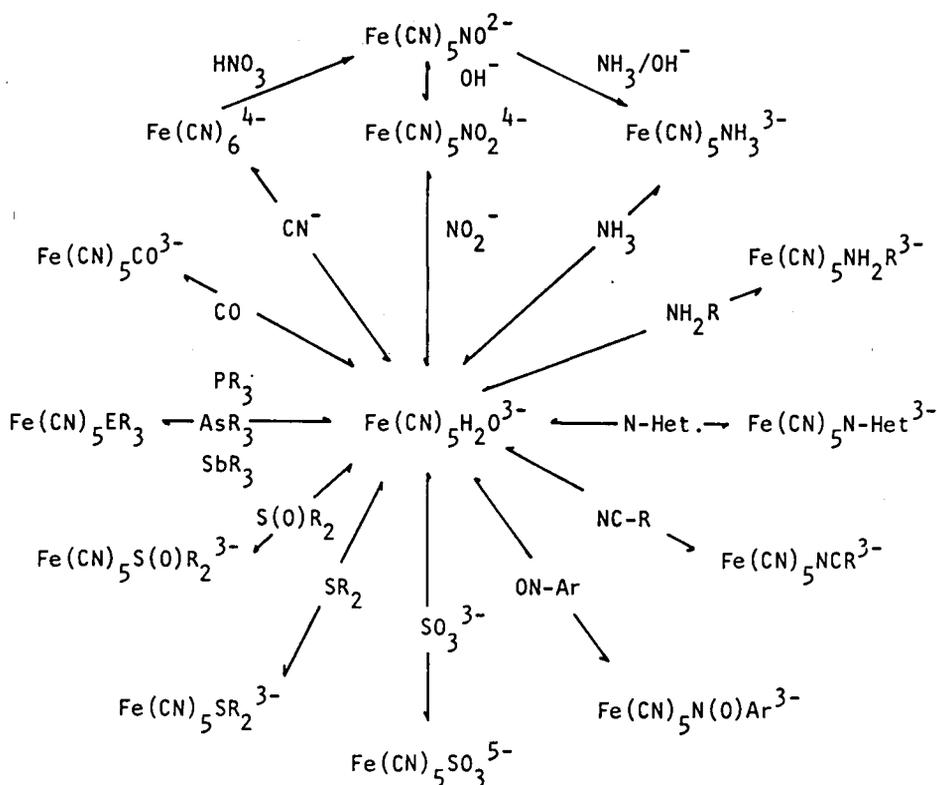


Fig. 1 – Quadro sintético dos complexos substituídos de pentacianoferrato(II).

3. Espectroscopia e Estrutura Eletrônica

O estudo da estrutura eletrônica dos cianoferratos foi inicialmente desenvolvido a partir da análise das transições de campo ligante (dd) e de transferência de carga

(TC), como as exemplificadas na Figura 2, para o complexo com o ligante N-metil pirazínio.

As transições TC na série de complexos com ligantes insaturados estão correlacionadas com as observadas na série das aminas de rutênio(II)¹⁶, conforme se vê na Figura 3.

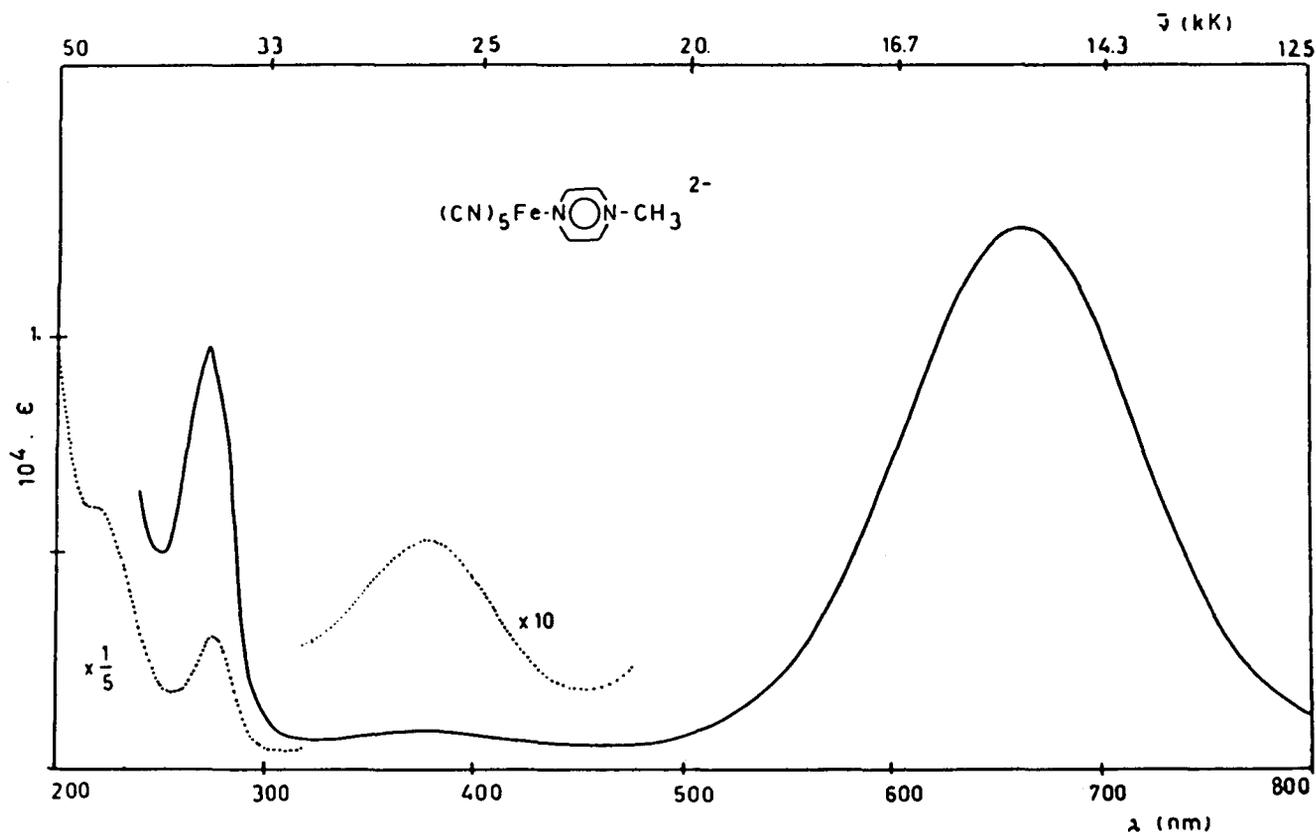


Fig. 2 – Espectro eletrônico do complexo $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{MPz}^{2-}$, ilustrando as transições de TC $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ (660 nm), dd (375 nm), $\pi_{\text{L}} \rightarrow \pi^*_{\text{L}}$ (273 nm) e TC $\text{Fe} \rightarrow \text{CN}$ (220 nm).

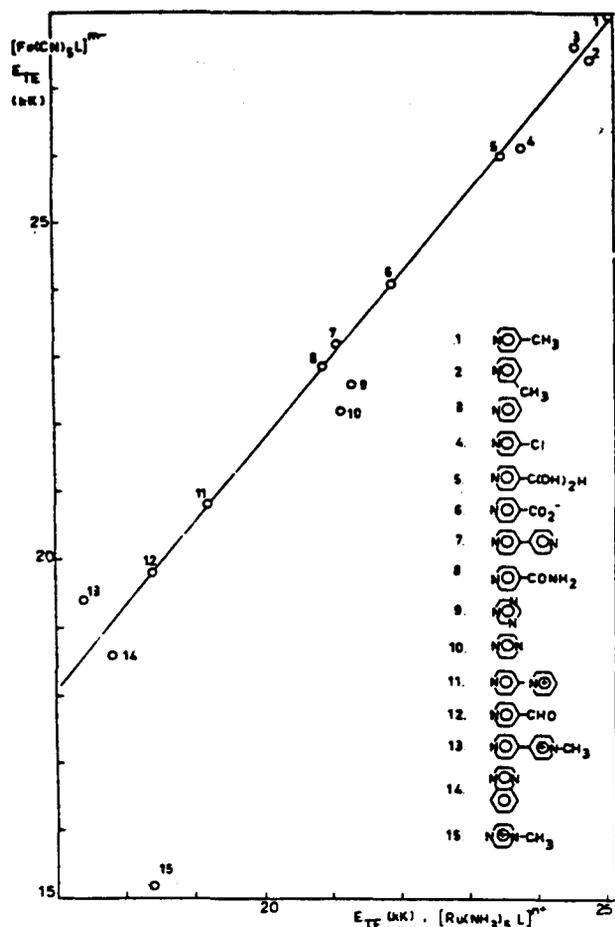


Fig. 3 – Correlação espectroscópica entre $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ e $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$.

As energias de transferência de carga acompanham a variação nas afinidades eletrônicas dos ligantes N-heterocíclicos aromáticos¹⁶ e tioamidas¹⁹, fato que corrobora a atribuição da transição TC no sentido metal-ligante. Cálculos de força do oscilador indicam que a interação retrodativa- π é bastante importante nos complexos.²⁰ A integral de ressonância que descreve a interação de transferência de carga $\text{Fe} \rightarrow \text{L}$ é da ordem de $6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para os cianoferratos com ligantes N-heterocíclicos.

As transições dd, por serem observadas em praticamente todos os complexos de pentacianoferrato(II), serviram de base para correlações de estrutura e reatividade estabelecidas em nosso laboratório.²⁰ No íon hexacianoferrato(II) as transições dd permitidas por spin, ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ e ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ ocorrem em 31.000 e 37.040 cm^{-1} , respectivamente. Nos complexos de pentacianoferrato(II) de simetria C_{4v} , essas transições são desdobradas em ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}(1)$, ${}^1\text{A}_2$ e ${}^1\text{A}_1 \approx {}^1\text{B}^2$, ${}^1\text{E}(2)$; contudo apenas as de simetria E são orbitalmente permitidas. A transição de energia mais baixa, ${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^1\text{E}(1)$ ocorre na faixa de $22.600\text{--}37.800 \text{ cm}^{-1}$ correspondente aos complexos de pentacianoferrato(II) com H_2O e NO^+ , e depende diretamente do parâmetro de distorção tetragonal, Dt. Cálculos de parâmetros Dt e Dq para os cianoferratos foram recentemente publicados por Toma, Batista e Gray²¹.

Os espectros Mossbauer dos cianoferratos apresentam dois picos característicos, provenientes do desdobramento do estado nuclear excitado, de spin $3/2$, num campo C_{4v} . O parâmetro de deslocamento isomérico (IS) está relacionado com um fator nuclear que depende da variação

nos raios dos estados fundamental e excitado, assim como das diferenças nas densidades eletrônicas s , do núcleo, com respeito a uma dada referência. As mudanças nas densidades eletrônicas p ou d , provocadas pelas interações químicas, afetam indiretamente a densidade eletrônica s . De modo geral, um aumento na densidade eletrônica $4s$ produz uma diminuição no deslocamento isomérico, ao passo que um aumento na densidade eletrônica $3d$ produz um efeito oposto.

Dados de deslocamento isomérico e de desdobramento quadrupolar de complexos de pentacianoferrato(II) foram obtidos por Costa et al²², Burger et al²³, Fluck et al²⁴, Toma et al²⁵, Martins²⁶, Monaghan et al²⁷, Garg e Goel²⁸, e Aymonino et al.²⁹ Efeitos de temperatura e de cátions reticulares também foram investigados nesses complexos. Os deslocamentos isoméricos de sais sódicos de cianoferratos foram classificados por Toma²⁰ nas seguintes faixas, em função do tipo de ligante:

ligante	faixa de IS (25°C)
NO ⁺ , CO, CN ⁻	0.00 – 0.22 mm/s
ligantes com P, S, As	0.22 – 0.26 mm/s
N-heterocíclicos	0.26 – 0.28 mm/s
ligantes saturados	0.28 – 0.32 mm/s

O parâmetro IS correlaciona-se com as frequências da transição de campo ligante ${}^1A_1 \approx {}^1E(1)$, conforme pode ser visto na Figura 4. Essa correlação ilustra bem a importância das interações de retrodoação- π nos cianoferratos.

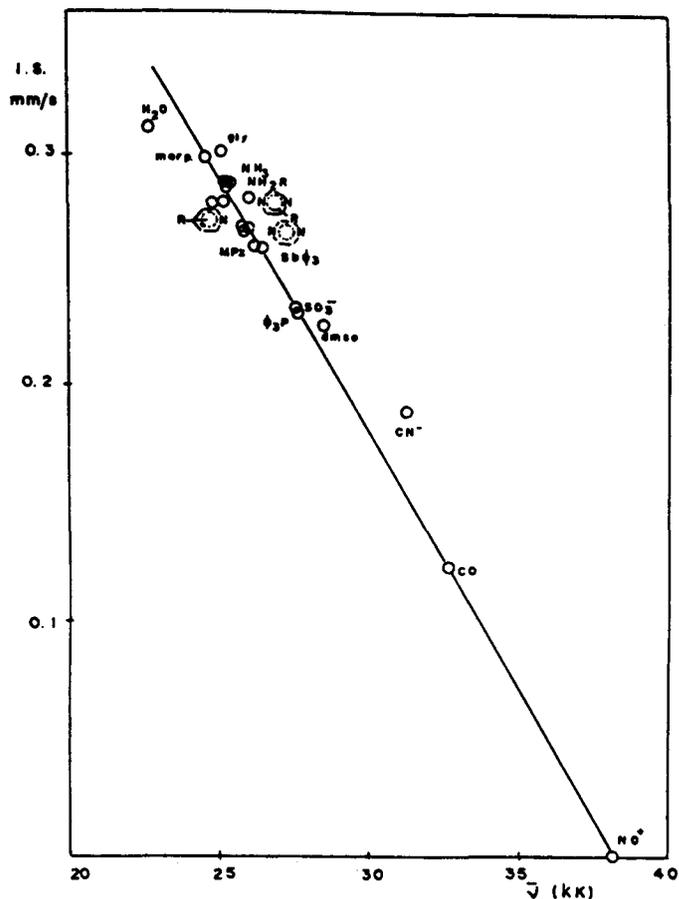


Fig. 4 - Correlação entre os deslocamentos isoméricos, I.S. e as energias das transições d-d, ${}^1A_1 \rightarrow {}^1E(1)$, nos complexos de pentacianoferrato(II) (temp. ambiente).

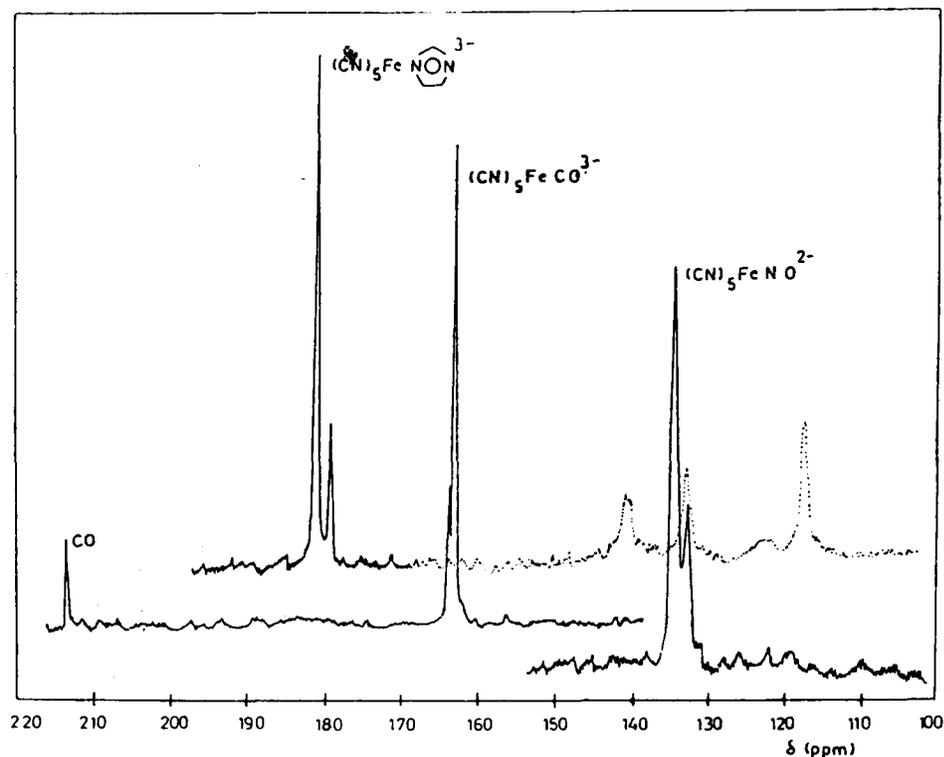


Fig. 5 - Espectros de rnm (${}^{13}\text{C}$) dos complexos de pentacianoferrato(II) com NO⁺, CO e imidazol (desloc. químicos vs. TMS).

Os espectros de ressonância nuclear magnética ^{13}C e ^1H foram investigados por Toma et al.^{30,31} e Figard et al.³² Exemplos típicos estão ilustrados na Figura 5. Na análise das constantes de blindagem foram levadas em conta as contribuições diamagnética, paramagnética, de anisotropia, de circulação no anel e de solvente. Os deslocamentos químicos dos cianetos, tanto na posição axial como na equatorial, estão correlacionados linearmente com os parâmetros eletrônicos e Mossbauer obtidos para os complexos.

A importância da retrodoação- π ficou evidente nos deslocamentos químicos para campo mais alto, dos prótons e carbonos aromáticos em posições remotas do átomo coordenante. Os sinais de ressonância dos átomos vizinhos ao íon metálico são influenciados pelos efeitos de anisotropia paramagnética do íon metálico e dos grupos cianetos, e deslocam-se para campo mais baixo.

Os espectros vibracionais dos cianoferratos têm sido investigados normalmente com propósitos de caracterização estrutural, com destaque maior para os modos associados aos cianetos coordenados. As frequências de estiramento do grupo cianeto acompanham a série espectroquímica dos ligantes²⁰, e refletem as contribuições das estruturas de ressonância com participação de retrodoação- π . Uma excelente correlação das frequências vibracionais do cianeto com os deslocamentos químicos de ^{13}C pode ser observada na Figura 6.

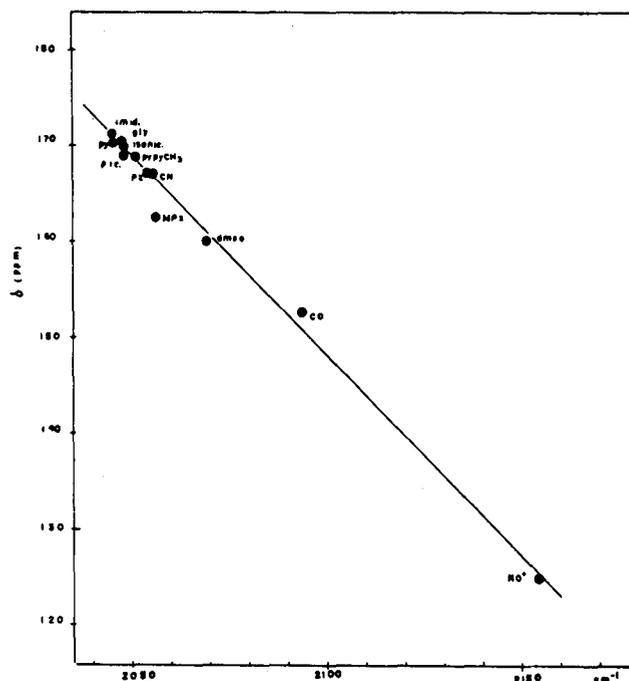


Fig. 6 - Correlação dos deslocamentos químicos (^{13}C) dos cianetos com as frequências de estiramento no infravermelho.

4. Estudos de Solvatação

Os complexos do tipo $\text{Fe}(\text{LL})_2(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{LL})(\text{CN})_4^{2-}$ e $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ apresentam forte solvatocromismo em

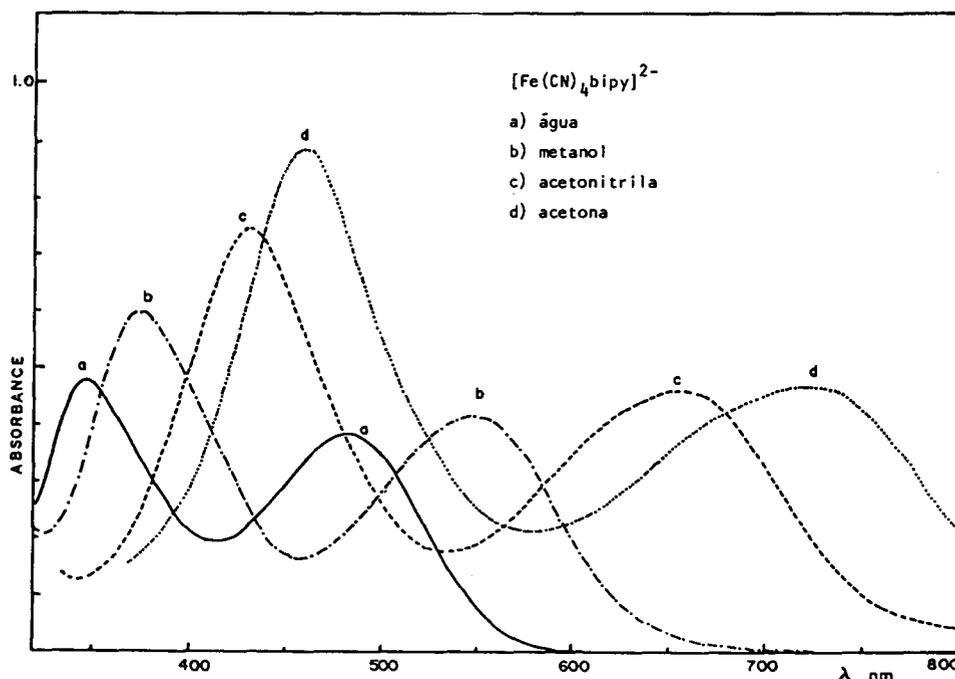


Fig. 7 - Deslocamento solvatocromicos no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]^{2-}$, $1,4 \times 10^{-4}$ M.

solução, em contraste com os complexos de fórmula geral $\text{Fe}(\text{LL})_3^{2+}$, onde LL e L são ligantes diimínicos ou N-heterocíclicos. O efeito de solvente pode ser avaliado

pelo deslocamento das bandas de transferência de carga, conforme pode ser apreciado na Figura 7, para o complexo $\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{bipy})^{2-}$.

Tomando como base o comportamento de 15 complexos em cerca de dez solventes puros e diversas combinações binárias, constatou-se que o solvatocromismo segue a equação^{1,9,3,3}

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + a(\text{AN})$$

onde $\bar{\nu}$ é o número de onda da banda de transferência de carga metal-ligante, e AN é o número introduzido por Mayer^{3,4} para o poder de aceitação de elétrons. O coeficiente de correlação a representa um parâmetro solvatocrômico, que varia de 0.050 a 0.160 nos cianoferratos, em função do número de cianetos e do grau de solvatação dos ligantes presentes.

Em solventes mistos o comportamento solvatocrômico pode sofrer dois tipos de desvios, conforme ilustrado na Figura 8.

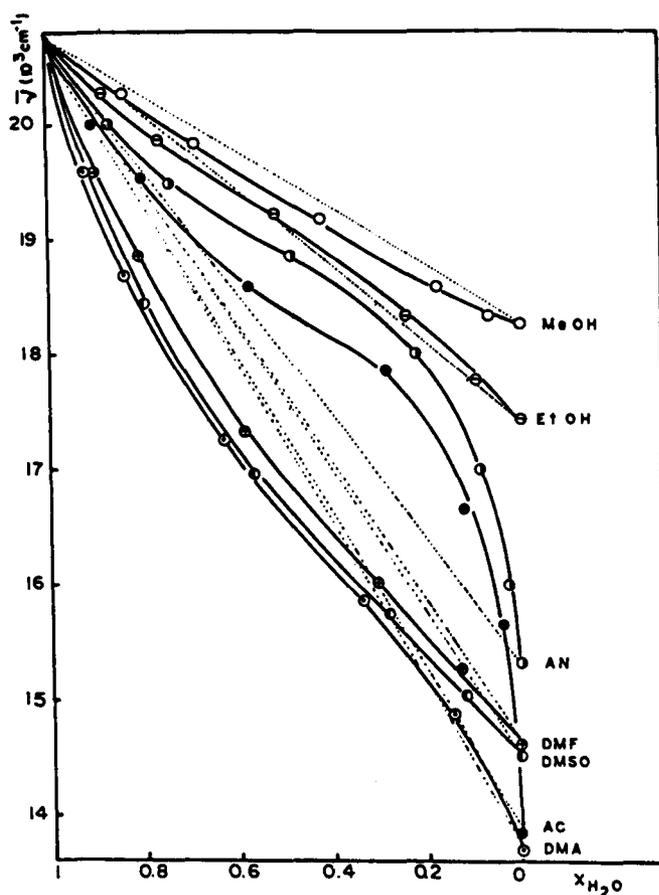


Fig. 8 — Solvatação do complexo $(\text{TBA})_2[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{bipy}]$ em misturas binárias de água e diversos solventes (TBA = tetrabutil amônio)

Nessa figura, as misturas de acetona e acetonitrila conduzem a desvios positivos em relação ao comportamento linear, ideal, seguindo um perfil análogo ao das curvas de pressão de vapor, com variação positiva em relação à lei de Raoult. Esse efeito é indicativo de forte solva-

ção preferencial pela água. Em misturas aquosas de metanol, dimetil sulfóxido e dimetil formamida, a solvatação preferencial favorece o componente orgânico. Constantes de solvatação preferencial tem sido calculadas, por meio de análise dos equilíbrios de partição nesses sistemas.^{3,3}

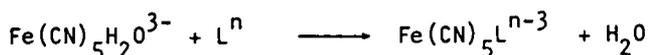
5. Cinética de Substituição em Complexos de Ferro

Um ponto bastante interessante na química do ferro é a mudança de comportamento cinético que acompanha a inversão de spin, tanto no estado de oxidação II como no estado de oxidação III. Até a última década, os estudos se concentravam em complexos de spin baixo, em virtude da relativa inércia em solução, a qual permite a utilização das técnicas convencionais de cinética lenta. Um exemplo clássico é a dissociação de complexos di imínicos de ferro(II), investigada por Krumholz e col.^{3,5-3,9} em nosso país, desde o final da década de 40. A introdução das técnicas de cinética rápida^{4,0} revolucionou o estudo de mecanismos de reação. Essas técnicas possibilitaram que as investigações se estendessem para sistemas lábeis, dando um novo significado ao problema da formação de complexos e dos equilíbrios dinâmicos em solução.

Estudos de cinética rápida em complexos mistos de ferro(II) com bipyridila e pirazina-2-carboxilato foram recentemente publicados por Toma e Borges^{4,1,4,2}. Nesses estudos foram desenvolvidos novos métodos de cálculo de constantes sucessivas de equilíbrio com a utilização de medidas estáticas e de "stopped-flow" combinadas.

A substituição da água no íon aquapentacianoferrato(II) é um processo bastante rápido, e foi investigada pela primeira vez por Toma e Malin^{1,3}, em 1973. Esse estudo foi fundamental para o estabelecimento dos mecanismos de reação dos cianoferratos em solução. Pode-se dizer que a característica marcante do íon $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ é a presença de 5 ligantes cianetos fortemente ligados ao metal, e que proporcionam o campo necessário à manutenção da configuração de baixo spin, independentemente do sexto ligante. Assim, contrastando com o caráter inerte dos cianetos, a água coordenada apresenta-se lábil à substituição.

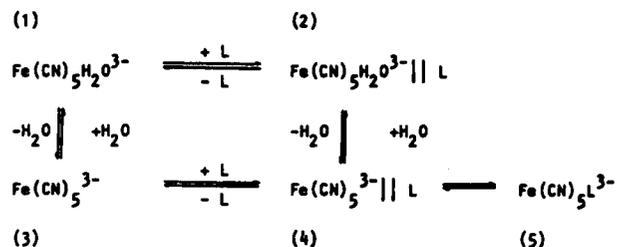
As leis de velocidade para o processo



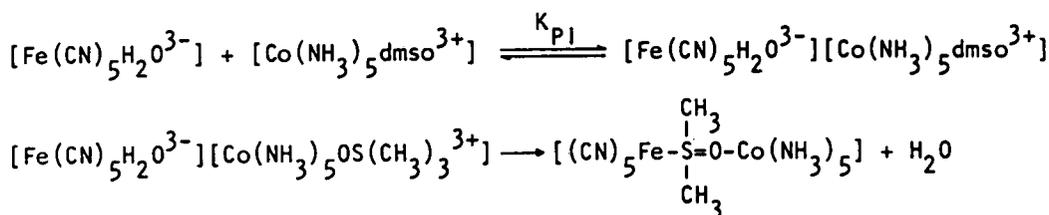
são de primeira ordem com respeito a cada reagente. Constantes de velocidade de segunda ordem e seus respectivos parâmetros de ativação foram obtidos para mais de 50 ligantes, em diversas forças iônicas e pHs.^{1,3,2,0,2,1} Nesses estudos constatou-se que:

- a) os valores das constantes de segunda ordem, K_L , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger são relativamente constantes para ligantes neutros, independentemente de sua natureza ou basicidade, situando-se na faixa de $200-400 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $15-16,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $2-6 \text{ cal.mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$, respectivamente (25°C , $I = 0.100 \text{ M}$).
- b) as constantes cinéticas são influenciadas pelas cargas iônicas dos ligantes, aumentando de uma ordem de grandeza para cada incremento de carga positiva. A faixa de valores de constantes para ligantes aniônicos mononegativos, pequenos, é de $20-30 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e para ligantes positivos, é superior a $2.000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. O tamanho do ligante e o número de grupos coordenantes também afetam os valores das constantes. O efeito de carga foi analisado com base nas teorias de difusão, ou em teorias de associação iônica, obtendo-se melhor concordância neste último caso.²¹
- c) efeitos de força iônica e de meio são bastante importantes, principalmente no caso de reações com ligantes carregados eletricamente.

O mecanismo inicialmente proposto por Toma e Malin¹³ era essencialmente dissociativo. Mais tarde esse modelo foi ampliado^{20,21} para o esquema de Eigen⁴³:



Nesse esquema, a substituição pode ocorrer ao nível do par iônico formado entre os reagentes (caminho 1-2-4-5) ou em paralelo, por via dissociativa (caminho 1-3-4-5). O mecanismo de par iônico foi comprovado experimentalmente para o sistema^{44,45}



Esse mecanismo acomoda melhor as variações nas constantes de velocidade em função da distribuição de carga nos ligantes, possibilitando uma avaliação quantitativa da distância dos sítios coordenantes com respeito ao centro de carga na molécula. Esse tipo de efeito foi constatado²¹ em reações de $\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ com aminoácidos, conforme ilustrado na Figura 9.

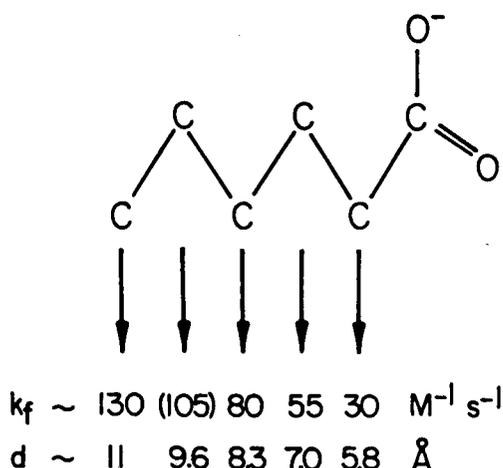
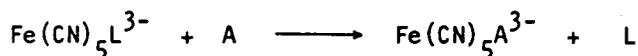


Fig. 9 – Variações das constantes de velocidade de reação, k_f , de aminoácidos com o íon $\text{Fe(CN)}_5\text{H}_2\text{O}^{3-}$ em função da distância do grupo coordenante em relação ao carboxilato; d = distância calculada com base na equação de Eigen-Fuoss

As reações de troca de ligantes em cianoferratos foram bastante estudadas por numerosos grupos nos últimos anos. Cerca de 50 reações foram compiladas por Toma²⁰, junto com uma análise criteriosa das constantes de velocidade e dos parâmetros de ativação. O interesse pelo assunto tem sido bastante grande em virtude do comportamento modelo apresentado pelos cianoferratos, e que possibilita a aplicação de vários argumentos baseados em cinética, entalpias e entropias de ativação, e mais recentemente em volumes de ativação.

A característica cinética mais interessante da substituição em cianoferrato é o comportamento de saturação observado para as constantes de velocidade, em função das concentrações dos ligantes de entrada.



A análise desse comportamento permite obter as constantes K_L para o processo dissociativo limite. Essas constantes proporcionam valores mais confiáveis para a avaliação da afinidade química na série dos cianoferratos, pois estão diretamente ligadas à forma da ligação, e à natureza da interação metal-ligante. A faixa de variação de k_L é de 10^{-9} a 10^2 s^{-1} , para $\text{L} = \text{CN}^-$ e H_2O , respectivamente. As entalpias de ativação associadas a k_L variam

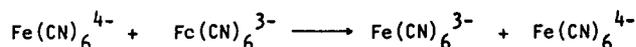
O quadro de dados nos mostra os seguintes pontos:

- a) a estabilidade dos complexos de ferro(II) cresce com o caráter receptor dos ligantes, acompanhando de perto a série espectroquímica.
- b) a estabilidade dos complexos de ferro(III) com ligantes insaturados segue um comportamento oposto ao observado para os complexos de ferro(II), compatível com a predominância das interações doadoras- π .
- c) os derivados de imidazol, e as aminas alifáticas formam complexos estáveis, tanto com ferro(II), como com ferro(III).

7. Transferência de Elétrons

Em virtude de sua labilidade com respeito à troca da água coordenada, o íon aquopentacianoferrato(II) pode coordenar-se rapidamente com ligantes do tipo ponte, formando complexos precursores binucleares em transferência de elétrons por mecanismo de esfera interna. A maioria dos cianoferratos sendo inertes, geralmente transferem elétrons mais rapidamente do que sofrem substituição. Desse forma, participam mais frequentemente de reações de transferência de elétrons de esfera externa.

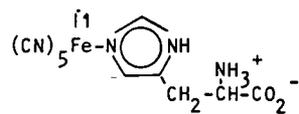
A transferência de elétrons no íon ferrocianeto foi bastante estudada por meio de substituição isotópica⁵⁰ e ressonância nuclear magnética.⁵¹ A constante de troca, k_{ij} , referente à reação



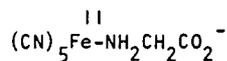
serve de base para cálculos de teoria de Marcus⁵²⁻⁵⁵ na série dos cianoferratos. Reações de transferência de elétrons, do tipo



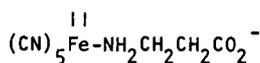
foram investigadas por Toma et al⁵⁶⁻⁵⁷ e Stasiw e Wilkins⁵⁸. Algumas constantes de troca eletrônica para os cianoferratos, obtidos por meio da teoria de Marcus, estão exemplificadas a seguir:



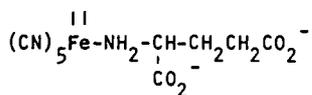
$$k_{11} = 3.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{11} = 4.1 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



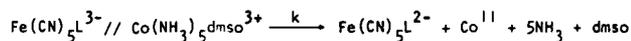
$$k_{11} = 5.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{11} = 6.0 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

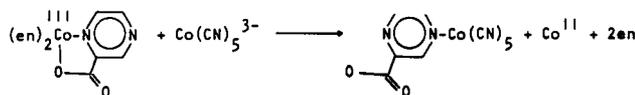
A diminuição da constante de troca em função da carga do complexo decorre do aumento do termo de trabalho eletrostático para aproximar os reagentes, e da energia de reorganização de Franck-Condon, que também cresce no mesmo sentido.

A formação de complexos precursores de esfera externa foi investigada em reações do tipo:



Observou-se que as constantes de velocidade caminham para um comportamento de saturação com respeito às concentrações dos reagentes, quando passam a predominar espécies associadas, do tipo par iônico. As constantes de associação de esfera externa, k_{PI} , variam na faixa de 420-570 M^{-1} para os diversos complexos estudados, em que L = imidazol, NH_3 , isonicotinamida, pirazina e pirazinamida. As constantes de velocidade k_{et} obtidas nesses estudos^{44,59,60} referem-se à etapa intramolecular de transferência de elétrons no par iônico. Essas constantes situam-se na faixa de 2,6 $\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 4,7 $\times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para os diversos complexos, seguindo um comportamento linear com respeito à variação de energia livre da reação. O coeficiente angular obtido nesse caso é 0,57; valor considerado próximo do previsto pela teoria de Marcus.

Em 1975 foi demonstrado⁶¹ que a transferência de elétrons no sistema



processa-se por meio de complexos binucleares de esfera interna. Esse estudo foi elucidado cineticamente e comprovado pela caracterização do intermediário precursor análogo,



A reatividade de complexos precursores foi um assunto que passou a receber muita atenção nos anos seguintes, por ser fundamental à compreensão dos mecanismos de transferência de elétrons.

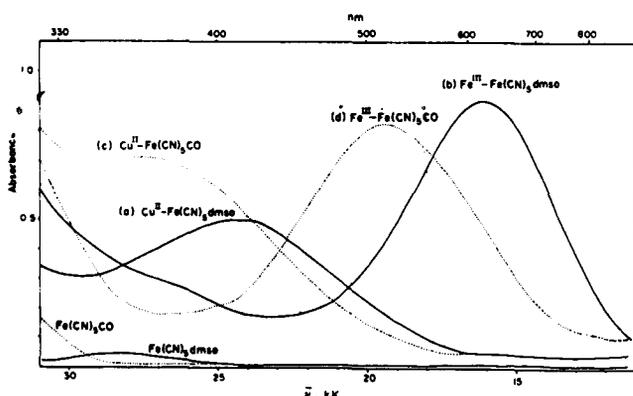
8. INTERAÇÕES INTERVALÊNCIA

Muitos compostos que apresentam íons metálicos em diferentes estados de oxidação têm propriedades distintas daquelas esperadas em termos das contribuições isoladas de cada espécie. Por exemplo, enquanto os sais

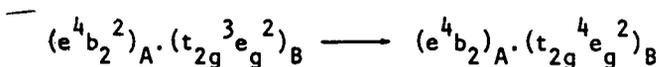
de ferrocianeto e de ferro(II) são normalmente incolores ou amarelados, o produto de valência mista, $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$ apresenta coloração intensamente azulada e propriedades semicondutoras. A origem da cor nesses compostos está relacionada com transições eletrônicas entre íons metálicos em estados distintos de oxidação.

Os derivados do azul da Prússia apresentam coloração variável, dependendo do ligante presente no complexo de pentacianoferrato(II). O complexo $Fe(CN)_5CO^{3-}$ forma com íons de ferro(III) soluções ou suspensões coloidais de cor violeta. A cinética do processo foi investigada por Toma e Oliveira.⁶² O produto foi isolado em forma cristalina e caracterizado estruturalmente por meio de raios-X.²⁰ O derivado com dimetil sulfoxido tem uma cor azul violeta, ao passo que os compostos com piridinas e pirazinas substituídas apresentam os mais variados tons de verde. Os prussiatos que contêm ligantes saturados, como NH_3 e animais, são geralmente azuis. Espectros eletrônicos típicos desses compostos⁶³ estão ilustrados na Figura 11.

Fig. 11 – Espectros intervalência de alguns cianoferratos com íons de cobre(II) e de ferro(III).



As bandas observadas nos espectros foram atribuídas à transição intervalência entre os íons de ferro(II), ou A, e de ferro(III), ou B:



Elas são afetadas pelo ligante presente nos cianoferratos, à medida em que os orbitais e e b_2 são estabilizados pelas interações de retrodoação. Constatou-se as energias das transições intervalência estão correlacionadas com os potenciais eletroquímicos dos cianoferratos segundo a equação:

$$E_{IT}(Fe^{II}-Fe^{III}) = (28.6 \pm 0.2) + (0.93 \pm 0.12)n.F.E_{Fe(CN)_5L}^0$$

Compostos de cianoferratos com cobre(II) também apresentam interações intervalência, conforme pode ser visto na Figura 11. A atribuição proposta nesses compostos é a seguinte:



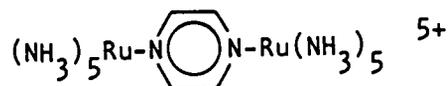
Essas transições se enquadram na seguinte correlação com E^e :

$$E_{IT}(Fe^{II}-Cu^{II}) = (50,1 \pm 1,6) + (1,02 \pm 0,09)n.F.E_{Fe(CN)_5L}^0$$

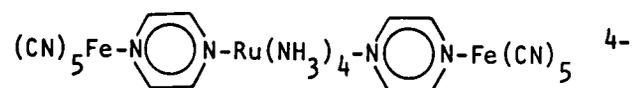
Complexos binucleares do tipo



foram estudados por Ludi e al⁶⁴ e por Toma e Santos⁶⁵. Esses compostos apresentam transições intervalência no infravermelho próximo. O comportamento eletroquímico indica menor deslocalização eletrônica em relação ao complexo de Creutz e Taube⁶⁶



Os estudos foram estendidos para o complexo trinuclear⁶⁷



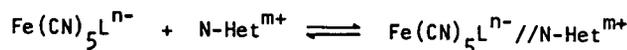
que também forma espécies de valência mista, com transições intervalência no infravermelho próximo.

A ocorrência de transições intervalência também foi detectada em complexos de esfera externa, do tipo

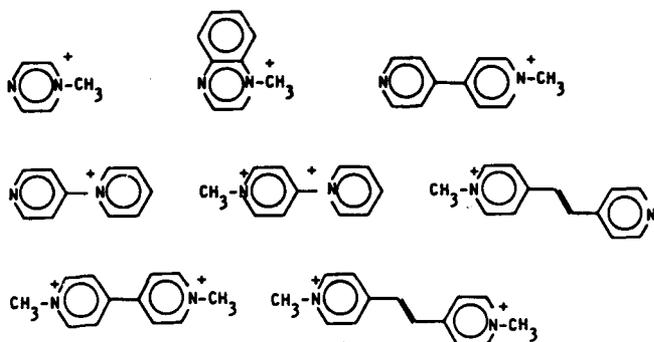


Esses complexos foram isolados em estado sólido, cristalino, e caracterizados espectroscopicamente. As cores desses compostos são devidas à transição intervalência $d\pi(Fe) \rightarrow d\pi(Ru)$. Em toda a série estudada por Toma⁶⁸, apenas os complexos de hexaaminrutênio(III) com $Fe(CN)_5CO^{3-}$ e $Fe(CN)_6^{3-}$ apresentaram-se isomorfos no estado sólido. As energias de transferência intervalência correlacionam-se linearmente com as diferenças de potenciais eletroquímicos. Foram feitos cálculos de energias de reorganização de Franck-Condon e de energia de ativação térmica nesses compostos, com o auxílio da teoria de Hush⁶⁹

A transferência óptica em pares iônicos do tipo



foi bem caracterizada, por meio de estudos sistemáticos com a série de receptores N-heterocíclicos^{70,71}

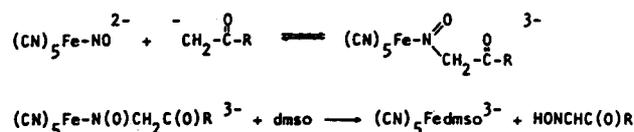


Esses cátions apresentam atividade biológica, principalmente em transferência de elétrons, tendo aplicação como herbicidas e defensivos na agricultura. Nesses estudos foram obtidas as constantes de associação de par iônico, constatando-se a existência de correlações lineares entre as energias ópticas e os parâmetros eletroquímicos dos complexos.

9. Reatividade de Ligantes Coordenados

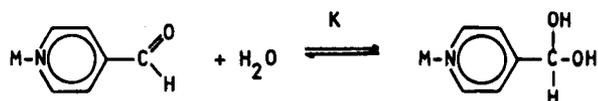
Os modos pelos quais a coordenação pode afetar a reatividade do ligante coordenado são de interesse fundamental em catálise. O íon NO^+ , por exemplo, não existe em solução aquosa a não ser em condições de extrema acidez, em virtude de sua fácil conversão a NO_2^- . Contudo, quando coordenado ao íon pentacianoferrato(II), torna-se bastante estável, mesmo em meio neutro ou levemente alcalino. Dessa forma, a coordenação com o íon pentacianoferrato(II) possibilita a utilização do NO^+ em condições onde essa espécie jamais existiria na forma livre.

Reações de adição ao grupo nitrosila no íon nitroprussiato, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$, tem sido estudadas por Toma e Iha⁷² e diversos outros grupos⁷³. A utilização de compostos orgânicos que contêm hidrogênio ionizável ligado ao carbono, p. ex., aldeídos e cetonas, conduz, em meio alcalino, à formação de aldoximas^{74,75}. O aproveitamento dessas reações na síntese das aldoximas da acetil piridina foi descrito recentemente⁷², conforme as equações



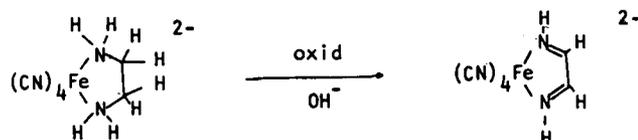
A estabilização do NO^+ pelo íon pentacianoferrato(II) exemplifica a importância da retrodoação- π no controle da reatividade do ligante. Esse mesmo tipo de interação é responsável pela função de captação e transporte de O_2 desempenhada pelos íons de ferro(II) e cobre(I) em sistemas biológicos. Taube demonstrou que o pKa da pirazina, quando coordenada ao íon pentaaminrutênio(II)

aumenta de duas ordens de grandeza. O aumento da basicidade do ligante por meio da retrodoação também pode levar a uma diminuição da reatividade nucleofílica de grupos carbonílicos, como no exemplo:

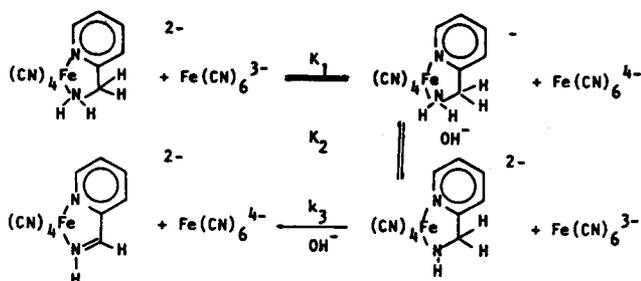


Os valores das constantes de hidratação a 37°C são 0,84; 0,48, e 0,20, respectivamente, para a 4-formil piridina livre^{76,77} e para os complexos de pentacianoferrato(II)⁵⁶ e de pentaaminrutênio(II)⁷⁸.

Ligantes α -di imínicos são susceptíveis à hidrólise em meio aquoso; contudo, quando coordenados a metais retrodoadores- π , sua estabilidade é bastante acentuada. A química de ferro-di iminas, investigada por Krumholz e col.^{2,3,5} ilustra bem o fenômeno da estabilização do ligante por meio da coordenação. A obtenção de complexos di imínicos geralmente é feita por meio de reações de condensação de animais e compostos carbonílicos, na presença de íons metálicos, como Fe(II) e Ni(II). A formação da ligação di imínica com base na desidrogenação oxidativa de aminas coordenadas vem sendo estudada por Toma, Iha e Ferreira^{79,80}, em sistemas do tipo:

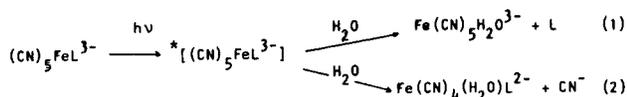


Esses sistemas tem sido investigados por meio de voltametria cíclica, espectroeletróquímica e cinética redox. O mecanismo proposto para a desidrogenação oxidativa consiste em duas etapas de transferência de elétrons, sendo o passo determinante da velocidade precedido da deprotonação do ligante coordenado, como no exemplo:



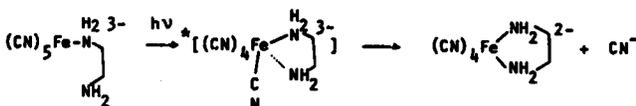
10. Reatividade Fotoquímica

O comportamento normal dos cianoferratos, quando irradiados na região do visível-uv próximo, é a fotossustituição do ligante L (reação 1) com muito maior eficiência em relação à fotossustituição do cianeto (reação 2).



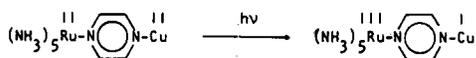
Os rendimentos quânticos para o processo dominante variam entre 0,1 e 0,4, dependendo da natureza do ligante L. A fotólise em bandas de transferência de carga apresenta rendimentos quânticos semelhantes aos de fotólise em bandas dd. Tem sido sugerido⁸¹⁻⁸³ que o estado excitado foto-reativo é de natureza dd, isto é ³E ou ³A₂.

A não observação da fotosubstituição dos cianetos seria difícil de explicar com base nas teorias existentes. Uma possibilidade é que a separação de cargas no processo de fotólise atuaria no sentido de facilitar a recombinação das espécies quase dissociadas, antes do ataque das moléculas do solvente. Essa hipótese poderia ser testada, utilizando um ligante com um grupo terminal coordenante, capaz de competir com o retorno do cianeto por meio de efeito de vizinhança. A comprovação foi feita por Toma e Iha, no sistema⁸²



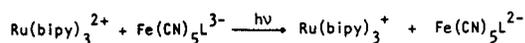
O rendimento quântico obtido foi de 0,090, e portanto, bastante próximo dos observados para a reação 1.

Na presença de receptores de elétrons, a fotólise em bandas de transferência de carga pode conduzir a processos fotoredox. Um exemplo interessante foi investigado por Ford et al⁸⁴ e por Toma e Santos⁸⁵, utilizando a técnica de fotólise relâmpago, ou o efeito Raman ressonante no complexo binuclear



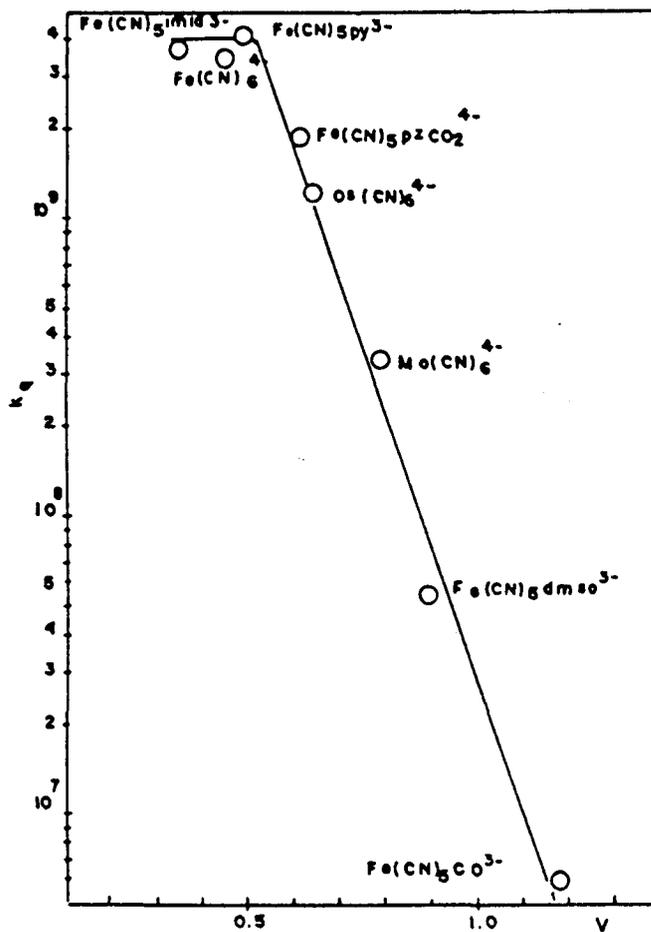
Reações redox fotoinduzidas também foram detectadas em complexos binucleares de cobalto(III) e de pentacianoferrato(II) com pontes de pirazina^{61,86}.

Toma e Creutz mostraram que a supressão da fluorescência do complexo Ru(bipy)₃²⁺ no estado excitado se dá por via redox,⁸⁷



As constantes de supressão, obtidas com base na equação de Stern-Volmer, ou por meio de fotólise-relâmpago, mostraram acentuada dependência com os potenciais redox dos complexos, conforme ilustrado na Figura 12. O comportamento cinético foi analisado⁸⁷ com o auxílio da teoria de Marcus.

Fig. 12 – Constantes de velocidade, k_q, para a supressão da fluorescência do complexo Ru(bipy)₃²⁺ em função dos potenciais de cianoferratos e cianometalatos.



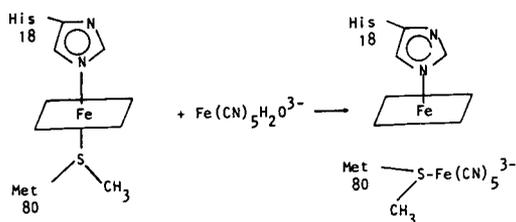
11. Interações com Biomoléculas – Bioinorgânica do Ferro

O ferro é, sem dúvida, o elemento de transição mais importante em sistemas biológicos. Seu papel no transporte de oxigênio, em transferência de elétrons, e em catálise enzimática e redox está diretamente relacionado com as características do sítio de coordenação em que se encontra. Nesse sentido torna-se importante o conhecimento das formas de interação do ferro com biomoléculas, principalmente em sistemas porfirínicos, como o grupo heme, encontrado na hemoglobina, miglobina e nos citocromos. Nessas biomoléculas, a interação do grupo heme com os ligantes axiais determina o estado de spin do íon metálico. O caráter retrodoador-π do ferro, no grupo heme, é importante para uma interação efetiva com o oxigênio molecular e com as bases insaturadas ou sulfuradas da cadeia protéica.

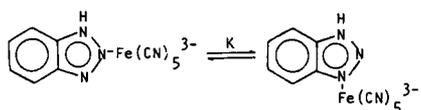
O íon pentacianoferrato se apresenta como o modelo inorgânico mais simples do grupo heme, da mesma forma que o íon pentacianocobaltato(II) simula muitas das propriedades do grupo corrínico, na vitamina B₁₂. Os estudos de coordenação do íon pentacianoferrato(II) com os aminoácidos naturais mostraram que a afinidade

é máxima para a histidina e a metionina. Esses aminoácidos fazem a ligação axial com o grupo heme do citocromo-c. A coordenação do íon pentacianoferrato(II) com o grupo tioéter da metionina produz um aumento no potencial redox, para 0,575 V, ao passo que a coordenação com o grupo imidazol abaixa o potencial redox para 0,355 V.²¹ Esse efeito também é observado nos citocromos, sendo o fator determinante do posicionamento das várias espécies na cadeia respiratória.

A interação do íon pentacianoferrato(II) com ferrocitocromo-c conduz à incorporação reversível de aproximadamente dois íons por molécula. A interação com a forma oxidada do citocromo-c conduz ao desaparecimento da banda em 695 nm, que serve de critério para o estabelecimento da integridade da ligação Fe-S na bimolécula. Nessa forma, o citocromo-c modificado perde suas características reversíveis em processos redox. O restabelecimento da banda em 695 nm e das propriedades redox é observado quando os íons pentacianoferratos são removidos mediante complexação com o íon dimetil sulfoxido. A reação pode ser representada da seguinte maneira:

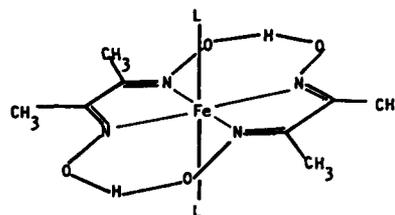


A tautomeria na histidina e a importância de efeitos estéricos em aminoácidos foram investigadas por meio da coordenação com o íon pentacianoferrato(II).^{8,8} Complexos de cianoferratos com bases biológicas heterocíclicas, como a pirimidina, purina e a quinoxalina têm sido estudados,^{8,9-91} em comparação com os complexos piridínicos e pirazínicos. O benzotriazol é outra base heterocíclica interessante, tendo alguma semelhança com as bases biológicas, pela presença de átomos coordenantes vizinhos, na molécula. Esse ligante é importante inibidor de corrosão, e forma complexos com isomeria de ligação, em equilíbrio:



Esses isômeros foram detectados eletroquimicamente,⁴⁹ e caracterizados por meio de espectros de rnm ¹H e ¹³C, tendo sido obtidos parâmetros cinéticos, termodinâmicos e espectroscópicos em solução aquosa. A conversão de um isômero no outro apresenta um tempo de relaxação de 0,46 s, o que é 3 ordens de grandeza menor que o tempo necessário para se atingir o equilíbrio por meio de um mecanismo dissociativo.⁹² A ocorrência de um processo intramolecular ficou bem caracterizada nesse sistema.⁹³

Outra série modelo é formada pelos complexos de ferro(II)-dimetil glioximatos. Esses complexos apresentam dois ligantes glioximatos em configuração planar, macrocíclica, tendo duas posições axiais ocupadas por ligantes L, conforme pode ser visto na estrutura

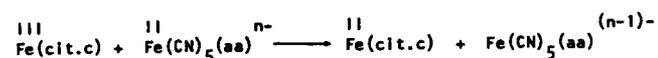


Os espectros eletrônicos apresentam transições de transferência de carga seletivas para o ligante macrocíclico e para o ligante L, fornecendo informações importantes do ponto de vista estrutural. Essas transições encontram-se encobertas pela forte absorção do grupo porfirínico nas biomoléculas naturais.

Estudos de equilíbrio de coordenação dos ligantes axiais foram efetuados nesses complexos modelos, constatando-se uma interação sinérgica entre os ligantes. A caracterização espectroscópica dos complexos foi conduzida com o auxílio da espectroscopia Raman ressonante. A autooxidação do complexo de imidazol segue um mecanismo onde a etapa determinante é a dissociação de um ligante axial, possibilitando a coordenação do íon metálico com o oxigênio molecular. A catálise por cobre também foi detectada nesses estudos. A autooxidação dos cianoferratos segue um comportamento semelhante, tendo sido constatada a catálise por ferro e cobre, no caso do íon aquapentacianoferrato(II).¹⁸

Outro aspecto importante na bioinorgânica do ferro está ligado ao problema do transporte de elétrons. Nesse sentido, as reações de transferência de elétrons proporcionam uma forma interessante de se caracterizar os sítios de atividade redox de biomoléculas.^{95,96} Os complexos devem apresentar, entretanto, propriedades estruturais, cinéticas e eletroquímicas adequadas para essa finalidade. Inúmeros complexos vem sendo utilizados em estudos de reatividade redox de biomoléculas: Fe(EDTA), Co(phen)₃³⁺, ferroceno, Ru(NH₃)₆³⁺, Fe(CN)₆⁴⁻, etc.

No caso do citocromo-c os estudos têm revelado que os sítios mais favoráveis para transferência de elétrons com complexos inorgânicos estão localizados ao redor do grupo heme, parcialmente exposto na superfície proteica da biomolécula. Os complexos catiônicos tendem a interagir preferencialmente com a superfície oposta ao grupo heme, em virtude da distribuição de carga na biomolécula, reduzindo a eficiência da transferência de elétrons. Nossos estudos⁵⁷ revelaram que a transferência eletrônica no citocromo-c é mais efetiva com complexos aniônicos do tipo Fe(CN)₅(aa)ⁿ⁻, onde aa = aminoácido.



O emprego de aminoácidos como ligantes parece acelerar o processo, aumentando as constantes de troca do citocromo-c para $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, em comparação com $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, para as reações com ferrocianeto e $\text{Co}(\text{phen})_3^{3+}$, respectivamente. Recentemente, a transferência de elétrons do citocromo-c de cavalo com seplucratos de cobalto(II) foi investigada em nosso laboratório, possibilitando uma análise minuciosa dos parâmetros de ativação por meio da teoria de Marcus⁹⁷.

12. Considerações Finais

As limitações de espaço não permitem uma análise detalhada dos resultados obtidos em nosso laboratório; contudo, já é possível delinear um quadro bastante amplo, nem sempre percebido, na química do ferro. Nesse quadro encontramos um comportamento bastante diversificado, marcado por alterações nos estados de spin e por uma forte dependência das propriedades cinéticas e redox com respeito à natureza dos ligantes coordenados. Este trabalho ficou restrito a alguns pontos relevantes, com ênfase na química dos cianoferratos. As correlações obtidas nessa série mostraram ser de grande importância para a racionalização do binômio estrutura-reatividade, com implicações em toda a química de coordenação.

Os estudos cinéticos contribuíram para o conhecimento dos mecanismos de reação e para o aprimoramento de novos métodos, baseados em reações competitivas. Os trabalhos de interação dos cianoferratos com biomoléculas deram início a estudos de grande importância para o esclarecimento dos mecanismos de transferência eletrônica biológica. Esses estudos estão atualmente concentrados em sistemas modificados pela incorporação de animais de rutênio, em sítios bem definidos da cadeia protéica.⁹⁸ A transferência de elétrons entre os complexos inorgânicos e os grupos ativos de biomoléculas tem permitido, dessa forma, avaliar a importância dos requisitos de distância, e dimensionar o problema do tunelamento eletrônico em sistemas biológicos.

Agradecimentos

Registramos nosso reconhecimento a todos que contribuíram para as nossas atividades; em particular, a H. Taube, J. M. Malin, E. Giesbrecht, N. Sutin, C. Creutz e H. B. Gray; aos colaboradores L. A. A. Oliveira, J. M. Martins, R. H. U. Borges, N. Y. M. Iha, A. A. Batista, F. T. P. Lellis e M. S. Takasugi; aos colegas P. S. Santos, J. A. Vanin e A. M. C. Ferreira; e aos membros do laboratório de reações inorgânicas da USP. Agradecemos também aos coordenadores do programa NAS-CNPq, e às entidades FAPESP, CNPq, FINEP, e CAPES, pelos auxílios e bolsas concedidas.

Referências Bibliográficas

- 1 H. Taube, Prêmio Nobel de Química de 1983, *Ciência Hoje*, 2, 547 (1983).
- 2 E.J.S. Vichi, "Pawel Krumholz. Dez anos depois", *Química Nova*, 6, 154 (1984).
- 3 H. Taube, *Survey of Prog. in Chem.*, 6, 1 (1973).
- 4 D. E. Harrison e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5706 (1967).
- 5 D. E. Harrison, E. Weissberger e H. Taube, *Science*, 159, 320 (1968).
- 6 P. C. Ford, D. F. P. Rudd, R. Gaunder e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1187 (1968).
- 7 H. Taube, *Pure & Appl. Chem.*, 51, 901 (1979).
- 8 H. Taube, *Comments Inorg. Chem.*, 1, 17 (1981).
- 9 R. H. Magnuson e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5129 (1975).
- 10 H. E. Toma e J. M. Malin, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4039 (1972).
- 11 H. E. Toma e J. M. Malin, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, 44, 599 (1972).
- 12 H. E. Toma e J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12, 1039 (1973).
- 13 H. E. Toma e J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12, 2080 (1973).
- 14 H. E. Toma, J. M. Malin e E. Giesbrecht, *Inorg. Chem.*, 12, 2084 (1973).
- 15 H. E. Toma e J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 13, 1772 (1974).
- 16 H. E. Toma, Tese de doutoramento, Inst. Química, USP, 1974.
- 17 H. E. Toma, J. M. Malin e E. Giesbrecht, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, 48, 1 (1976).
- 18 H. E. Toma, *Inorg. Chim. Acta*, 15, 205 (1975).
- 19 M. S. Takasugi, Tese de doutoramento, Inst. Química, USP, Or. H. E. Toma, 1984.
- 20 H. E. Toma, Tese de livre docência, Instituto de Química, USP, 1979.
- 21 H. E. Toma, A. A. Batista e H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 7509 (1982).
- 22 N. L. Costa, J. Danon e R. M. Xavier, *J. Phys. Chem. Solids*, 23, 1783 (1962).
- 23 K. Burger, L. Korecz, S. Papp e B. Mohai, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 2, 153 (1969).
- 24 E. Fluck, W. Kerler e W. Neuwirth, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2, 277 (1963).
- 25 H. E. Toma, J. M. Malin, E. Giesbrecht e E. Fluck, *Inorg. Chim. Acta*, 14, 11 (1975).
- 26 J. M. Martins, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, USP, Or. H. E. Toma, 1978.
- 27 C. P. Monaghan e J. C. Fanning, *J. Phys. Chem.*, 82, 1045 (1978).
- 28 A. N. Garg e P. S. Goel, *Inorg. Chem.*, 10, 1344 (1971).
- 29 P. Aymonino, M. A. Blesa, J. A. Olabe e E. Frank, *Z. Naturforsch.*, 318, 1352 (1976).
- 30 H. E. Toma, J. M. Malin e C. F. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 14, 2924 (1975).
- 31 H. E. Toma, J. A. Vanin e J. M. Malin, *Inorg. Chim. Acta*, 33, L157 (1979).

- 32 J. E. Figard, J. V. Pakstelis, E. F. Byrne e J. D. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 8417 (1977).
- 33 H. E. Toma e M. S. Takasugi, *J. Sol. Chem.*, **12**, 547 (1983).
- 34 U. Mayer, V. Gutmann e W. Gerger, *Monatshfte Chem.*, **106**, 1235 (1975).
- 35 P. Krumholz, *Nature*, **163**, 724 (1949).
- 36 P. Krumholz, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **22**, 263 (1950).
- 37 P. Krumholz, *J. Phys. Chem.*, **60**, 87 (1956).
- 38 P. Krumholz, *Structure and Bonding*, **9**, 139 (1971).
- 39 E. J. S. Vichi e P. Krumholz, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1543 (1975).
- 40 E. F. Caldin, "Fast Reactions in Solution", John Wiley, N. York, 1964.
- 41 R. H. U. Borges, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, USP, Or. H. E. Toma, 1979.
- 42 H. E. Toma e R. H. U. Borges, *J. Coord. Chem.*, **11**, 143 (1981).
- 43 R. G. Wilkins e M. Eigen, *Advan. Chem. Ser.*, **49**, 55 (1965).
- 44 L. A. A. Oliveira, Tese de doutoramento, Instituto de Química, USP Or. H. E. Toma, 1977.
- 45 H. E. Toma, L. A. A. Oliveira e E. Giesbrecht *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 269 (1977).
- 46 H. E. Toma e M. S. Takasugi, *Polyhedron*, **1**, 429 (1982).
- 47 H. E. Toma e N. Y. M. Iha, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **54**, 492 (1982).
- 48 H. E. Toma, F. Gebara Fº, A. A. Batista e E. Giesbrecht, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **56**, 57 (1984).
- 49 H. E. Toma, E. Giesbrecht e R. L. Espinoza, *Can. J. Chem.*, **61**, 2520 (1983).
- 50 R. J. Campion, C. F. Deck Jr., E. A. C. Wahl, *Inorg. Chem.*, **6**, 672 (1967).
- 51 M. Shporer, G. Ron, A. Loewenstein e G. Navon, *Inorg. Chem.*, **4**, 361 (1965).
- 52 R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **15**, 155 (1964).
- 53 R. A. Marcus e N. Sutin, *Inorg. Chem.*, **14**, 213 (1975).
- 54 S. Wherland e H. B. Gray in "Biological Aspects of Inorganic Chemistry", Edts. D. Dolphin et al., John Wiley, N. York, 1977, p. 289.
- 55 N. Sutin, *Acc. Chem. Res.*, **15**, 275 (1982).
- 56 H. E. Toma e J. M. Malin, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 288 (1975).
- 57 H. E. Toma e A. A. Batista, *J. Inorg. Biochem.*, **20**, 53 (1984).
- 58 R. Stasiw e R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, **8**, 157 (1969).
- 59 H. E. Toma, L. A. A. Oliveira e E. Giesbrecht, *J. Chem. Soc., Dalton*, 236 (1979).
- 60 H. E. Toma, L. A. A. Oliveira e E. Giesbrecht, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **48**, 785 (1976).
- 61 H. E. Toma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 785 (1975).
- 62 H. E. Toma, e L. A. Oliveira *Inorg. Chim. Acta*, **33**, L143 (1979).
- 63 H. E. Toma, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 431 (1976).
- 64 F. Felix e A. Ludi, *Inorg. Chem.*, **17**, 1782 (1978).
- 65 H.E. Toma e P.S. Santos, *Can. J. Chem.*, **55**, 3549 (1977).
- 66 C. Creutz e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3988 (1969).
- 67 H. E. Toma, *J. Coord. Chem.*, **7**, 231 (1978).
- 68 H. E. Toma, *J. Chem. Soc., Dalton*, 471 (1980).
- 69 N. S. Hush, *Progr. Inorg. Chem.*, **8**, 391 (1967).
- 70 H. E. Toma e H. C. Chagas, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **50**, 487 (1978).
- 71 H. E. Toma, *Can. J. Chem.*, **57**, 2079 (1979).
- 72 H. E. Toma e N. Y. Iha, *Inorg. Chim. Acta*, **81**, 181 (1984).
- 73 F. Bottomley, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 158 (1978).
- 74 H. E. Toma, M. A. Brito e E. Giesbrecht, *Ciência e Cultura*, **20**, 215 (1978).
- 75 N. Y. M. Iha, Tese de doutoramento, Instituto de Química, USP, Or. H. E. Toma, 1981.
- 76 Y. Pocker, J. E. Meany e B. J. Nist, *J. Phys. Chem.*, **71**, 4509 (1967).
- 77 V. Okano, H. E. Toma e L. do Amaral, *J. Org. Chem.*, **46**, 1018 (1981).
- 78 A. Zanella e H. taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7166 (1971).
- 79 H. E. Toma e A. M. C. Ferreira, *J. Chem. Soc., Dalton*, 2051 (1983).
- 80 H. E. Toma, N. Y. M. Iha e A. M. C. Ferreira, *An. VI. Simp. brasil. Eletroquim. Eletroanal.*, 437 (1984).
- 81 J. E. Figard e J. D. Petersen, *Inorg. Chem.*, **17**, 1059 (1978).
- 82 H. E. Toma, N. M. Moroi e N. Y. M. Iha, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **54**, 315 (1982).
- 83 H. E. Toma e N. Y. M. Iha, *Inorg. Chem.*, **21**, 3573 (1982).
- 84 V. A. Durante e P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6898 (1975).
- 85 H. E. Toma e P. S. Santos, *Inorg. Chim. Acta*, **24**, L61 (1977).
- 86 J. M. Malin, D. A. Ryan e T. V. O'Halloran, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2097 (1978).
- 87 H. E. Toma e C. Creutz, *Inorg. Chem.*, **16**, 545 (1977).
- 88 H. E. Toma, J. M. Martins e E. Giesbrecht, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1610 (1978).
- 89 H. E. Toma, J. M. Martins, E. Giesbrecht, J. C. Sproules e J. M. Malin, *Proc. Natl. Meeting of the Am. Chem. Soc.*, Rolla (Missouri), 1977.
- 90 H. E. Toma, A. L. Coelho e J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, **22**, 2703 (1983).
- 91 A. L. Coelho, Tese de Doutoramento, Instituto de Química, USP. 1979.
- 92 H. E. Toma e A. A. Batista, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, **52**, 703 (1980).
- 93 H. E. Toma, E. Giesbrecht e R. L. Espinoza, *Quim. Nova*, **6**, 72 (1983).
- 94 H. E. Toma e L. A. Morino, *Talanta*, **31**, 224 (1984).
- 95 J. V. McArdle, H. B. Gray, C. Creutz e N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 5737 (1974).
- 96 A. Grant Mauk, C. L. Coyle, E. Bordignon e H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5054 (1979).
- 97 H. E. Toma e R. A. Murakami, *Inorg. Chim. Acta*, **93**, L33 (1984).
- 98 J. R. Winkler, D. G. Nocera, K. M. Yocon, E. M. Bordignon e H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5798 (1982).