



UNIVERSITATEA BABEȘ - BOLYAI, CLUJ - NAPOCA FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Studiul cinetic al oxidării tiolilor și mercaptoacizilor cu ioni ai unor metale tranziționale

Rezumatul tezei de doctorat

Coordonator științific Prof. Dr. Ioan BÂLDEA Doctorand Dana-Maria SABOU

Cluj-Napoca 2011

UNIVERSITATEA BABEȘ - BOLYAI, CLUJ - NAPOCA FACULTATEA DE CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

Studiul cinetic al oxidării tiolilor și mercaptoacizilor cu ioni ai unor metale tranziționale

Dana-Maria SABOU

Rezumatul tezei de doctorat

Comisia:

PREȘEDINTE **Conf. Dr. Cornelia MAJDIK**, Decan, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj-Napoca

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC **Prof. Dr. Ioan BÂLDEA**, Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca

REFERENȚI

Prof. Dr. M. C. Acad. Rom. Dumitru OANCEA, Universitatea din Bucureşti
Prof. Dr. Ing. Marcel Ionel POPA, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi
Conf. Dr. Ing. Alexandra Ana CSAVDARI, Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca

Cluj-Napoca 2011

CUPRINSUL TEZEI

INTRODUCERE	V
STRUCTURA TEZEI	vii
I. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA PROCESELOR REDOX	
I.1. ASPECTE GENERALE	1
I.2. MECANISMUL TRANSFERULUI DE ELECTRON. REACȚII DE SFER	Ă
EXTERIOARĂ ȘI INTERIOARĂ	1
I.3. OXIDAREA ȘI REDUCEREA LIGANZILOR COORDINAȚI	4
I.4. EVIDENȚIEREA INTERMEDIARILOR	5
I.4.1. DOVADA CĂ NU EXISTĂ INTERMEDIAR	6
I.5. FENOMENE DE CATALIZĂ REDOX	6
I.5.1. CATALIZA PRIN ASOCIERE IONICĂ A REACȚIILOR DE SFERĂ	C
EXIERIOARA	0 7
1.5.2. CATALIZA PRINTR-UNALI CUPLU REDOA	/
II. CARACTERIZAREA SISTEMELOR REACTANTE UTILIZATE	
II.1. TIOLII	8
II.1.1. STRUCTURA ȘI REACTIVITATEA TIOLILOR	9
II.1.2. OXIDAREA COMPUȘILOR TIOLICI	10
II.1.3. TIOCOMPUŞII LUAŢI ÎN STUDIU	12
II.2. CROMUL (VI)	14
II.2.1. STĂRILE DE OXIDARE ALE CROMULUI	14
II.2.2. ECHILIBRE IONICE ÎN SOLUȚII DE CROM (VI)	17
II.2.3. OXIDĂRI CU CROM (VI)	20
II.2.3.1. Reducerea propriu-zisă a cromului(VI)	22
II.2.3.2. Reducerea intermediarilor de Cr(V)	29
II.2.3.3. Comportamentul Cr(IV) ca intermediar	31
II.2.3.4. Oxidarea tiolilor cu crom (VI)	33
II.3. VANADIUL (V)	37
II.3.1. CHIMIA SOLUȚIILOR APOASE DE VANADIU	37
II.3.2. OXIDĂRI CU VANADIU (V) ALE SUBSTANȚELOR ORGANICE	40
II.3.2.1. Oxidarea tiolilor cu vanadiu (V)	42
II.4. HEXACIANOFERATUL (III)	44
II.4.1. COMPLECȘII FERI- ȘI FERO-CIANICI	44

II.4.2. OXIDĂRI CU HEXACIANOFERAT (III) ALE UNOR SUBSTRATURI ORGANICE	48
II.4.2.1. Oxidarea tiolilor cu hexacianoferat (III)	51
II.4.2.2. Cataliza cu Cu ²⁺ în oxidările tiolilor cu hexacianoferat	52
II.4.2.3. EDTA – agent complexănt pentru impuritățile cationice	54

III. CONTRIBUȚII ORIGINALE

56
56
57
57
64

A. OXIDĂRI ALE ACIDULUI TIOLACTIC CU DIVERSE SISTEME OXIDANTE

III.2.1. CONSIDERAȚII INTRODUCTIVE	65
III.2.1.1. Observații preliminare	66
III.2.1.2. Alegerea condițiilor de lucru	66
III.2.2. STOECHIOMETRIA GLOBALĂ A PROCESULUI	68
III.2.3. SPECTRE DE ABSORBȚIE. EVIDENȚIEREA INTERMEDIARULUI	70
III.2.4. DETERMINAREA CONSTANTELOR DE VITEZĂ APARENTE	.71
III.2.4.1. Curbe experimentale	71
III.2.4.2. Modelul mecanistic și abordarea matematică	72
III.2.5. CINETICA FORMĂRII INTERMEDIARULUI	83
III.2.5.1. Determinarea ordinelor de reacție parțiale din constantele observate	83
III.2.5.2. Verificarea ordinelor de reacție pentru formarea intermediarului. Metoda vitezelor inițiale	86
III.2.5.3. Evaluarea constantelor de viteză pentru formarea intermediarului pe baza constantelor observate	88
III.2.6. CINETICA ETAPEI DE TRANSFER ELECTRONIC (DESCOMPUNER INTERMEDIARULUI)	? <i>II</i> 90
III.2.7. INFLUENȚA FORȚEI IONICE	.93
III.2.8. DETERMINAREA ENERGIILOR DE ACTIVARE	94

III 2.9 IMPLICAREA ALTOR INTERMEDIARI	95
III 2 10 DISCUTII MECANISMUI PROCESUI III	97
	100
	100
III.3. OXIDAREA ACIDULUI TIOLACTIC CU VANADIU(V) ÎN MEDIU ACID PERCLORIC	DE 102
III.3.1. ASPECTE INTRODUCTIVE	
III.3.2. INVESTIGAȚII PRELIMINARE	103
III.3.3. CINETICA HIDROLIZEI ACIDE A POLIVANADATULUI	104
III.3.4. CINETICA REDUCERII POLIVANADATULUI	
III.3.4.1. Influența concentrației de tiocompus	
III.3.4.2. Influența acidității	
III.3.5. PARAMETRII DE ACTIVARE	111
III.3.6. OXIDAREA CU VO2 ⁺	111
III.3.6.1. Efectele concentrațiilor de reactanți și forței ionice	111
III.3.6.2. Investigații RES asupra sistemului VO_2^+ acid tiolactic	113
III.3.7. CONCLUZII ȘI MECANISM	
III.4. OXIDAREA ACIDULUI TIOLACTIC CU HEXACIANOFERAT (III MEDIU DE ACID PERCLORIC) ÎN 116
III.4.1. CONSIDERAȚII INTRODUCTIVE	116
III.4.1.1. Stoechiometria reacției	116
III.4.1.2. Curbele cinetice și prelucrarea lor	117
III.4.2. DOVEZI SPECTRALE ÎN SPRIJINUL FORMĂRII DE INTERMEDIAR	118
III.4.3. EFECTELE CONCENTRAȚIILOR SPECIILOR REACTANTE	119
III.4.3.1. Influența concentrației de acid tiolactic	120
III.4.3.2. Influența acidității	122
III.4.4. DETERMINAREA PARAMETRILOR DE ACTIVARE	123
III.4.5. RADICALI LIBERI	124
III.4.6. MECANISMUL REACȚIEI	124
III.4.7. CONCLUZII	126

B. OXIDĂRI ALE ALTOR TIOCOMPUȘI CU CROM (VI)

III.5. OXIDAREA GLUTATIONULUI CU CROM(VI) ÎN MI	EDIU DE ACID
PERCLORIC	
III.5.1. ASPECTE INTRODUCTIVE	

III.5.1.1. Condiții de lucru	127
III.5.1.2. Observații preliminare	127
III.5.2. DOVADA EXISTENȚEI INTERMEDIARULUI	128
III.5.3. CINETICA FORMĂRII INTERMEDIARULUI	129
III.5.3.1. Ordinul de reacție în raport cu cromatul	130
III.5.3.2. Ordinele de reacție în raport cu glutationul și aciditatea	131
III.5.4. CINETICA DESCOMPUNERII INTERMEDIARULUI	132
III.5.4.1. Curbe experimentale	132
III.5.4.2. Influența concentrației de glutation asupra vitezei de reacție	132
III.5.4.3. Influența concentrației ionilor H+ asupra vitezei de reacție	133
III.5.4.4. Energia de activare aparentă a etapei cu transfer de electron	134
III.5.5. INTERMEDIARI PARAMAGNETICI	134
III.5.6. CONCLUZII	135
III.6. OXIDAREA BENZILMERCAPTANULUI (α-TOLUENTIOLULUI) CU CROM(VI) ÎN ACID ACETIC GLACIAL	136
III.6.1. CONSIDERAȚII INTRODUCTIVE	136
III.6.1.1. Condiții și metodă de lucru	136
III.6.1.2. Observații preliminare. Stoechiometrie.	138
III.6.2. SPECTRE ELECTRONICE. EVIDENȚIEREA INTERMEDIARULUI	138
III.6.3. CINETICA PROCESULUI	140
III.6.4. ECHILIBRUL DE FORMARE A INTERMEDIARULUI. CONSTANT DE ECHILIBRU	'А 144
III.6.5. EFECTUL TEMPERATURII	146
III.6.6. DISCUȚII ȘI CONCLUZII. MECANISM	147
CONCLUZII GENERALE	149
BIBLIOGRAFIE	153
ANEXE	179

Cuvinte cheie: cinetică chimică, reacții redox omogene, ioni metalici tranziționali, crom VI, vanadiu V, hexacianoferat III, tioli, acid tiolactic, glutation, benzilmercaptan, spectrofotometrie de absorbție UV-VIS, rezonanță electronică de spin (RES)

INTRODUCERE

Cunoscută drept cea mai largă clasă de procese chimice, clasa reacțiilor oxidoreducătoare cuprinde procese de la cele mai simple până la unele deosebit de complexe, atât din sfera chimiei anorganice cât și a chimiei organice. Pentru a da doar câteva exemple se pot aminti aici sintezele simple ale unor compuși din elementele lor, dar și fenomenele de coroziune, putrefacție, sau tot ceea ce înseamnă ardere, incluzând aici și ardereile energetice din organismele vii. Chimia reacțiilor oscilante – un subiect de mare actualitate datorită mai ales implicațiilor sale în medicină (posibilitatea de a explica bătăile inimii) are și ea la bază transformări de tip redox. Este ușor de imaginat din această perspectivă interesul deosebit și perpetuu pentru deslușirea mecanismelor după care se desfășoară astfel de procese.

STRUCTURA TEZEI

Teza cuprinde două mari secțiuni: una bibliografică în debut (capitolele I și II), urmată de secțiunea practic-experimentală (capitolul III) ce cuprinde rezultatele studiilor întreprinse.

Capitolul I trece în revistă aspecte esențiale privind reacțiile redox în soluții.

Capitolul II introduce mai întâi clasa reducătorilor tiolici și se ocupă apoi cu prezentarea detaliată, pe bază de exemple, a cunoștințelor despre modelele de comportament redox ale sistemelor oxidante care s-au utilizat în lucrare, în reacțiile lor cu substraturi diferite, informații necesare pentru interpretarea cinetică și mecanistică a rezultatelor din partea practică a lucrării.

Capitolul III – *secțiunea practică a tezei* – cuprinde un prim subcapitol dedicat descrierii detaliate a aparaturii și procedeelor experimentale folosite, apoi cinci subcapitole grupate în două părți, dedicate studiilor efectuate asupra a tot atâtea sisteme de reacție (figurate în schema de mai jos) cu contribuțiile originale pe care le-am putut aduce la înțelegerea cineticii și mecanismului acestora.

Conluziile generale, care încheie partea practică a tezei, încearcă nu doar să sumarizeze rezultatele obținute, ci mai degrabă să ofere o privire comparativă, evidențiind asemănările și deosebirile observate în comportamentul sistemelor studiate.

SISTEMELE STUDIATE



I. CONSIDERAȚII TEORETICE PRIVIND PROCESELE REDOX

I.1. ASPECTE GENERALE

Trăsătura definitorie a unei reacții de oxidare – reducere este schimbul de electron între speciile chimice participante. Aceasta presupune modificări la nivel atomic – și anume în învelișul de electroni – ale unora din constituienții moleculelor reactante¹

Teza abordează reacții redox mixte, substratul reducător fiind o moleculă organică, iar oxidantul o specie anorganică, anume complex al unui ion metalic tranzițional într-o stare de oxidare superioară.

I.2. MECANISMUL TRANSFERULUI DE ELECTRON. REACȚII DE SFERĂ EXTERIOARĂ ȘI INTERIOARĂ

După mecanismul transferului de electron Henry Taube⁵ (premiu Nobel în 1983) a clasificat pentru prima dată procesele redox în: - procese redox de sferă exterioară - procese redox de sferă interioară

Figura I.2.1 prezintă schematic cele două posibile moduri de transfer electronic.



Figura I.2.1. Reprezentarea schematică a modului de interacțiune al reactanților în mecanisme de sferă exterioară (a) și de sferă interioară (b).

Mecanismele de sferă exterioară presupun un transfer direct de electron, pe fondul unei interacțiuni minime între oxidant și reducător, care va avea ca rezultat doar modificarea compoziției sferei de solvatare și rearanjări minore ale sferei de coordinare. Electronul se transferă prin efect tunel, supunându-se restricțiilor Franck-Condon, care provin din faptul că în timpul saltului electronic (10^{-15} s) nucleele rămân "înghețate" în poziția inițială, timpul necesar pentru o schimbare de poziție fiind de 10^{-13} s.

Pornind de la reacții de sferă exterioară de tip "self-exchange" R. A. Marcus (premiu Nobel în 1992) a introdus și dezvoltat un model de calcul teoretic al constantei de viteză a transferului de electron^{8,10}, verificat cu succes pentru complecși anorganici¹³⁻¹⁶. Extinderea la procese redox implicând molecule organice a condus la dezvoltarea modelului teoretic de către

o serie de alți autori¹⁸⁻²¹. Una din contribuțiile mai recente, la care am adus un aport²⁷, confirmă potrivirea teoriei lui Marcus în cazul oxidării N,N,N',N'-tetrametil-*p*-fenilendiaminei (TMPPD) cu oxidanți ca $Fe(CN)_6^{3-}$, MnO_4^{-} , $Co(NH_3)_6^{3+}$ sau $Ru(OH)^{3+}$.

Mecanismele de sferă interioară, dimpotrivă, presupun o interacțiune intimă între sferele de coordinare ale ionilor complecși, cu legarea fermă a celor doi parteneri prin cel puțin un ligand, în urma unei reacții de substituție, într-o etapă anterioară procesului propriu-zis de transfer electronic, formându-se astfel o "punte" prin care este favorizată trecerea electronilor.

Astfel de mecanisme se desfășoară în trei etape: a) formarea punții de ligand, urmată de b) transferul electronic și apoi c) desfacerea punții²⁸. Deși, în principiu, oricare din ele poate fi determinantă de viteză, cel mai frecvent, aceasta este etapa transferului de electron (b)^{1,2,29}.

Transferul de ligand de la oxidant la reducător este o dovadă clară a mecanismului de sferă interioară³⁷. Variația vitezei de reacție cu schimbarea ligandului de punte poate fi, de asemenea, un argument. Dimpotrivă, lipsa oricărei influențe la schimbarea ligandului arată mecanism de sferă exterioară.

În general, sistemele inerte la substituție vor reacționa prin mecanisme de sferă exterioară. Pentru sisteme labile la substituție, o viteză de reacție comparabilă cu reacțiilor de substituție indică mecanism de sferă interioară, iar o viteză mult mai mare dovedește clar un mecanism de sferă exterioară. Indicii mecanistice pot da și parametrii de activare; așa, o energie de activare mică poate pleda în favoarea sferei exterioare.

I.3. OXIDAREA ȘI REDUCEREA LIGANZILOR COORDINAȚI

Literatura este bogată în studii ale unor reacții în care specia oxidată de către ionii metalici complecși este tocmai ligandul organic⁴⁰⁻⁴³ sau anorganic, și nu ionul central al unui complex reducător. În multe cazuri se poate pune în evidență un complex intermediar de sferă interioară (ML) ce se formează între metal (M) și ligand (L), care fie va conduce la produși, fie va concura formarea acestora. Al doilea caz presupune structuri considerabil diferite pentru ML și complexul activat ce conduce la produși.

Existența speciei ML poate fi efectiv detectată sau numai dedusă pe baza legii de viteză. Multe exemple de oxidare a ligandului se găsesc în reacțiile Ce^{IV}, Fe^{III}, Mn^{III}, Co^{III}, V^V, Cr^{VI}, Ag^{II} sau Cu^{II}.

Mult mai rar se întâlnește fenomenul de reducere a ligandului. Din această categorie fac parte reacții între ioni metalici și complecși cu oxigen molecular, ce decurg prin intermediul unor peroxocomplecși⁴⁴.

I.4. EVIDENȚIEREA INTERMEDIARILOR

Când legea de viteză sugerează prezența intermediarilor, dovezile cele mai directe sunt măsurători fizico-chimice care să evidențieze proprietățile lor. Această abordare este condiționată de existența unei tehnici experimentale adecvate de detecție, dar și de formarea intermediarului în cantități suficiente pentru a fi detectat (de exemplu fromarea într-un preechilibru rapid, când concentrația să este comparabilă cu cea a reactanților). În funcție de timpul său de viață, detecția va necesita aranjamente clasice sau specifice proceselor rapide.

În studiile cuprinse în această lucrare s-au pus în evidență intermediari prin *spectrofotometrie* sau prin *spectrometrie de rezonanță electronică de spin (RES)*^{45,46}.

Dovada că nu există intermediar

Când atât reactantul cât și produsul de reacție prezintă absorbție pe un interval spectral, dar spectrele lor sunt suficient de diferite, înregistrarea de spectre succesive ale amestecului de reacție în evoluție aduce informație privind implicarea unor intermediari. Apariția de puncte izosbestice dovedește corelarea liniară^{47,48} a concentrațiilor de reactant și produs, deci transformarea directă a unuia în celălalt, excluzând intervenția unui intermediar. Dimpotrivă, lipsa punctelor izosbestice, sau apariția lor doar la începutul procesului dovedește formarea de intermediar(i) în cantități semnificative, pledând pentru o succesiune de etape.

I.5. FENOMENE DE CATALIZĂ REDOX

Cataliza printr-un alt cuplu redox

Acest fenomen are loc atunci când cuplul redox catalizator poate face față atât unui transfer monoelectronic cât și unuia bielectronic și deci poate efectiv media între participanții la o reacție neechivalentă. Spre exemplu, oxidarea Cr^{III} la Cr^{VI} cu ionul peroxodisulfat $(S_2O_8^{2-}, oxidant bielectronic)$ este catalizată de Ag^I , datorită abilității lui de a forma Ag^{III} , care reacționează cu un alt Ag^I , formând Ag^{II} . Acesta la rândul său va reacționa monoelectronic cu speciile de crom formate pe parcurs, până la obținerea Cr^{VI} . Multe reacții redox din chimia organică sunt de asemenea catalizate prin intermediul cuplurilor redox. Așa putem aminti diverse sinteze catalizate de OsO_4 cu formare de intermediari cu punți duble⁵⁷⁻⁵⁹ sau reacții catalizate de ceriu(IV) cu formarea intermediară a Ce(III)⁶⁰, etc.

Cuplul Cu^{2+}/Cu^{+} exercită acțiune catalitică asupra multor sisteme redox⁵⁴⁻⁵⁶. Uşurința cu care Cu^{2+} primește un electron trecând în Cu^{+} , pe de o parte, și instabilitatea speciei Cu^{+} în soluție, pe de altă parte, fac din cupru un bun catalizator. De multe ori acesta este un fapt nedorit, devreme ce cuprul este una dintre cele mai răspândite impurități cationice în reactivii chimici, putând cauza rezultate nereproductibile, care să complice interpretarea datelor cinetice.

II. CARACTERIZAREA SISTEMELOR REACTANTE UTILIZATE

II.1. TIOLII

Tiocompușii sunt substanțe organice ce conțin în molecula lor sulf, larg prezente în general în natură și în particular în organismele vii – plante, animale sau om. Compușii cu sulf care formal pot fi considerați derivați organici monosubstituiți ai H₂S se numesc *tioli* (conform IUPAC) sau *mercaptani* și au cel puțin o grupare funcțională –SH atașată direct de un atom de carbon, analog grupării –OH din alcooli.

Oxidarea compușilor tiolici

Datorită similitudinilor dintre compușii tiolici și hidroxilixi, se obișnuiește adeseori ca reacțiile celor două clase de substanțe să fie studiate comparativ. Asemănarea pălește atunci când se ia în discuție oxidarea. Dacă în cazul alcoolilor cel care își modifică starea de oxidare este carbonul purtător al grupării funcționle –OH⁶⁵⁻⁷⁰, oxidarea tiolilor are loc la atomul de sulf din funcțiunea –SH⁷³⁻⁸¹. În plus, compușii hidroxilici sunt în general reducători bielectronici, pe când tiocompușii sunt cunoscuți ca reducători monoelectronici în procesele de oxidare blândă.

Oxidarea tiolilor decurge diferit, în funcție de condițiile de reacție și de natura oxidanților. Treptele de oxidare posibile sunt ilustrate în figura II.1.2.



Figura II.1.2. Tiocompuși în diverse trepte de oxidare

În urma oxidărilor energice se formează acizii sulfonici, substanțe extrem de stabile.

În principiu, în urma oxidărilor blânde se pot obține fie disulfuri, fie acizi sulfenici. Acizii sulfenici nu sunt stabili (nu s-au putut izola) și se oxidează mai departe. Disulfurile sunt, în schimb, substanțe foarte stabile, așa încât ele sunt în general produșii oxidărilor blânde. Un argument în favoarea formării lor este și ușurința cu care legătura S–H se poate rupe homolitic în aceste condiții. Radicalii liberi tiil (RS[•]) astfel formați dimerizează rapid. Eventuale procese mai rapide decât dimerizarea, pot împiedica formarea disulfurii. Mecanismele radicalice sunt de departe cele mai frecvente la oxidarea blândă a tiolilor.

Tiocompușii luați în studiu

Structurile compuşilor tiolici supuşi studiului în cadrul tezei sunt prezentate în figura II.1.3. Toți trei sunt mono-tioli alifatici, dar cu diferențe semnificative între catenele organice, care este de așteptat să le confere și proprietăți diferite.



Figura II.1.3. Formule structurale ale celor trei compuși tiolici luați în studiu.

II.2. CROMUL (VI)

Ca orice metal tranzițional, cromul prezintă stări de oxidare multiple.

În soluții apoase, posibile stări de oxidare sunt +6, +5, +4, +3 şi +2. Treapta +2, instabilă, are caracter reducător agresiv. În stare de oxidare +6, cea mai înaltă, cromul are caracter oxidant. Stările +5 şi +4 sunt şi ele cu caracter oxidant, foarte labile. În particular, starea de oxidare +3 este cea mai stabilă pentru crom, în aer şi soluții apoase – mai ales acide – fapt ce-l singularizează între elementele grupei sale. Fiind rezistent atât la reducere cât şi la oxidare, cromul(III) este produs final atât al oxidării Cr(II), cât şi al reducerii Cr(VI).

În toate stările de oxidare, cromul se găsește în soluții sub formă complexătă. Cromul(III) este un foarte bun formator de complecși; aceștia sunt octaedrici (N.C.=6) și inerți la substituție. Dimpotrivă, cromul(II) este un slab formator de complecși. Așa se explică vitezele extrem de mari de schimb de ligand ale hexahidratului său, apropiate de limita controlului difuziv¹⁰⁰. Cromului(VI), îi sunt caracteristici complecși cu geometrie tetraedrică (N.C.=4), labili la substituție. De aceea reacțiile sale decurg prin mecanisme de sferă întreioară. Complecșii de Cr(V) și Cr(IV) sunt de asemenea labili la substituție, dar instabilitatea acestor configurații a indus dificultăți în studierea și caracterizarea lor. Multă vreme s-au atribuit structuri tetraedrice complecșilor de Cr(V)⁶⁵ și octaedrice celor de Cr(IV), prin aceasta justificându-se faptul că formarea Cr(IV) apărea ca etapă determinantă de viteză în multe sisteme de reacție. Studii mai recente, mai ales prin metoda rezonanței electronice de spin, au putut evidenția complecși de Cr(V) cu structuri penta- sau chiar hexacoordinate ^{140,155,302b}. Obținerea unor complecși pentacoordinați¹⁰² sau chiar heptacoordinați^{104b} de Cr(IV) cu agenți chelatizanți, a deschis și în cazul acestuia noi posibilități de interpretare a structurii speciilor din soluție^{102a,105d}.

Echilibre ionice în soluții de crom (VI)

Soluțiile de crom VI pot conține specii diferite în funcție de aciditatea mediului și concentrația totală de crom. Cele mai importante astfel de echilibre prezente în soluții apoase sunt prezentate mai jos (ecuațiile 2.2.3 - 2.2.7)^{99,108}.

$$CrO_4^{2-} + H^+ = HCrO_4^-$$
 K: 7,94·10⁵ (M⁻¹) 2.2.3

$$HCrO_{4}^{-} + H^{+} = H_{2}CrO_{4} \qquad K: 5,5 \cdot 10^{-1} (M^{-1}) \qquad 2.2.4$$

$$2 HCrO_{4}^{-} = Cr_{2}O_{7}^{2-} + H_{2}O \qquad K: \approx 158 (sau 98)^{109} (M^{-1}) \qquad 2.2.5$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ = HCr_2O_7^-$$
 K: 1,41·10⁻¹ (M⁻¹) 2.2.6

$$HCr_2O_7^- + H^+ \implies H_2Cr_2O_7$$
 K: foarte mică 2.2.7

S-a putut stabili prin calcul că la concentrații de crom de ordinul 10^{-4} M și mai mici, chiar și în soluții numai slab acide (pH 1÷5), specia puternic majoritară este HCrO₄^{-.48}

După modelul condensării 2.2.5, pot avea loc reacții similare cu specii care pot elibera un ion de hidrogen^{108,109,110b} (ec. 2.2.8).

$$HCrO_{4}^{-} + H^{+} + X^{-} = XCrO_{3}^{-} + H_{2}O$$
 2.2.8

Astfel de specii pot fi acizi din mediul de reacție sau chiar substratul reducător. Adesea aceasta înseamnă o primă condensare a $HCrO_4^-$ cu acidul din mediu, cu formarea unei noi specii oxidante, care va intra mai departe în reacție cu substratul. Reactivitatea noului oxidant poate fi uneori apreciabil diferită de cea a $HCrO_4^-$. Acidul percloric în soluții diluate s-a dovedit printre cei mai inerți acizi la astfel de condensări, motiv pentru care a fost ales ca mediu de reacție pentru multe studii, inclusiv cele abordate în această lucrare.

Oxidări cu crom (VI)

Din punct de vedere mecanistic, oxidările cu crom (VI) sunt de sferă interioară. Cu un partener potrivit, au ca primă etapă un echilibru de condensare de forma celui din ecuația 2.2.8^{56,67,69,76,111,115,156,176-181}. Complexul de condensare format se descompune ulterior într-o etapă de transfer de electron(i). Cel mai adesea, pasul redox este determinant de viteză.

În reducerea să la Cr(III), cromul (VI) va accepta trei electroni. Transferul acestora poate avea loc simultan sau prin variate succesiuni de etape, trecând prin unele sau altele din stările de oxidare instabile. În figura II.2.3. sunt ilustrate diverse posibilități.

Varianta aleasă este rezultatul unui compromis între tendința cromului de a se reduce bielectronic și capacitatea substratului de a ceda electroni. Transferurile trielectronice sunt rare (de ex. în reacția cu sulfitul); în rândul speciilor organice acestea înseamnă cooxidări¹⁴⁴, deoarece nu se cunosc grupări funcționale capabile să cedeze trei electroni.



Figura II.2.3. Căi de reacție posibile la reducerea Cr(VI)

Dacă în reacțiile cu substraturi hidroxilice, și ele bielectronice, formarea într-un singur pas a Cr(IV) este calea preferențial aleasă, în cazul oxidării tiocompușilor – substraturi monoelectronice – calea monoelectronică cu formarea Cr(V) devine apreciabilă¹⁷⁶⁻¹⁸¹. În multe cazuri cele două căi coexistă. Odată formată, specia intermediară (Cr(V) sau Cr(IV)) preia rolul de oxidant, deschizând o cale paralelă de reacție. De aceea, mecanismele oxidărilor cu crom(VI) sunt extrem de complicate.

II.3. VANADIUL (V)

II.3.1. Chimia soluțiilor apoase de vanadiu^{185,186}

Multitudinea de specii de vanadiu (V) ce participă la diferite echilibre în soluții apoase sunt ilustrate în diagrama de mai jos (figura II.3.1), din care speciile minore au fost omise. Cum se poate vedea, diversele specii sunt interconectate prin echilibre acido-bazice sau de condensare (policondensare). Existența lor depinde, așadar, de concentrația totală de vanadiu și de aciditatea soluției.



Figura II.3.1. Specii de vanadiu (V) în soluții apoase, funcție de concentrația vanadiului și pH-ul soluției¹⁸⁶.

De asemenea, poziția echilibrelor poate fi influențată de factori de mediu (temperatură, forță ionică etc). Aceasta face dificilă găsirea unui domeniu suficient de larg pentru a desfășura un studiu cinetico-mecanistic, de exemplu, de așa natură încât specia care participă la reacție să rămână cu bună aproximație aceeași.

II.3.2. Oxidări cu vanadiu (V) ale substanțelor organice

Printre cele câteva trăsături considerate generale²¹⁷ pentru oxidările cu vanadiu (V) sub forma VO_2^+ (în medii acide) ale substraturilor organice, sunt mecanismele lor de sferă interioară, cu un prim pas de formare rapidă a unui intermediar chimic legat vanadiu-substrat, de obicei în raport 1:1 (uneori și 1:2 sau 2:1) și respectiv considerarea V(IV) ca produs final. Totuși, adesea se presupune reducerea bielectronică a V(V) la V(III), care ar urma să fie reoxidat ulterior la V(IV) pe seama unui nou V(V). Aceasta este mai dificil de argumentat pentru cazurile în care se lucrează în exces de substrat reducător.

Când forma oxidantă este ionul decavanadat^{214,215}, s-a propus o fragmentare graduală a acestuia, cu desprinderea pe rând a câte unei unități de vanadiu(V) și reducerea la vanadiu (IV), fragmentarea fiind determinantă de viteză.

În ultima vreme vanadiul este tot mai studiat în legătură cu tiocompuși prezenți în organism, cum este glutationul^{218,219}. Atenția s-a îndreptat asupra complecșilor stabili vanadiu IV - glutation, produși probabili ai reducerii V(V). Cum V(IV) este izoelectronic cu Cr(V), complecșii de vanadiu(IV) sunt considerați și modele structurale pentru complecșii de crom V. În contextul preocupărilor privind activitatea cancerigenă și mutagenă a cromului, atribuită tocmai cromului(V), vanadiul și compușii săi au devenit un subiect de interes.

II.4. HEXACIANOFERATUL (III)

Complecșii feri- și fero-cianici

Dintre multiplele stări de oxidare cunoscute pentru fier, numai cele mai uzuale două, +2 și +3, formează complecși de tip hexacianoferat, extrem de stabili, inerți la schimb de ligand. Ionul Fe^{III}(CN)₆³⁻, cunoscut și sub numele de fericianură, este anionul neutru din punct de vedere acido-bazic al acidului fericianic – H₃Fe(CN)₆, un acid puternic în toate cele trei trepte de disociere ale sale²²¹:

$$H_3Fe(CN)_6 \longrightarrow H_2[Fe(CN)_6]^2 + H^+$$
 $K_1 = 1,78 \cdot 10^6 M$ 2.4.1

 $H_2[Fe(CN)_6]^- \longrightarrow H[Fe(CN)_6]^{2-} + H^+ \qquad K_2 = 1,70 \cdot 10^3 M \qquad 2.4.2$

$$H[Fe(CN)_6]^{2-} = Fe(CN)_6^{3-} + H^+$$
 K₃ = 3,98 M 2.4.3

Practic, pe un domeniu larg de pH, forma total disociată este singura prezentă în soluție.

Similar, hexacianoferatul II – $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$ – cunoscut și sub numele de ferocianură, este anionul complet deprotonat al acidului ferocianic – H₄Fe(CN)₆ – un acid tare în primele două trepte de disociere și mai slab în celelalte două, conform constantelor sale de aciditate²²⁷:

$$H_4Fe(CN)_6 \longrightarrow H_3[Fe(CN)_6]^- + H^+ \qquad K_1' = 3,47 \cdot 10^2 M \qquad 2.4.4$$

$$H_3[Fe(CN)_6]^- \longrightarrow H_2[Fe(CN)_6]^{2-} + H^+ \qquad K_2' = 1,20 M \qquad 2.4.5$$

$$H_2[Fe(CN)_6]^{2-}$$
 \longrightarrow $H[Fe(CN)_6]^{3-} + H^+$ $K_3' = 2,24 \cdot 10^{-3} M$ 2.4.6

$$H[Fe(CN)_6]^{3-}$$
 \longrightarrow $Fe(CN)_6^{4-} + H^+$ $K_4' = 6,46 \cdot 10^{-5} M$ 2.4.7

Ca urmare, $Fe(CN)_6^{4-}$ se protonează mai ușor decât $Fe(CN)_6^{3-}$ la aceeași aciditate a mediului.

Oxidări cu hexacianoferat III

Cum, în complecși, transferurile redox au loc la nivelul ionului central, <u>cuplul redox</u> $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ este un sistem monoelectronic. El este de asemenea foarte stabil, datorită inerției acestor complecși la substituția de ligand. De aceea, cuplul acționează aproape fără excepție după un mecanism de sferă exterioară. O constantă de viteză de 5,54·10⁴ M⁻¹s⁻¹ a fost găsită pentru transferul de electron²²⁵:

$$Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} = Fe(CN)_6^{4-}$$
 2.4.11

În principiu, potențialul redox al unui cuplu este dependent de pH numai pentru anionii ai căror protoni sunt implicați în ecuația de oxidare-reducere, așadar potențialul cuplului redox $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ este independent de aciditate^{233,234} pe un domeniu larg de pH (4÷13) Valoarea lui este relativ mică, anume 0,41 V (la $[K^+] = 0,1$ M), ceea ce pune ionul fericianură în categoria oxidanților slabi. Aceasta îi conferă *selectivitate*, oxidând numai substraturi puternic susceptibile la oxidare. În plus, el va acționa ca *oxidant blând* pentru acele substraturi cu trepte de oxidare multiple, oxidându-le în general până la prima treaptă.

Etapa cheie a mecanismelor de oxidare este în mod uzual transferul electronic. Pentru ca acesta să aibă loc, este necesară formarea în prealabil, într-un preechilibru rapid, a unei perechi ionice substrat/oxidant. Transferul electronic are loc în interiorul acestui complex precursor de sferă exterioară și este pasul determinant de viteză. Din acest motiv, procesul chimic este în general de ordinul întâi atât cu oxidantul cât și cu reducătorul.

Deoarece decurg prin mecanisme de sferă exterioară oxidările cu fericianură sunt de obicei "curate", lipsite de procese secundare. Dacă proprietățile enumerate mai sus recomandă hexacianoferatul III ca oxidant, o limitare se datorează sensibilității reacțiilor sale la efecte catalitice ale impurităților ionice, în special ale Cu²⁺, chiar în urme. Acest efect trebuie fie cuantificat, fie eliminat, sau cel puțin minimizat folosind reactivi de înaltă puritate, preferabil din același lot.

III CONTRIBUȚII ORIGINALE

III.1. ASPECTE EXPERIMENTALE

Pentru marea majoritate a determinărilor cinetice s-a folosit ca metodă de detecție *spectrofotometria în ultraviolet și vizibil* (UV-VIS). O serie de alte determinări au implicat detecția prin *spectroscopie de rezonanță electronică de spin* (RES).

În funcție de viteza procesului, respectiv etapei de proces urmărite, s-au utilizat aranjamente experimentale *statice* sau în *regim de curgere, oprită* sau *continuă*.

Acest capitol descrie în amănunt aparatura corespunzătoare și modul de utilizare a tehnicilor experimentale, precum și procedeele de preparare a amestecurilor de reacție și de achiziție a datelor experimentale.

III.2. OXIDAREA ACIDULUI TIOLACTIC CU Cr(VI) ÎN MEDIU DE ACID PERCLORIC

Dacă se ține seama de echilibrele în care sunt implicate speciile de Cr(VI) în soluții apoase acide, se pot găsi condițiile de concentrație și aciditate pentru ca specia dominantă în soluție să fie $HCrO_4^-$. Măsurătorile spectrale UV-VIS pot stabili aceste condiții.

Observații preliminare.

Se constată că la amestecarea soluțiilor de reactanți apare o schimbare a culorii de la galben-portocaliu la roșu brun, care dispare apoi. Aceasta sugerează formarea unei noi specii, un intermediar de reacție.

Determinarea stoechiometriei. S-a folosit metoda titrării spectrofotometrice, ce constă în măsurarea absorbanței remanente datorate Cr(VI) nereacționat după finalizarea reacției sale cu tiocompusul (acidul tiolactic, notat RSH), într-o serie de amestecuri de reacție cu diferite rapoarte molare RSH:Cr(VI). Amestecurile au conținut întotdeuna aceeași concentrație inițială de crom VI și concentrații crescătoare de tiocompus. S-a constatat consumarea completă a cromului VI (absorbanță zero) la raport molar 3 și mai mare. La valori mai mici, dependența nu apare liniară (Fig. III.2.2.) din cauza oxidării superioare la compuși oxigenați. Observația este în concordanță cu datele din literatură^{115,172,173,176,177,179,299}



Figure III.2.2. Rezultatele titrării spectrofotometrice. ([RSH] crescător, $[Cr(VI)]_0 = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [H^+] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M} (\text{HClO}_4), \mu = 0,5 \text{ M} (\text{NaClO}_4), T = 293 \text{ K})$

Raportul stoechiometric de 3:1 s-a verificat prin titrări iodometrice. În șase amestecuri identice, reacția a fost lăsată să se desăvârșească și s-a titrat excesul de tiocompus rămas cu iod. Valoarea medie a raportului a fost $3,09 \pm 0,03$. Astfel, stoechiometria reacției în exces de tiocompus este:

$$6 \text{ CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{SH} + 2 \text{ HCr}^{\text{VI}}\text{O}_4^- + 8 \text{ H}^+ \longrightarrow 3 (\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{S})_2 + 2 \text{ Cr}^{\text{III}} + 8 \text{ H}_2\text{O} \qquad 3.2.1$$

Spectre electronice ce dovedesc formarea de intermediar.

Spectrele electronice ale $HCrO_4^-$, acid tiolactic și amestecului lor la diferite momente de timp după amestecare sunt prezentate în figura III.2.3. Se observă apariția unei benzi de absorbție mai intense la 420 nm, față de cea a $HCrO_4^-$. Deplasarea batocromă a maximului de transfer de sarcină de la 350 nm pentru $HCrO_4^-$ la 420 nm în amestec, demonstrează că atomul de oxigen, ca ligand în Cr(VI), este înlocuit cu un atom de sulf. Compusul de condensare de tip esteric, un tiolato-cromat, se formează în urma unuia sau ambelor echilibre de mai jos:

$$CH_3CH(COOH)SH + HOCrO_3^- \longrightarrow CH_3CH(COOH)SCrO_3^- + H_2O$$
 3.2.2

$$CH_3CH(COOH)S^+ HOCrO_3^- + H^+ \implies CH_3CH(COOH)SCrO_3^- + H_3O^+ 3.2.3$$

Progresul reacției se poate urmări atât la 350 nm cât și la 420 nm, însă nici una dintre aceste benzi nu corespunde unei singure specii.



Figure III.2.3. Spectre comparative ale reactanților și amestecului reactant. **1**- acid tiolactic 0.1 M; **2**- Cr(VI) 7.22 · 10⁻M; **3**÷7-ameste reactant la diferiți timpi de reacție . ([RSH] = 2,67 · 10⁻³ M, [Cr(VI)]₀ = 6.67 · 10⁻⁵ M, [H⁺] = 3,16 · 10⁻³ M, μ = 0,5 M, T = 293 K)

CINETICA REACȚIEI.

Curbe cinetice. Modelul mecanistic și abordarea matematică

Procesul redox decurge rapid și ajunge la desavârșire în cel mult câteva minute. Figura III.2.4 arată exemple de evoluție în timp a reacției.



Figura III.2.4. Curbe cinetice experimentale înregistrate la 350 nm(**a**) și 420 nm (**b**) ([RSH] = $1,33 \cdot 10^{-3}$ M, [Cr(VI)]₀ = $6.67 \cdot 10^{-5}$ M, [H⁺] = $3,16 \cdot 10^{-2}$ M, μ =0,5 M, T = 293K);

Forma bifazică a curbelor la 420 nm este dovada prezenței a două procese consecutive. Atât înregistrările la 350 nm, cât și cele la 420 nm prezintă o alură aparent exponențială către sfârșitul procesului. Prin urmare, un model matematic pentru sistem este:

$$R + S (+ H^{+}) = I (+ H^{+})$$
 k_1, k_{-1} 3.2.4

$$I(+S)(+H^{+}) \longrightarrow P(+H^{+}) \qquad k_2 \qquad 3.2.5$$

în care R este reactantul, S substratul și P produsul de reacție.

În condițiile unui exces de reducător și de ioni de hidrogen, modelul se simplifică la:

care este o secvență de două procese consecutive aparent de ordinul întâi. Forma integrată a legii de viteză acesteia, în care concentrațiile speciilor participante la reacție au fost exprimate prin intermediul absorbanțelor – proprietatea măsurată – este:

$$A - A_{\infty} = [R]_0 \,\ell \{e_R + \frac{k_{2obs} \varepsilon_P - k_{1obs} \varepsilon_I}{k_{1obs} - k_{2obs}}\} e^{-k_{1obs} t} + [R]_0 \,\ell \{\frac{k_{1obs} (\varepsilon_I - \varepsilon_P)}{k_{1obs} - k_{2obs}}\} e^{-k_{2obs} t} \qquad 3.2.8$$

în care A și A_{∞} sunt absorbanța curentă și respectiv la sfârșitul procesului în cuva cu drum optic \mathcal{A} iar ε_{R} , ε_{I} , și ε_{P} sunt absorbațele molare ale reactantului R, intermediarului I și respectiv produsului P. Notând cu γ_{1} și γ_{2} cele două expresii conținând numai constante din fața celor două exponențiale, se obține pentru ecuația 3.2.8. o nouă formă:

$$A - A_{\infty} = \gamma_1 e^{-k_{1obs}t} + \gamma_2 e^{-k_{2obs}t}$$
3.2.9

Procesarea datelor: Metoda A -regresia liniară

O manipulare clasică a acestei ecuații pentru a obține constantele de viteză aparente este liniarizarea. Dacă se respectă condiția $k_{1obs} > 5 k_{2obs}^{300}$, la valori mari ale timpului de reacție prima exponențială devine nesemnificativă (primul process s-a definitivat, doar al doilea mai evoluează) și este posibil să se determine k_{2obs} și γ_2 din forma liniară logaritmică.

$$\ln(A - A_{\infty}) = \ln \gamma_2 - k_{2obs}t$$
 3.2.11

Pentru începutul procesului, când prevalează formarea intermediarului, ecuația 3.2.9 se rearanjează ca 3.2.12:

$$A - A_{\infty} - \gamma_2 e^{-k_{2obs}t} = \gamma_1 e^{-k_{1obs}t}$$
 3.2.12

care, în forma liniară 3.2.13, permite determinarea lui γ_1 și k_{1obs} .

$$\ln(A - A_{\infty} - \gamma_2 e^{-k_{2obs}t}) = \ln \gamma_1 - k_{1obs}t$$
3.2.13

Prelucrarea datelor prin astfel de regresii liniare s-a făcut utilizând programul Microsoft Excel. La valori mari ale timpului (peste 90 % din reacție), reprezentările ecuației 3.2.11 arată un comportament liniar cu valori R^2 între 0,9925 și 0,9990. Reprezentările ecuației 3.2.13 au fost de asemena liniare ($R^2 \in [0,9911\div0,9999]$) la timpi scurți de la amestecare. Curbele cinetice obținute la 350 nm și cele de la 420 nm au condus la valori comparabile ale constantelor observate, cum s-a exemplificat în tabelul III.2.1.

Avantajele și limitările metodei sunt discutate în detaliu în lucrare, referitor la selecția domeniilor de timp, dar și la condiția $k_{1obs} > 5 k_{2obs}$, neîndeplinită, cum arată datele din tabel.

4.03 (D.C.W)		k _{2obs, m}	_{ed} (s ⁻¹)	k _{1obs, m}	_{ed} (s ⁻¹)	k1obs, med	k20bs, med	k ₄₂₀ /	/ k ₃₅₀
10 ³ ·[RSH] (M)	10 ² ·[H ⁺] (M)	350 nm	420 nm	350 nm	420 nm	350 nm	420 nm	k _{2obs,} med	k _{1obs,} med
3,3	7,93	0,108	0,117	0,21	0,25	1,94	2,14	1,08	1,19
3,3	6,24	0,100	0,107	0,19	0,22	1,90	2,06	1,07	1,16
3,3	1,97	0,075	0,077	0,100	0,120	1,33	1,56	1,03	1,20
3,3	0,79	0,061	0,062	0,080	0,090	1,31	1,45	1,02	1,13
3,3	0,65	0,060	0,062	0,078	0,087	1,30	1,40	1,03	1,12
3,3	3,12	0,086	0,077	0,136	0,135	1,58	1,75	0,90	0,99
1,3	3,12	0,038	0,035	0,048	0,053	1,26	1,51	0,92	1,10
4,0	3,12	0,100	0,091	0,16	0,16	1,64	1,80	0,91	1,00
5,3	3,12	0,134	0,117	0,21	0,21	1,60	1,75	0,87	0,96
6,7	3,12	0,150	0,139	0,24	0,24	1,61	1,76	0,93	1,01

Tabel III.2.1. Valori medii (3-5 replici individuale) ale k_{2obs} și k_{1obs} obținute în aceleași condiții experimentale la cele două lungimi de undă. ([HCrO₄⁻] = 6,67·10⁻⁵ M, T = 293 K, μ = 0,5 M).

Obs. Erorile estimate sunt în jur de 5% pentru k_{2obs} și 5-6% pentru k_{1obs}, dacă se consideră propagarea în medii a erorilor determinărilor individuale, dar nu și propagarea erorilor k_{2obs} și γ₂ în valorile k_{1obs}.

Procesarea datelor: Metoda B – regresia neliniară

Curbele experimentale au fost procesate pentru fitare cu o ecuație cu sens cinetic, derivată pe baza modelului matematic admis. Ecuația 3.2.9 a fost rescrisă astfel încât să satisfacă cerințele programului utilizat.

$$Y = F_1 \cdot e^{(-k_{1obs}(X+X_0))} + F_2 \cdot e^{(-k_{2obs}(X+X_0))} + Y_0$$
3.2.14

cu:
$$F_1 = 0,0003335 \cdot (\varepsilon_R - \frac{\varepsilon_I \cdot k_{1obs}}{k_{1obs} - k_{2obs}} + \frac{\varepsilon_P \cdot k_{2obs}}{k_{1obs} - k_{2obs}})$$
 și $F_2 = 0,0003335 \cdot k_{1obs} (\frac{\varepsilon_I - \varepsilon_P}{k_{1obs} - k_{2obs}})$

în care Y = A (absorbanță), X = t (timp), X₀ = timpul de întârziere la startul achiziției de date, Y₀ = o corecție pentru linia de bază (translatarea curbei pe axa OY, incluzând A_∞), Factorul $0,0003335= \& [Cr(VI)]_0$. Celelalte mărimi au fost definite mai înainte.

B1. Potrivirea unei singure curbe. S-a utilizat programul TableCurve 2D 5.0 (Systat Software). Acesta operează cu iterații succesive modificând parametrii specifici până la cea mai bună potrivire. Detaliile inițializării și limitele metodei sunt prezentate în lucrare, alături de potrivirea absorbanței molare și a timpului de întârziere. Rezultatele sunt comparabile, deși metoda A aparent supraestimează k_{1obs} .

B2. Potrivirea pe grupuri de curbe. S-a folosit programul Origin 8.0 (Origin Labs) pentru potrivirea unui grup de curbe cinetice cu metoda celor mai mici pătrate (Levenberg-Marquardt). În aceste fitări s-a cerut programului ca potrivirea să se facă de așa natură încât să utilizeze/furnizeze o valoare pentru absorbanța intermediarului comună tuturor curbelor. S-au putut face variate selecții pentru grupurile de curbe fitate simultan: De exemplu, s-au putut alege toate curbele în condiții experimentale identice, grupuri de curbe în care variabilă a fost doar concentrația unei singure specii, restul de condiții experimentale fiind aceleași, sau în care două concentrații au fost variabile. Figura III.2.6 prezintă compararea cu punctele experimentale, rezultând o bună suprapunere mai ales când s-au eliminat porțiunile de sfârșit.



Figura III.2.6. Potrivirea"globală" prin programul Origin 8.0 pentru o selecție de curbe experimentale cu toate punctele (a), sau după eliminarea celor de sfârșit (b) (T=293K, μ =0.5 M, [H⁺] = 0.0316 M; [RSH]= variabl).

Compararea celor trei metode de prelucrare a datelor este prezentată în tabelul III.2.5. Deși apar câteva diferențe între ele, erorile sunt de același ordin de mărime între cele două variante de fitare. Erorile ceva mai mici ale metodei B2 se datorează unui n statistic mult mai mare. Metodele B au avantajul ca erorile de determinare ale coeficienților de viteză k_{1obs} și k_{2obs} sunt distribuite ambelor constante de viteză, față de metoda A, în care determinarea k_{1obs} nu se poate face cu o precizie mai bună decât a k_{2obs} ; astfel că mai ales valorile k_{1obs} ar trebui să fie îmbunătățite.

10 ³		Meto	da A		Met	oda B1	Met	oda B2
IU IRSHI	35	0 nm	42	0 nm	42	0 nm	42	20nm
(M)	k _{1obs} (s ⁻¹)	*eroare relat. %	k _{1obs} (s ⁻¹)	*eroare relat. %	k _{1obs} (s ⁻¹)	eroare relat. %	k _{10bs} (s ⁻¹)	eroare relat. %
1,3	0,048	10,9	0,053	12,3	0,051	7,8	0,038	3,2
2,7	0,120	4,3	0,110	4,5	0,086	6,8	0,071	3,5
3,3	0,136	5,6	0,135	5,7	0,119	6,3	0,092	3,8
4,0	0,164	4,4	0,164	6,5	0,130	6,9	0,113	4,1
5,3	0,213	4,8	0,205	4,9	0,182	7,3	0,163	4,8
6,7	0,241	5,7	0,244	6,9	0,216	6,5	0,202	5,1
8,0	-	-	0,297	7,5	0,253	6,1	0,224	5,1
	k _{20bs} (s ⁻¹)	eroare relat. %	k _{20bs} (s ⁻¹)	eroare relat. %	k _{20bs} (s ⁻¹)	eroare relat. %	k _{20bs} (s ⁻¹)	eroare relat. %
1,3	0,039	3,8	0,035	6,2	0,048	7,2	0,055	3,2
2,7	0,081	4,3	0,063	3,5	0,066	7,2	0,081	3,6
3,3	0,087	4,3	0,077	3,7	0,089	5,9	0,089	3,8
4,0	0,100	3,7	0,091	4,7	0,101	6,7	0,100	3,9
5,3	0,136	6,9	0,117	5,3	0,129	5,4	0,111	4,4
6,7	0,150	4,8	0,139	5,0	0,148	4,0	0,130	4,4
8,0	-	-	0,150	5,4	0,177	4,8	0,149	4,2

Tabel III.2.5. Valori medii k_{1obs} , k_{2obs} și erori relative la 293K, $[H^+]_0=3.12\cdot10^{-2}$ M, $[Cr(VI)]_0=6.67\cdot10^{-5}$ M

* Din erorile k_{1obs} lipsesc erorile provenite de la determinarea valorilor singulare k_{2obs} . Pentru unele cazuri numărul de cifre semnificative ar fi mai mic, cum s-a prezentat în celelalte tabele. S-a păstrat, cu scop pur comparativ, o cifră mai mult decât cele semnificative.

Cu toate că se obțin pentru constantele de viteză valori uneori diferite prin cele trei metode, interpretarea cinetică conduce la aceleași concluzii. Considerând că s-au impus mai puține constrângeri în metoda B1, mai departe se vor prezenta valorile obținute în acest mod.

Interpretarea cinetică.

Din datele anterioare s-a stabilit că procesul are loc în două etape distincte, formarea compusului de condensare intermediar și reacția acestuia mai departe spre produși. Constantele de viteză aparente de ordinul întâi sunt dependente de condițiile experimentale (concentrație de tiol, aciditate, temperatură, forță ionică).

Formarea intermediarului. Cum concentrația substratului organic și a ionului H^+ au fost totdeauna în mare exces, dimensiunile lor (de s⁻¹) corespund unui ordin întâi cu HCrO₄⁻, care a fost întotdeauna componentul limitativ.

Pentru a determina ordinele de reacție în raport cu reactanții în exces, modelul impune ca, având în vedere cele două sensuri ale echilibrului: $k_{1obs} = k_1 [RSH]_0^a [H^+]_0^b + k_{-1} [H^+]^b$. În exces de acid tiolactic termen ul $k_{-1}[H^+]^b$ devine neglijabil. Utilizând reprezentările dublu logaritmice, se obține:

$$\lg k_{1obs} = \lg k_1 + a \cdot \lg [RSH]_0 + b \cdot \lg [H^+]_0$$
 3.2.19

ecuație ce poate fi folosită la determinarea ordinelor de reacție cu RSH sau H⁺. Prin urmare, la aciditate constantă panta regresiei liniare furnizează ordinul în raport cu RSH, a cărui exces a fost variat. La exces constant de RSH și modificarea concentrației acidului mineral se obține ordinul în raport cu H⁺. Figura combinată din III.2.7 și 8 ilustrează aceste dependențe.



Figura III.2.7-8. Reprezentări bilogaritmice pentru determinarea ordinului de reacție

Se constată că ordinul față de RSH este întâi și că pentru ionul de hidrogen are loc o creștere a unui ordin fracționar pe măsura creșterii acidității. Acest tip de dependență apare sistematic în toate măsurătorile făcute (diferite excese de RSH și diferite temperaturi). Prin urmare, ordinul în raport cu H⁺ este fracționar, între zero și unu. Din punct de vedere al mecanismului, acest comportament se poate interpreta ca o concurență între două procese, unul de ordinul zero cu H⁺, și altul de ordinul întâi, contribuția acestora depinzând de nivelul acidității. Folosind această concluzie și ținând cont și de principiul micro-reversibilității, se poate scrie coeficientul de viteză aparent de ordinul întâi ca:

$$k_{1obs} = \left(k_1^0[RSH] + k_{-1}^0\right) + \left(k_1^H[H^+][RSH] + k_{-1}^H[H^+]\right)$$
 3.2.20

Deoarece sunt bazate pe valorile k_{1obs} , obținute cu o eroare ceva mai mare, concluziile trase s-au verificat prin tehnici pentru reacții rapide. S-au înregistrat curbe cinetice care au fost extrapolate la timp zero, obținând viteze inițiale. Viteza exprimată ca variație a absorbanței este

$$r_{350nm} = -\frac{d[Cr(VI)]}{dt} = -\frac{1}{\varepsilon_R \cdot \ell} \frac{dA_{350}}{dt} = k_1 [RSH]_0^a [H^+]_0^b [Cr(VI)]_0^d \qquad 3.2.21$$

Modificând pe rând excesul de RSH și HClO₄, sau concentrația de Cr(VI) (întotdeauna component limitant), au fost deduse următoarele ordine din reprezentările dublu logaritmice :

 $HCrO_4^-$: 1.1 ±0.1; RSH: 1.02 ±0.06; H⁺: 0.68±0.06

Rezultatele le confirmă pe acelea ale metodei cinetice clasice, prin secvența celor două etape.

Pentru evaluarea constantelor de viteză s-au utilizat datele în condiții statice. Prin reprezentarea k_{1obs} în funcție de concentrația de tiol și respectiv de aciditate, s-au obținut dependențele din figurile III.2 10 și 11.



Figura III.2.10. Reprezentări liniare k_{1obs} în funcție de [RSH], de pantă $k_1^{0}+k_1^{H}[H^+]$ (M⁻¹ s⁻¹) *Figura III.2.11.* Reprezentări liniare k_{1obs} în funcție de [H⁺], de pantă $k_{-1}^{H}+k_1^{H}[RSH]$ (M⁻¹ s⁻¹)

Ordonatele la origine din III.2.10 sunt ușor pozitive (statistic diferite de zero), dar afectate de eroare mai mare decât pantele. Ele ar putea reprezenta $k_{-1}^0 + k_{-1}^H[H^+]$. Panta este $k_1^0 + k_1^H[H^+]_0$ (M⁻¹s⁻¹). Din acestea se obține $k_1^0 = 15\pm 2$ M⁻¹s⁻¹ și $k_1^{H} = (5\pm 1)\cdot 10^2$ M⁻²s⁻¹ pentru formarea intermediarului, cu sau fără contribuția ionului de hidrogen.

Din figura III.2.11, unde ordonatele la origine diferă de zero, apare clar contribuția termenului de ordinul zero față de H⁺ și cea de ordinul întâi cu acesta. Acest comportament s-a observat în toate condițiile experimentale. Parametrii calculați de aici sunt $k_1^0 = 16\pm 3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ și $k_1^{\text{H}} = (4.4\pm0.4)\cdot10^2 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$, în bună concordanță cu valorile de mai sus.

Cinetica procesului redox. Descompunerea intermediarului.

Pentru determinarea ordinelor de reacție s-au utilizat constantele de viteză k_{2obs} , care sunt, ca și k_{1obs} , dependente de concentrațiile speciilor în exces. Grafice de tipul celor de mai jos au fost obținute pentru diversele circumstanțe experimentale.

În cazul substratului organic apare o dependență liniară, dar cu un ordin fracționar între zero și unu în toate cazurile. Această observație se poate interpreta ca o concurență a două procese de ordin zero și respectiv întâi față de RSH.



Figura III.2.12. . Reprezentări log-log pentru determinarea ordinelor de reacție în etapa de transfer electronic

Din punct de vedere mecanistic acest fapt poate fi considerat ca o descompunere monomoleculară a intermediarului ca să dea naștere radicalului liber RS[•] (tiil), alături de un proces bimolecular cu o nouă moleculă de tiol, formând disulfura și Cr(IV) într-un transfer de doi electroni. Pe de altă parte, ordinul fracționar poate fi privit prin prisma unei dependențe de forma *unu-plus*³⁰¹, $k_{2obs} = \alpha[RSH]/(1+\beta[RSH])$, fapt sugerat de prezența preechilibrului de formare a intermediarului. Această a doua ipoteză este cea testată mai departe.

Pentru modul de intervenție al ionului de hidrogen se găsește din nou un ordin fracționar subunitar, ce crește la mărirea acidității, la fel ca în cazul formării $RSCrO_3^-$. Din nou, cele găsite ar putea fi exprimate prin procese concurente sau prin forma *unu-plus*.

$$k_{2obs} = (k_2^0 + k_2^H [H^+]) \frac{\alpha [RSH]}{1 + \beta [RSH]} \quad 3.2.22; \qquad k_{2obs} = \frac{\alpha [H^+] [RSH]}{1 + \beta [RSH] + \gamma [H^+]} \qquad 3.2.22;$$

Al doilea mod (ec. 3.2.22'), însă, stipulează o descreștere a efectului acidității pe măsura creșterii ei, ceea ce nu se găsește experimental. Prima formă (ec. 3.2.22), cu cele două procese paralele, corespunde unei dependențe liniare a lui k_{2obs} de aciditate, cu o intersecție diferită de zero. Figura III.2.13 demonstrează acest lucru.



Figura III.2.13 Dependența constantei observate k_{2obs} de concentrația H⁺

Forma acceptată a ecuației III.2.22 conduce la parametrii:

Panta=
$$k_2^H[H^+] \frac{\alpha[RSH]}{1+\beta[RSH]}$$
 3.2.23; Ordonata= $k_2^0 \frac{\alpha[RSH]}{1+\beta[RSH]}$ 3.2.23;

Mai departe, pentru dependența lui k_{2obs} de concentrația de substrat, ecuația 3.2.22 prevede o formă curbă cu gradientul scăzând pe măsura creșterii concentrației de RSH. Cum se poate vedea în figura III.2.14, s-a obținut într-adevăr un astfel de comportament. În același timp s-a obținut o curbă cu panta scăzătoare la reprezentarea pantelor și ordonaleor din figura III.2.13 față de concentrația acidului tiolactic. Acestea verifică cu succes ecuația de viteză avansată.



Figura III.2.14. Mersul k_{2obs} cu creșterea concentrației de acid tiolactic

Creșterea forței ionice nu a prezentat nici un efect asupra reacției de formare a tioersterului, dar aduce o descreștere a vitezei la descompunerea acestuia. Acestea sunt în acord cu interacția dintre un ion și o moleculă la formare și o interacție a unor specii ionice la declinul concentrației de $RSCrO_3^-$ în procesul redox.

Determinarea energiilor de activare. Din pricina complexității sistemului, doar energiile de activare experimentale, de tip Arrhenius, au putut fi determinate. Șapte valori de temperatură între 280 și 315 au fost utilizate, la cinci acidități diferite. Reprezentările liniare Arrhenius au condus la drepte cu R^2 între 0,990 și 0,997. Din pantele dreptelor s-au determinat energiile de activare din tabelul III.2.6

10 ² ·III ⁺ I (M)	E _a (kJ/n	nol)
10 [H] (M)	Formare intermediar	Proces redox
5.0	33.5	34.1
3.2	35.6	36.4
2.0	34.6	35.3
1.0	34.9	35.2
0.63	33.5	33.9
0.31	33.5	33.6
Media:	34 ± 3	35 ± 2

Tabelul III.2.6. Energii de activare calculate la diferite temperaturi, pe baza datelor din figura III.2.15(valorile singulare au eroarea sub 2%)

Investigarea implicării altor intermediari. Complexitatea sistemului reactant reclamă utilizarea unor metode necinetice pentru a găsi alți intermediari. Datele din literatură aduc dovezi despre prezența unor radicali liberi tiil în majoritatea cazurilor de oxidare a tiolilor. Un test la îndemână este acela de inițiere a polimerizării cu ajutorul reacției studiate. În amestecul de reacție preparat într-un minicalorimetru s-a introdus monomer metacrilat de metil și s-a inițiat apoi reacția. S-a măsurat o creștere de temperatură de 1 - 1,2 °C. La sfârșitul procesului s-a putut izola polimer.

S-au înregistrat, de asemenea, spectre RES pentru identificarea unor specii paramagnetice, cum ar fi Cr(V) sau radicalii till. Rezultatele s-au comparat cu valori g din literatură. Lucrând într-un sistem de curgere continuă, în condiții de $[Cr(VI)]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M și $[RSH]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ M, s-au obținut spectrele din figura III.2.18.



Figura III.2.18. Intermediari paramagnetici identificați prin RES. Semnalul marcat cu * reprezintă sateliții 53 Cr ai semnalului principal cu g = 1,985, cu cea de-a patra linie suprapusă peste semnalul unui radical organic la g = 2,002.

Semnalele locate la g = 1,985 și g= 1,088 sunt specifice oxo-complecșilor de Cr(V), iar cel cu g = 2,002 aparține, foarte probabil, unui radical organic.

Într-o variantă stopped-flow, la g = 1,985 și g = 2,002, s-au înrergistrat curbe cinetice ca în figura III.2.19. Discuția detaliată este prezentată în teză. Un aspect de remarcat ar fi acela că specia de Cr(V) nu este extrem de reactivă; timpul său de viață este mai degrabă lung, în contrast cu multe afirmații din literatură.



Figura III.2.19. Evoluția în timp a semnalelor cromului (V) și semnalului mixt înglobând și radicalul organic.

Discuții. Mecanismul de reacție.

Pe baza rezultatelor cinetice și extracinetice prezentate mai sus, următoarea schemă de reacție este foarte probabilă:

$RSH + HOCrO_3^- \implies RSCrO_3^- + H_2O$	$k_{1,}^{0} k_{-1}^{0}$,	\mathbf{K}_{f}	3.2.25
$RSH + HOCrO_3^- + H^+ \implies RSCrO_3^- + H_3O^+$	$k_{1,}^{H}k_{-1}^{H}$,	K_{f}	3.2.26
$RSCrO_3^- + RSH \longrightarrow Cr(IV) + RSSR$	k21		3.2.29

$$RSCrO_3 + RSH \longrightarrow Cr(IV) + RSSR \qquad k_{21} \qquad 3.2.29$$

$$RSCrO_{3}^{-+} RSH + H^{+} \longrightarrow Cr(IV) + RSSR \qquad k_{22} \qquad 3.2.30$$

Nu se pot face afirmații precise despre etapele succedând etapei determinante de viteză. Pentru a ajunge la stoechiometria găsită, specia Cr(IV) trebuie să reacționeze mai departe pentru a forma produșii finali, dar și Cr(V). Procesele sunt caracterizate de constante de viteză mari și se produc așa de rapid precum se formează specia intermediară, cu excepția etapei 3.2.33:

$$Cr(IV) + RSH \longrightarrow Cr(III) + RS^{\bullet}$$
 3.2.31

$$Cr(IV) + Cr(VI) \Longrightarrow 2 Cr(V)$$
 3.2.32

$$Cr(V) + 2 RSH \longrightarrow RSSR + Cr (III)$$
 3.2.33

O alternativă indistinctibilă pe cale cinetică (furnizează aceeași lege de viteză), având etapele determinante de viteză reacții monoechivalente cu formare de Cr(V) și specia ionradical disulfură ar fi:

$$RSCrO_3^- + RSH \longrightarrow Cr(V) + RSSR^- k_{21}' \qquad 3.2.34$$

$$RSCrO_{3}^{-} + RSH + H^{+} \longrightarrow Cr(V) + RSSR^{-} \qquad k_{22}' \qquad 3.2.35$$

Specia ion-radical disulfură are un electron în orbitalul de antilegătură al legăturii S-S și a fost pusă în evidență prin bombardament cu raze β a soluțiilor de tioli¹⁸⁴. Ea este mult mai stabilă în comparație cu radicalul tiil, cum s-a dovedit din calculele entalpiilor de formare, care sunt -254.3 kcal/mol pentru RSSR^{-•} și respectiv -64.19 kcal/mol pentru RS[•].

Ecuația de viteză dedusă din mecanism este:

$$-\frac{d[HCrO_{4}^{-}]}{dt} = \frac{k_{21}K_{f}[RSH]^{2}}{1+K_{f}[RSH]}[HCrO_{4}^{-}] + \frac{k_{22}K_{f}[RSH]^{2}[H^{+}]}{1+K_{f}[RSH]}[HCrO_{4}^{-}] \qquad 3.2.40$$

în perfectă concordanță cu cea găsită experimental. Trebuie de avut în vedere că ordinul întâi în raport cu tioesterul înseamnă, prin formarea sa, ordin întâi atât cu $HCrO_4^-$ cât și cu RSH. Prin urmare, ordinul global în raport cu acidul tiolactic este unul fracționar între 1 și 2. Dovezile extracinetice privind prezența unor radicali organici și a Cr(V), precum și stoechiometria, sunt argumente importante în favoarea mecanismului propus.

III.3. OXIDAREA ACIDULUI TIOLACTIC CU VANADIU(V) ÎN MEDIU DE ACID PERCLORIC³⁰²

Dificultățile ce sunt întâmpinate la oxidările cu V(V) se datorează existenței a numeroase echilibre acido-bazice și hidrolitice ale acestei stări de valență, care depind puternic de nivelul concentrației și acidității. Apar în soluție⁸⁻¹⁴ o serie de specii monomere ca $VO_4^{3-}, HVO_4^{2-}, H_2VO_4^{-}, H_3VO_4,$ şi $VO_2^{+},$ precum și un număr mare de izo-polivanadați: $V_2O_7^{2-}, V_3O_9^{3-}, V_4O_{12}^{4-}, V_{10}O_{28}^{5-}, H_2V_{10}O_{28}^{4-}$. Descompunerea și disocierea decavanadatului a fost studiată spectrofotometric în medii bazice^{15,16}, neutre, slad bazice¹⁷ sau acide¹⁸⁻²⁰, chiar și din punct de vedere cinetic.

Scopul abordării acestui sistem constă în studiul oxidarii acidului tiolactic în condițiile în care specia dominantă este fie decavanadatul, fie ionul vanadil și observarea unor specii intermediare. S-a folosit spectrofotometria clasică pentru oxidantul $HV_{10}O_{28}^{5-}$ de culoare galbenă intensă¹⁸⁵ și în curgere oprită pentru studiul oxidării cu VO_2^+ la aciditate în exces.

Stoechiometria reacției s-a considerat a fi $2 \text{ CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{COOH} : 1 \text{ V}(\text{V})$, așa cum au determinat Pickering and McAuley²¹⁶ la oxidarea acidului mercaptosuccinic. Produșii au fost disulfura și V(III), fapt ce s-a confirmat prin titrare spectrofotometrică.

Observații preliminare. Pentru stabilirea domeniului spectral unde să se urmărească reacția s-au ridicat spectrele $HV_{10}O_{28}^{5-}$, VO_2^+ la concentrație de $2.22 \cdot 10^{-4}$ M sau acid tiolactic $1.11 \cdot 10^{-2}$ M. Apar diferențe majore între ele. Cea mai mare diferență se observă la 340 nm. Specia monomeră VO_2^+ reacționează foarte rapid și necesită tehnici pentru reacții rapide. Decavanadatul în schimb reacționează mai lent și procesul poate fi urmărit prin metode clasice^{298c,d}.

Oxidarea cu decavanadat.

În condițiile unui mare exces de acid tiolactic (RSH) evolutia absorbanței prezintă un mers exponențial, cum se poate vedea din figura III.3.2. Trebuie mentionat ca, la aciditatea folosită în experimente are loc și hidroliza decavanadatului alaturi de procesul redox. Aceasta este de asemenea aratat în figura III.3.2. Cum rezulta din aceasta procesul de hidroliza este mult mai lent. Hidroliza urmeaza o cinetica de ordinul întâi în specia colorata (decavanadatul). Reprezentarea semilogaritmică

$$\ln(A - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{h obs}t$$
3.3.1

conduce la drepte pentru mai mult de 90 % conversie a reacției. Mărimile A, A₀ și A_{∞} au fost definite anterior, k_{hobs} este constanta de viteză la hidroliză.



Figura III.3.2. Curbe experimentale obținute în aceleași condiții de aciditate

a) în absența acidului tiolactic, când are loc doar hidroliza,
b) în prezența acidului tiolactic, când atât hidroliza cât și procesul redox sunt prezente.

([HV₁₀O₂₈⁵⁻] = 2,22·10⁻⁵ M⁻¹, [RSH] = 2,22·10⁻² M⁻¹, HClO₄ = 7,98·10⁻² M, μ = 0,5 M și T = 293 K)

Acestea sunt în concordanță cu lucrarea lui Clare și colaboratorii¹⁹⁵. Un același tip de dependență se găsește și pentru procesul de reducere cu RSH. Trebuie menționat că liniaritatea este respectată doar pentru circa o unitate de logaritm natural (in jur de 25 % conversie a reacției). În acest interval, coeficienții de corelare s-au situat în domeniul 0,999 -0,9999. Explicația pentru un astfel de comportament constă în reactivitatea mai mare la reducere a polioxovanadaților cu număr mai mic de unități sau formei monomere. Atât hidroliza, cât și reducerea generează fragmente mai mici și mai reactive. S-a arătat ca ionul VO₂⁺ reacționează foarte rapid. Prin urmare, concentrația lui este mică și astfel nu contribuie semnificativ la absorbanța soluției. Deoarece procesele de hidroliză și reducere au loc simultan, urmând fiecare cinetici de ordinul întâi, se poate face diferența între constanta de viteză aparentă de ordinul întâi pentru procesul global k_{obs} și cea de hidroliză k_{h obs}, pentru a o afla pe cea care corespunde reacției redox k_{r obs}.

$$k_{r\,obs} = k_{obs} - k_{h\,obs} \tag{3.3.5}$$

Tabelul combinat III.3.1 și III.3.2 din teză conține rezultatele obținute.

10 ² [HClO ₄]	10 ² [RSH]	$10^3 k_{obs}$	$10^3 k_{h obs}$	$10^3 k_{r obs}$
Μ	Μ	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)
1,00	-	-	0,475	-
1,59	-	-	0,854	-
2,51	-	-	1,42	-
3,16	-	-	1,80	-
5,01	-	-	3,06	-
7,94	-	-	5,04	-
10,00	-	-	6,63	-
1,59	2,22	12,23		11,38
2,51	2,22	8,55		7,13
3,16	2,22	7,96		6,16
5,01	2,22	6,50		3,44
7,94	2,22	7,70		2,66
10,00	2,22	9,17		2,54
3,16	0,556	2,80		0,997
3,16	1,11	4,43		2,63
3,16	3,33	12,23		10,42
3,16	4,44	14,83		13,02
3,16	5,56	18,28		16,47

Tabel III.3.1 și III.3.2 Constante de viteză pentru procesul global (hidroliza și procesul redox) la câteva excese de acid tiolactic, diferite acidități și forță ionică $\mu = 0.5$ M. T = 293 K, $[HV_{10}O_{28}^{5-}] = 2.22 \cdot 10^{-5}$ M⁻¹ (2.22 $\cdot 10^{-4}$ M⁻¹în $V(V)_{total}$). Valorile medii s-au obtinut din 3-4 determinări cinetice singulare.

După cum rezultă din datele prezentate, hidroliza depinde liniar de aciditate. Așa s-a găsit mai înainte și de către Clare¹⁹⁵ la acidități mai mari, realizate cu acid azotic. Rezultatele din prezenta lucrare extind domeniul spre acidități mai mici, cu HClO₄.

Referitor la procesul redox, s-a găsit o dependență de ordinul întâi cu acidul tiolactic, cum se poate observa din reprezentarea liniară din figura III.3.5, iar dependența de aciditate este mai complexă, cum apare din figura III.3.7.



Figura III.3.5. Dependența constantei observate pentru reacția redox de concentrația de tiocompus la 293K, pH=1,5, forța ionică=0,5, [H⁺]=0,0316 M



Figura III.3.7. Dependența neliniară a constantelor k_{r obs} de concentrația ionilor H

Ecuația dreptei la aciditate constantă este:

$$k_{obs} = -(0,0007 \pm 0,0003) + (0,312 \pm 0,009)[RSH]$$
3.3.6

confirmând ordinul întâi cu RSH.

Figura III.3.7 indică un ordin negativ (-1) față de concentrația ionilor de hidrogen. Dacă se formează vreun complex vanadiu - acid tiolactic prin intermediul unei legături V – S, așa cum a aratat McAuley²¹⁶, atunci funcția tiol trebuie să fie disociată acid, ceea ce este în accord cu ordinul unitar negativ. O reprezentare a k_{obs} funcție de $[H^+]^{-1}$ a furnizat un mers liniar.

Sunt necesare experiențe suplimentare pentru a sugera un mecanism de reacție argumentat. Este evident că se produc procese consecutive monoelectronice . Amestecul de reacție își schimbă culoarea la un albastru palid, caracteristic speciei V(IV) care a fost identificat prin spectroscopie RES.

S-au făcut măsurători și pentru determinarea energiei de activare, la temperaturile 293, 303 și 313 K, studiind în paralel și hidroliza. Energiile de activare experimentale au fost $E_{a h} = 61 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ și respectiv $E_{a redox} = 41 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pentru cele două reacții. Chiar dacă măsurătorile au fost puține, valoarea obținută pentru hidroliză este concordantă cu cea determinată de Clare în acid azotic (75 kJ·mol⁻¹).

Oxidarea cu VO_2^+

S-a monitorizat prin înregistrări oscilografice dispariția VO_2^+ , la câteva concentrații de VO_2^+ , RSH și H⁺, ultimul ales astfel încât specia dominantă să fie ionul vanadil. Reacția se desavârșește în intervalul a 1- 1.5 sec.

S-au determinat ordinele de reacție combinând metoda izolării cu cea a vitezelor inițiale. Astfel, variind concentrația unui reactant și menținând pe ceilalți la valoare constantă a concentrației și la forța ionică 0.1 M, s-au obținut valorile vitezelor inițiale. Din reprezentări dublu logaritmice lg(dA/dt) = f(lg C) s-au dedus ordinele de reacție, ca pante ale acestora. Ele au fost 1,11 pentru RSH, 1,51 pentru VO₂⁺ și –1,14 pentru H⁺. Prin urmare se poate considera ordinul întâi cu RSH în domeniul de concentrație (2,5·10⁻³ – 2,25·10⁻² M) și la concentrație constantă de VO₂⁺ (2,5·10⁻³ M), și respectiv – 1 față de H⁺, într-un domeniu nu foarte larg, impus pe de o parte de construcția aparatului care nu permite acidități mai mari și pe de alta de hidroliza incompletă a structurilor polimere de V(V) la acidități mai mici. Pentru domeniul de concentrație a VO₂⁺ 5·10⁻⁴ M ÷ 3,5·10⁻³ M și restul condițiilor constante, metoda conduce la un ordin 1,5 cu vanadiul(V), sugerând formarea a două tipuri de intermediari: 1:1 și 2:1 V:RSH.

Modificarea forței ionice în domeniul $0,1 \div 1$ M a arătat că aceasta nu influențează viteza procesului.

Investigații RES asupra sistemului VO_2^+ – acid tiolactic.

Primele măsurători RES s-au făcut în condiții de curgere în încercarea de a evidenția prezența speciei paramagnetice V(IV) cu concentrațiile inițiale VO_2^+ (2.5x10⁻³ M) și acid tiolactic 7,5x10⁻³ M, la H⁺ 0,0316 M și forța ionică 0,1 M. S-a constatat prezența V(IV) în concentrații moderate la un stagiu al reacției. Aceasta este concordant cu unele rezultate din literatură^{214,215}. Figura III.3.12 prezintă intensitatea semnalului RES al V(IV) la câteva valori ale timpului după amestecare. Se observă că și V(IV) se consumă în timp, însă lent.



Figura III.3.12. Semnalul RES a vanadiului(IV) și evoluția sa în timp.

Ideea de a compara rezultatul cu oxidarea prin Cr(VI), ne-a îndemnat la găsirea unor radicali organici. Nu s-au observat astfel de specii datorită fie limitărilor experimentale, fie formării lor în concentrații staționare foarte mici. Cu un sistem experimental similar, dar aplicând curgerea oprită, s-au obținut curbe cinetice reproductibile pentru dispariția V(IV), care urmează a fi interpretate.

Concluzii.

Cu toate că sunt necesare date suplimentare pentru a argumenta un mecanism de reacție, apar câteva observații evidente cum ar fi ordinele de reacție, apariția transferului de electron cu polioxovanadatul mai înainte de separarea unei unități monomere, implicarea V(IV) care nu reacționează foarte rapid, cum s-a considerat în trecut, și lipsa efectului forței ionice. Toate acestea sugerează prezența unor procese paralele și successive, formarea de complex 1 : 1 conținând legătură S-V, împreună cu un complex 1 : 2 RSH : V(V), în care substratul joacă rol de punte și de asemenea, apariția V(IV) într-un process monoelectronic, ceea ce reclamă formarea unui radical liber tiil . Pe baza acestor rezultate se poate avansa o secvență probabilă de reacții pentru oxidarea cu VO_2^+ .

$$VO_2^+ + RSH \implies VO_2 - SR + H^+$$
 K_1 3.3.7

$$VO_2 - SR \longrightarrow V(IV) + RS'$$
 k_1 3.3.8

$$2 \operatorname{VO}_2^+ + \operatorname{RSH} \longrightarrow \operatorname{VO}_2 - \operatorname{SR}^2 \operatorname{COO} - \operatorname{VO}_2 + 2 \operatorname{H}^+ \qquad \text{K}_2 \qquad 3.3.9$$

$$VO_2 - SR'COO - VO_2 \longrightarrow V(IV) + RS'$$
 k₂ 3.3.10

$$V(IV) + RSH \longrightarrow V(III) + RS' + H^+ \qquad k_3 \qquad 3.3.11$$

$$2 \text{ RS}^{\bullet} \longrightarrow \text{RSSR}$$
 3.3.12

Cercetări ulterioare vor putea stabili rolul V(IV) în reacție. Mecanismul reacției cu $HV_{10}O_{28}^{5-}$ ar trebui să fie oarecum similar, prin formarea unui aduct ce reacționează cu formare de V(IV), radical liber și un polioxovanadat cu o unitate mai mică. În acest caz, volumul mare al clusterului nu permite formarea complexului 1:2.

III.4. OXIDAREA ACIDULUI 2-MERCAPTOPROPIONIC (TIOLACTIC) CU HEXACIANOFERAT (III).

Hexacianoferatul (III) este bine cunoscut ca un oxidant selectiv mono-electronic de sferă exterioară. Etapa cheie în oxidare este este un transfer de electron prin mecanism de sferă exterioară, adică prin formarea unui compus "pereche ionică" substrat-oxidant. Câteva spectre electronice obținute cu amestecuri de Fe(III) și Fe(II) în diferite rapoarte molare, comparate cu

spectrele obținute la diferite momente de timp în prezența acidului tiolactic, argumentează implicarea unui astfel de complex de sferă exterioară în procesul studiat.

Observații preliminare

Stoechiometria reacției.

Oxidarea acidului tiolactic (RSH) cu hexacianoferat (III) s-a dovedit că se desfășoară în raportul stoechiometric $1[Fe(CN)_6]^{3-}$: 1 RSH, găsit prin titrare spectrofotometrică (figura III.4.1).



Figura III.4.1. Absorbanța remanentă a $[Fe(CN)_6]^{3-}$ la terminarea reacției cu acidul tiolactic.

Aceasta indică oxidarea tiolului la disulfură:

$$2HFe(CN)_6^{3} + 2CH_3CH(SH)COOH \rightarrow 2HFe(CN)_6^{3} + (HOOCCH(CH_3)S)_2 + 2H^+ \qquad 3.4.1$$

Cinetica procesului.

Măsurătorile cinetice s-au făcut prin utilizarea condițiilor pentru ordin aparent întâi (concentrații în exces ale substratului și acidității) și forța ionică $\mu = 0,5$ M. Astfel s-a obținut mers liniar în reprezentările semilogaritmice, cu excepția porțiunii inițiale. Pe porțiunea cu mers liniar s-au obținut coeficienți R² între 0,9980 și 0,9999, ceea ce validează ordinul întâi cu specia care absoarbe lumina (hexacianoferatul(III) și intermediarul complex de sferă exterioară).

Interesul s-a orientat spre influența adusă de acidul tiolactic și de ionii de hidrogen asupra constantelor de ordin aparent întâi pentru procesul redox. Constantele de viteză experimentale s-au obținut din panta reprezentărilor $\ln(A-A_{\infty}) = f(t)$, și sunt colectate în tabelul III.4.1 (în paranteză este specificat numărul de repetări pentru fiecare set de condiții, din care sa calculat media). S-au făcut serii de măsurători la trei acidități constante, când s-a modificat concentrația acidului tiolactic, și la trei concentrații de RSH constante, cu modificarea acidității. În ambele cazuri s-a constatat o comportare complexă.

102	[<i>H</i> ⁺] (M)			10 ²	[<i>RSH</i>] (M)		
	0,32	0,10	0,032	$[\boldsymbol{H}^{+}]$	0,011	0,017	0,022
(M)	$10^3 k_{obs}$ (s ⁻¹)	$10^3 k_{obs}$ (s ⁻¹)	$\frac{10^3 k_{obs}}{(s^{-1})}$	(M)	$10^3 k_{obs}$ (s ⁻¹)	$\frac{10^3 k_{obs}}{(s^{-1})}$	$10^3 k_{obs}$ (s ⁻¹)
0,44		0,36 (6)	2,96 (3)	15,85	0,94 (6)	2,14 (3)	2,87 (3)
1,11		2,29 (11)	18,80 (11)	12,59	1,45 (5)	2,93 (3)	4,48 (3)
1,67		4,42 (9)	36,02 (6)	10,00	2,29 (11)	4,42 (9)	7,41 (14)
2,22		7,41 (14)	61,46 (7)	7,94	3,66 (7)	6,91 (3)	10,29 (6)
2,78	1,69 (4)	11,68 (7)	96,95 (6)	6,31	5,10 (10)	10,27 (3)	15,16 (6)
3,33	2,49 (5)	16,81 (13)	124,96 (5)	5,01	8,08 (8)	14,92 (4)	22,00 (4)
3,89	3,40 (4)	22,59 (8)	156,36 (7)	3,98	13,81 (8)	22,14 (3)	37,36 (5)
4,44	4,38 (5)	28,44 (9)	194,23 (6)	3,16	18,80 (11)	36,02 (6)	61,46 (7)
5,00	5,38 (5)	35,90 (3)	206,86 (5)	2,51	30,23 (6)	51,89 (4)	84,31 (5)
5,56	6,54 (7)	48,44 (5)	286,91 (8)	2,00	42,42 (7)	78,24 (3)	120,66 (3)
				1,58	63,36 (9)	114,04 (3)	170,84 (7)

Tabelul III.4.1. Constante de ordin întâi la 293±0.1 K, μ =0.5 M și $[[Fe(CN)_6]^{3-}] = 2.22 \times 10^{-4}$ M, în funcție de acidul 2-mercapto-propionic la 3 excese de $HClO_4$ și în funcție de $[H^+]$ la 3 excese de tiol.

La modificarea concentrației de acid tiolactic reprezentările log – log plots au fost liniare cu pante similare dar ușor mai mici decât 2 (1,893, 1,95 și 1,74 pentru concentrații de acid mineral de respectiv 0,5 M, 1.0 M and 1,5 M). Reprezentările de ordinul al doilea fie au prezentat încurbări clare, fie au condus aparent la drepte, dar cu ordonate la origine negative. Astfel, s-a considerat ordinul de reacție fracționar între unu și doi. Acest comportament poate fi descris de o ecuație de viteză de forma *unu-plus* . Reprezentările liniare de tipul *unu-plus* nu mai prezintă încurbare, iar coeficienții de corelare s-au îmbunătățit. Ecuațiile corespunzătoare sunt:

$$k_{obsd} = \frac{k_a [RSH]^2}{1 + k_b [RSH]} \qquad 3.4.4 \qquad \frac{[RSH]}{k_{obsd}} = \frac{1}{k_a} \frac{1}{[RSH]} + \frac{k_b}{k_a} \qquad 3.4.5$$

în care k_a și k_b sunt combinații ale constantelor de viteză pentru etapele elementare implicate în mecanism. Figura III.4.5 prezintă mersul liniar descris de ecuația 3.4.5.



Figure III.4.5 Forma liniară a ecuației de viteză de forma unu-plus la trei acidități

La modificarea concentrației de acid mineral cu menținerea constantă a celei a substratului tiolic, graficele log –log au condus la ordine fracționare și negative între -1 și -2 (-1,87, -1,74 și -1,82, la [RSH] de 0,011 M, 0,017 M și 0,022 M). Comportamentul susține interpretarea printr-o lege de viteză de forma *unu-plus*. Forma liniară este:

$$\frac{1}{k_{obs}[H^+]} = \frac{1}{k_a}[H^+] + \frac{k_b}{k_a}$$
3.4.6

Figura III.4.7 prezintă un bun mers liniar al ecuației .



Figure III.4.7. Efectul acidității asupra constantelor aparente de ordinul întâi (ec.3.4.6)

Influența temperaturii a fost urmărită în domeniul 283 - 313 K la $[H^+] = 0,1$ M, $[RSH] = 2,22x10^{-2}$ M și forța ionică constantă de 0,5 M. Rezultatul a fost o reprezentare liniară Arrhenius, din panta căreia s-a calculat energia experimentală de activare de 10,6±0,5 kJ/mol Aceasta este o valoare mică, ceea ce indică prezența unui preechilibru exoterm.

Prezența radicalilor liberi. Apariția radicalilor liberi în procesul redox s-a demonstrat prin inițierea polimerizării metacrilatului de metil cu acest sistem reactant. La sfarșit, s-a putut izola polimer.

Mecanismul de reacție.

Rezultatele experimentale cuprinzând ordinele de reacție, forma legii de viteză, evidențierea pe cale spectrofotometrică a prezenței unei specii intermediare și dovada existenței radicalilor liberi au condus la a avansa următoarea schemă de reacție:

$$RSH \Longrightarrow RS^- + H^+ \qquad \qquad K_1 \qquad \qquad 3.4.8$$

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + RSH \iff ([Fe(CN)_6] \cdot SR)^{4-} + H^+ \qquad K_2 \qquad 3.4.9$$

$$\left(\left[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}\right] \cdot \operatorname{SR}\right)^{4-} + \operatorname{RS}^{-} \longrightarrow \left[\operatorname{Fe}(\operatorname{CN})_{6}\right]^{4-} + \operatorname{RS}^{-} \operatorname{SR}^{-} \qquad \text{k, e.d.v.} \qquad 3.4.10$$

$$RS : SR^{-} + [Fe(CN)_{6}]^{3-} \longrightarrow RS : SR + [Fe(CN)_{6}]^{4-} \qquad 3.4.11$$

Specia reactivă este complexul de sferă exterioară care suferă transferul de electron asistat de o nouă moleculă deprotonată a acidului tiolactic, pentru a forma un ion radical disulfură, care reacționează mai departe cu hexacianoferatul pe măsură ce se formează, oxidându-se la disulfură.

Legea de viteză dedusă din acest mecanism, când se urmărește $[Fe(III)]_t$ prin modificarea intensității culorii la 420 nm, este de forma *unu-plus* și explică dependența atât de concentrația tiolacidului cât și a acidului mineral.

$$\frac{d[Fe(III)]_{t}}{dt} = \frac{kK_{1}K_{2}[RSH]^{2}/[H^{+}]}{[H^{+}]\{1 + K_{2}[RSH]/[H^{+}]\}}[HFe(CN)_{6}^{2^{-}}]$$
3.4.16

Forma liniară a constantei observate de ordinul întâi din această ecuație (factorul în [H⁺] și [RSH] din membrul drept) este:

$$\frac{[RSH]}{k_{obs}[H^+]} = \frac{1}{kK_1K_2} \frac{[H^+]}{[RSH]} + \frac{1}{kK_1}$$
3.4.17

S-a obținut o astfel de dreaptă cu toate datele colectate, (figura III.4.10) atât la modificarea acidității, cât și a concentrației substratului: $Y = (4.9\pm0.4) + (4.95\pm0.079)X$. Coeficientul de corelare este acceptabil ($R^2 = 0.9707$)



Figura III.4.10. Mersul liniar descris de ec.3.4.17, dedusă pe baza mecanismului.

Din parametrii regresiei liniare a fost posibil să se calculeze valorile $K_2 = 0.99 \pm 0.09$ și $kK_1 = 0.2 \pm 0.02$ s⁻¹, probând astfel valabilitatea mecanismului sugerat.

Concluzii.

Datele experimentale respectă o lege de viteză de forma *unu-plus* cu exponenți întregi. Apare implicarea unui complex intermediar de sferă exterioară format într-un preechilibru. Procesul de transfer electronic este etapa determinantă de viteză. Prezența ionilor de hidrogen inhibă oxidarea cu fericianură. S-au calculat coeficienții de viteză fenomenologici precum și parametrii unor etape elementare. Datele se potrivesc cu expresia de viteză dedusă din mecanismul propus, argumentând justețea acestei alegeri.

III.5. OXIDAREA GLUTATIONULUI CU CROM(VI) ÎN MEDIU DE ACID PERCLORIC

Reacția de oxidare a glutationului s-a studiat în condiții similare celor folosite la studiul reacției dintre acidul tiolactic cu cromat. S-a utilizat spectrofotometria convențională, deoarece reacția decurge relativ lent.

Observații preliminare.

Odată cu amestecarea reactanților culoarea se modifică spre roșu-castaniu, culoare care pălește încet spre incolor în câteva ore, însemnând că are loc formarea unui intermediar de viață lungă. Figura III.5.1 prezintă comparativ spectrul $HCrO_4^-$ și al unui amestec de reacție la diferite momente de timp, probând formarea de intermediar.



Figura III.5.1. Spectrele amestecului în timp comparat cu cel al HCrO₄⁻ (4,7·10⁻⁴ M), T=293 K, $[Cr(VI)]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $[GSH]_0 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ M, $[H^+] = 3,67 \cdot 10^{-2}$ M și $\mu \approx 0,037$ M.

Aici abrevierea glutationului este GSH. Poziția de maxim a benzii de absorbție este la 435 nm. Deplasarea batocromă în comparație cu acidul cromic probează formarea unei legături S–Cr în complexul 1 : 1 , în acord cu date din literatură ^{176,177,179,183} precum și cu cele prezentate în capitolele anterioare. Formarea complexului este foarte rapidă și nu poate fi urmărită cu metode clasice. De aceea pentru această fază a reacției s-a folosit curgerea oprită.

CINETICA PROCESULUI

Cinetica formării intermediarului.

Dacă reacția se urmărește chiar la început (conversie cel mult 2% ³⁰⁰), viteza exprimată prin modificarea absorbanței la 435 nm depinde de valorile concentrațiilor inițiale:

$$r_{435nm} = \frac{dA_{435}}{dt} = \alpha [GSH]_0^a [H^+]_0^b [Cr(VI)]_0^c$$
 3.5.1

în care α conține constanta de viteză și absorbanța molară iar exponenții reprezintă ordinele parțiale de reacție. Facând experiențe cinetice prin modificarea concentrației câte unei specii la concentrații constante ale celorlalte se pot obține vitezele inițiale, ca dependente de concentrația modificată. Reprezentările dublu logaritmice vor conduce la ordinele parțiale de reacție. Figurile de mai jos prezintă aceste forme liniare.





Figura III.5.3 Determinarea ordinului în raport cu Cr(VI)). ([GSH]₀ = 0,004 M; [H⁺]=0,0257 [Cr(VI)]₀=0,0002 \div 0,0012 M)

Figura III.5.4. Determinarea ordinului în raport cu GSH ($[Cr(VI)]_0=0,0004 \text{ M}; ([H^+]=0,0257 \text{ M}; [GSH]=0,0012 \div 0,02 \text{ M})$





Figura III.5.5. Ordin de reacție în raport cu $[H^+]$ ([GSH]₀ = 0,004 M; [Cr(VI)]₀=0,0004; $[H^+]$ =0,0257 \div 0,1 M)

Figura III.5.6. Dependența globală a vitezet ([GSH]= $0,004 \text{ M}; [Cr(VI)]_0=0,0004 \text{ M}; [H^+]=<math>0,01 \div 0,1 \text{ M}$)

Luând în considerare drumul optic de 0,336 cm al celulei de măsură din instalația de curgere oprită, s-a putut calcula absorbanța molară a Cr(VI) din panta unei reprezentări $A_0 = f([Cr(VI)]_0)$. S-a obținut $\varepsilon = 227 \pm 4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, în perfectă concordanță cu datele din literatură pentru specia HCrO₄⁻.

Cinetica descompunerii intermediarului.

Urmărind evoluția absorbanței la 435 nm, s-au găsit curbe de felul celei din figura III.5.7, cu aspect bifazic, prima fază fiind mult mai rapidă decât cea de descompunere a complexului.



Figura III.5.7. Evoluția absorbanței, o curbă de formă bifazică la 435 nm. T = 293 K, [Cr(VI)]= $1.33 \cdot 10^{-4}$ M, [GSH]= $1.33 \cdot 10^{-2}$ M, [H⁺]= $2.97 \cdot 10^{-2}$ M și µ=0.5 M.

A doua parte a curbei prezintă o dependență aparent exponențială. Într-adevăr, ecuația logaritmică familiară generează drepte foarte bune, a căror pantă este k_{2obs} , demonstrând ordinul întâi cu intermediarul GSCrO₃⁻. La modificarea pe rând a concentrației în exces de glutation sau de acid mineral, s-au găsit de asemenea dependențe complexe. S-a determinat un ordin fracționar între zero și unu (mai aproape de unu) față de glutation. Interpretarea constă fie în prezența a două căi de reacție, una de ordin zero și alta de ordin întâi, fie printr-o dependență de forma *unu-plus*. Această situație este similară sistemului acid tiolactic – cromat.

Similitudinea se menține și la influența acidității. Reprezentările dublu logaritmice arată un ordin subunitar crescător odată cu creșterea acidității, însemnând că la creșterea concentrației ionilor de hidrogen crește contribuția căii ce implică H⁺. Prin urmare, se impune să admitem două căi concurente, cu sau fără implicarea protonului.

S-a determinat de asemenea o *energie de activare* Arrhenius de $E_a = 40 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pentru procesul redox , măsurând k_{2obs} la 6 valori de temperatură în domeniul 293 - 323 K.

Implicarea speciilor paramagnetice.

Au fost efectuate măsurători RES în regim static la temperaturi de 277 K și 293 K. Rezultatele au arătat prezența câtorva complecși Cr(V)-glutation, formați în procesul global. Speciile complexe au o viață dependentă de aciditate. Semnalele RES sunt prezentate în figura III.5.11.



și evoluția în timp a semnalelor lor RES (b-d)

Acești intermediari persistă în soluție la 293 K, fie datorită stabilizării prin complexare cu excesul de glutation, fie prin atingerea unor stări staționare în concentrație semnificativă. Evidențierea unor radicali organici nu a dat rezultate, probabil din cauza marii lor reactivități și în consecință atingerii unei concentrații staționare foarte joase.

Concluzii.

Având în vedere similitudinile cu sistemul acid tiolactic - Cr(VI) în privința dependenței constantei de viteză observate de concentrația de substrat și aciditate, precum și implicării unor specii Cr(V), s-a considerat că există argumente suficiente pentru a considera o secvență de etape elementare și o lege de viteză de același tip.

III.6. OXIDAREA BENZILMERCAPTANULUI (α-TOLUENTIOLULUI) CU CROM(VI) ÎN ACID ACETIC GLACIAL³⁰⁴

Acest sistem implică un compus tiolic ce conține un inel aromatic. Acest rest hidrocarbonat cu volum molar mare, precum și faptul că în acid acetic glacial oxidantul este ionul acetocromat¹⁰⁹ (CH₃COOCrO₃⁻), aduce prezența unor efecte electronice și sterice importante. Din acest punct de vedere, studiul acestei reacții devine interesant.

Observații preliminare.

Stoechiometria procesului este 3 α -toluen tiol : 1 Cr(VI), după cum s-a confirmat prin titrare spectrofotometrică la 350 nm. La amestecarea soluțiilor de tiol și acid acetocromic, ambele în acid acetic glacial, culoarea soluției se schimbă brusc la verde-gri, odată cu amestecarea. Culoarea scade în intensitate cu timpul, relativ rapid.

Spectrul electronic al amestecului s-a ridicat punct cu punct, citind absorbanțele la lungimi de undă diferite ale unor amestecuri identice, la 10 s după amestecare, cu un spectrocolorimetru Zeiss Spekol. Figura III.6.1. prezintă acest spectru în comparație cu cel al acidului aceto-cromic.



Figura III.6.1. Spectrul calitativ al intermediarului la 10 s după amestecare. $([Cr(VI)]_0 = 5x10^{-4} \text{ M si}[C_6H_5CH_2SH]_0 = 1.79x10^{-2} \text{ M})$, comparativ cu cel al acidului acetocromic

Legarea atomului central de un ligand cu sulf în locul celui cu oxigen face ca banda de transfer de sarcină să se deplaseze de la 348 la 680 nm în complex ^{76,177,179,183}

$$C_6H_5CH_2SH + HOCrO_2OAc \implies C_6H_5CH_2SCrO_2OAc + H_2O$$
 3.6.2

Considerând formarea și descompunerea intermediarului, s-au înregistrat câteva spectre complete la fiecare 4,5 secunde cu un spectrofotometru cu arie de diode, cum se prezintă în figura III.6.2.



Figura III.6.2. Spectre de absorbție succesive ale amestecului cu 5·10⁻⁴ M Cr(VI) și 2,49·10⁻² M C₆H₅CH₂SH în acid acetic (drumul optic al cuvei de 1 cm)

Inclusiv primul dintre spectre este diferit de cel al speciei acid acetocromic, confirmând maximul de la 680 nm și formarea intermediarului. Dispariția acestuia este relativ rapidă, în decursul a două minute în condițiile de lucru.

Cinetica procesului.

Toate măsurătorile au utilizat condiții de ordin pseudo-întâi. Atât scăderea de absorbanță la 350 nm, cât și cea de la 680 nm arată un profil exponențial, cu excepția primelor puncte, când formarea intermediarului prevalează. Prin urmare, forma liniară

$$\ln(A - A_{\infty}) = \ln(A_0 - A_{\infty}) - k_{2abs} \cdot t$$
3.6.3

cu semnificațiile cunoscute ale termenilor, a condus la drepte cu panta $k_{2 obs}$ pentru procesul redox. S-au obținut coeficienți de corelare buni.

Tabelul III.6.1 conține valorile medii ale 4-5 măsurători individuale, obținute la 680 nm.

Tabel III.6.1. Constante de viteză medii la descompunerea tioesterului cromic (la 680 nm).

$10^2 \cdot [C_6H_5CH_2SH]$ (M)	$10^2 \cdot k_{2obs}$ (s ⁻¹)	\mathbf{R}^2
1,12	$2,\!89\pm0,\!03$	0,9988
0,56	$2,75\pm0,05$	0,9910
0,28	$2,96 \pm 0,40$	0,9823
0,224	$3,04 \pm 0,40$	0,9831

Valori similare s-au obținut prin urmărirea reacției la 350 nm, unde descreșterea absorbanței se datorează atât Cr(VI) cât și tioesterul intermediar. Aici, ca și la celelalte sisteme abordate în teză, se urmărește formarea rapidă a speciei de condensare, urmată de transferul de electron. În mare exces de substrat, procesul global este, deci, o secvență de trepte $R \xrightarrow{k_{1obs}} I \xrightarrow{k_{2obs}} P$ în care $k_{1obs} = k_1 [C_6H_5CH_2SH] + k_1$ iar notațiile sunt: R = acidul acetocromic, I = tioesterul și P = produsul oxidării. Sistemul a fost tratat clasic, similar sistemului acid tiolactic - Cr(VI) din secțiunea III.2.4. Prin urmare, evoluția absorbanței este descrisă de modelul A- $A_{\infty} = \gamma_1 e^{-k_{1obs}} + \gamma_2 e^{-k_{2obs}}$. Forma sa liniară la timpi lungi este ln($A - A_{\infty}$) = $\ln\gamma_2 - k_{2obs}t$, iar pantele dau constanta de ordin întâi pentru procesul redox. Pentru partea de formare a intermediarului s-a trecut la ecuația cu forma liniară 3.6.8 ce conduce la constanta observată k_{1obs} .

$$\ln(A - A_{\infty} - \gamma_2 e^{(-k_{20bs})}) = \ln \gamma_1 - k_{10bs} \cdot t$$
 3.6.8

Figura III.6.5 prezintă cele două reprezentări liniare, cu date de sfârșit și de început de reacție, iar pantele dreptelor sunt trecute în tabelul III.6.2.



Figura III.6.5. Dependențele liniare pentru procesul redox și formarea intermediarului; $[Cr(VI)] = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ și $[C_6H_5CH_2SH] = 1,12 \times 10^{-2} \text{ M}$, la 360 nm și 288 K (punctele exemplifică distribuția valorilor absorbanței, regresia liniară s-a obținut din media valorilor de timp la absorbanța dată pentru 4-5 replici ale curbei cinetice)

$10^{2} [C_{6}H_{5}CH_{2}SH]$ (M)	$k_{1obs} \ (s^{-1})$	\mathbf{R}^2	$10^2 k_{2obs} (s^{-1})$	\mathbf{R}^2
1,39	$0,17 \pm 0,02$	0,9773	$2,\!95\pm0,\!04$	0,9992
1,12	$0,16 \pm 0,01$	0,9880	$3,16 \pm 0,07$	0,9984
0,84	$0,154 \pm 0,003$	0,9986	$2,\!94\pm0,\!07$	0,9988

Tabel III.6.2 Constante de viteză pentru cele 2 procese succesive la 288 K și $[Cr(VI)] = 5,0 \times 10^{-4} M$

După cum rezultă din tabelele III.6.1 și III.6.2, constanta de viteză k_{2obs} nu depinde de concentrația substratului; procesul redox urmează o cinetică de ordinul zero în raport cu α -toluentiolul. Pe de altă parte, se respectă condiția matematică $k_{1obs} \ge 5 k_{2obs}$, ce permite calculul celor două constante în modul arătat.

Totodată, apare o tendință de creștere a lui k_{1obs} odată cu creșterea concentrației de tiol, așa cum se aștepta. Deși sunt necesare mai multe date, o reprezentare k_{1obs} față de tiol prezintă o dependență liniară, cu ordonata la origine diferită de zero. Din parametrii regresiei liniare $k_{1obs} = k_1 [C_6H_5CH_2SH] + k_{-1}$, se pot estima valorile $k_1 \approx 2,7\pm 1,3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ și $k_{-1} \approx 0,13\pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ la 288K precum și constanta de echilibru aparentă ca 20,7 ± 12,8 M⁻¹.

Efectul temperaturii asupra lui k_{2obs} a fost cercetat în intervalul 288÷300 K, când procesul s-a urmărit la 680 nm. Constantele de ordinul intâi s-au obținut din drepte cu coeficienți de corelare foarte buni (R² între 0,9984 și 0,9986). Reprezentarea Arrhenius și cea Eyring au condus la drepte din care s-au determinat parametrii de activare: E_a = 50,9±1,3 kJ.mol⁻¹, ΔH^{\neq} = 48,4± 1,3 kJ.mol⁻¹ și ΔS^{\neq} = -106 ±5 J.mol⁻¹K⁻¹. Entropia de activare mare și negativă este în concordanță cu formarea compusului de condensare.

Constanta de echilibru la formarea tioesterului.

S-au utilizat două metode pentru calculul constantei de echilibru.

$$K' = \frac{K}{[H_2O]} = \frac{[C_6H_5CH_2SCrO_2OAc]}{[HOCrO_2OAc][C_6H_5CH_2SH]} = \frac{x}{(a-x)(b-x)}$$
3.6.9

Înregistrarea curbelor absorbanță - timp la 680 nm, a permis extrapolarea (forma liniară) la timp zero, găsind absorbanțele inițiale. Se admite prin aceasta că formarea este mult mai rapidă decât descompunerea. S-a utilizat un procedeu iterativ pentru a calcula K'. S-a considerat că la cea mai mare concentrație de α -toluentiol întreaga cantitate de Cr(VI) se găsește sub formă de complex. Astfel, s-a obținut o valoare aproximativă pentru absorbanța molară a acestuia. Cu aceasta s-au calculat concentrațiile de complex la celelalte concentrații de tiol și s-a estimat K'. Din această valoare s-a ajuns la concentrația actuală de complex la concentrația cea mai mare

de tiol și s-a obținut un nou ε . Cu acesta s-au calculat concentrațiile corectate de tioester la celelalte măsurători și din nou valorile K'. Procedura s-a repetat până la convergența valorilor K' și ε (8 până la 30 de iterații). Datele calculului sunt cuprinse în tabelul III.6.3.

10 ² [C ₆ H ₅ CH ₂ SH] (M)	A ₀	10 ⁵ [RSCrO ₂ OAc] (M)	K' (M ⁻¹)	ε (M ⁻¹ ·cm ⁻¹)
1,12	1,545	9,94	22,3	
0,56	0,869	5,67	22,5	3066
0,28	0,437	2,85	21,9	3058
0,224	0,329	2,09	21,9	3142
0,168	0,250	1,56	19,5	3190
		Media:	21,6 ± 3,0	3114 ± 100

Tabelul III.6.3. Absorbanțe inițiale la 680 nm, în cuve cu drumul optic de 5 cm, la T = 288 K, $[Cr(VI)] = 5.0 \times 10^{-4}$. Constante de echilibru și coeficienți de absorbtie pentru tioester.

O metodă alternativă a utilizat expresia absorbanței totale în care concentrația intermediarului s-a scris în funcție de K' și reactanți. Definind coeficientul de absorbție aparent ca $\varepsilon_{ap} = A_0 / [Cr(VI) \cdot \ell]$, cu ℓ fiind drumul optic, se obține ecuația liniară de forma

$$\frac{1}{\varepsilon_{ap}} = \frac{1}{K' \varepsilon} \cdot \frac{1}{[C_6 H_5 C H_2 S H]_0} + \frac{1}{\varepsilon}$$
3.6.1

Pe baza ecuației se obține K'=19,4 \pm 2 M⁻¹.

Concluzii.

Oxidarea α -toluentiolului cu Cr(VI) debutează prin formarea unui complex 1:1 într-un proces de echilibru și continuă cu procesul redox. Din pricina congestiei sterice datorate faptului că de Cr(VI) se leagă atât gruparea acetil cât și substratul, atacul unei noi molecule de tiol nu poate avea loc. Astfel, se transferă un electron cu formarea radicalului tiil și a Cr(V) într-un proces monoelectronic, etapa lentă implicând doar complexul. Cinetica, echilibrul și alte date extracinetice sunt argumente pentru următorul mecanism:

$$C_{6}H_{5}-CH_{2}SH + HOCrO_{2}OAc \xrightarrow{k_{1}} C_{6}H_{5}-CH_{2}SCrO_{2}OAc + H_{2}O \qquad 3.6.2$$

$$C_6H_5-CH_2SCrO_2OAc \longrightarrow C_6H_5-CH_2S^{\bullet}+Cr^VOAc \qquad k_2, e.d.v.$$
 3.6.17

$$Cr^{V}OAc + C_{6}H_{5}-CH_{2}SH_{(exces)} \longrightarrow produşi$$
 3.6.19

Speciile mai reactive - Cr(V) și radicalii liberi - se consumă în măsura formării lor.

CONCLUZII GENERALE

S-au studiat din punct de vedere cinetic și mecanistic cinci sisteme de reacție, implicând trei oxidanți diferiți din clasa ionilor metalelor tranziționale (Cr(VI), V(V), și $Fe(CN)_6^{3-}$) și trei reducători organici aparținând clasei tiolilor (cu grupare funcțională –SH). Se constată un număr de trăsături comune, dar și o serie de deosebiri.

- Fără excepție, procesele invesigate sunt complexe și implică două etape distincte, decelabile cinetic.
- Prima etapă este întotdeauna formarea unui intermediar de viața relativ lungă între oxidant și substratul reducător, într-un preechilibru mai mult sau mai puțin rapid; chiar și atunci când oxidantul inert la substituție (hexacianoferatul III) impune un mecanism de sferă exterioară pentru transferul de electron.
- Acești intermediari au fost evidențiați direct prin spectrofotometrie, mai puțin în cazul vanadiului, când existența lor s-a dedus din comportamentul cinetic.
- În cazul Cr(VI) şi V(V), intermediarii sunt complecşi în care substratul reducător se leagă coordinativ de ionul oxidant prin intermediul sulfului tiolic. Pentru crom, în toate cazurile această afirmație este demonstrată de apariția unei deplasări batocrome a maximului de absorbție al noii specii fața de cel al oxidantului
- În cazul hexacianoferatului, absența punctelor izosbestice pe traseul reacției a fost cea care a indicat formarea de intermediar. În schimb, nu se constată modificări majore în spectrele electronice, arătând că nu se formează noi legături chimice. Vorbim, aşadar, despre un complex de asociere ionică.
- Toți complecşii intermediari de acest tip conțin oxidantul în starea de oxidare inițială şi sunt în general în raport 1:1 oxidant:reducător, dedus din ordinele de formare. Excepție face vanadiul(V) sub forma monomeră (VO₂⁺), care într-o cale de reacție paralelă poate forma un complex 2:1 V(V): tiol.
- Ionii de hidrogen intervin cu rol catalitic în formarea acestor complecși intermediari în toate oxidările cu crom, în condițiile folosite asistând, cel mai probabil, oxidantul. În cazul vanadiului și hexacianoferatului III, ei au rol inhibitor.
- Etapa următoare formării intermediarilor este în toate cazurile decompunerea lor prin transfer de electron. Ea este de fiecare dată de ordin întâi în raport cu intermediarul.
- Transferul de electron este în toate aceste cazuri etapa determinantă de viteză. Sunt posibile căi mono- sau bielectronice, adesea acestea fiind cinetic indistinctibile.

- În general, descompunerea complec
 şilor intermediari este asistată de prezența unei alte molecule de reducător. Excepție face doar oxidarea cu crom(VI) a bezilmercaptanului în mediu de acid acetic glacial, unde apar efecte sterice considerabile.
- Ionii de hidrogen se implică și în această etapă; ei pot fie cataliza (cazul Cr(VI)) fie inhiba (pentru V(V) și hexacianoferat (III)) transferul de electron.
- Investigațiile RES și inițierea polimerizării cu aceste sisteme redox au dovedit apariția în sistem a unor radicali liberi de viață scurtă.
- Pe baza comparațiilor făcute, se conturează convingerea că, atunci când în mecanism intervine o a două moleculă de substrat, speciile care se formează sunt ioni radicali disulfură (RSSR^{-•}), mai degrabă decât radicali tiil (RS[•]). Un argument este faptul că asistența celei de a două molecule de tiol este prezentă chiar şi cu agentul oxidant monoechivalent hexacianoferat. Alte argumente provin din calculele de orbitali moleculari privind stabilitatea acestor specii, care arată călduri de formare mai negative pentru un radical disulfură decât pentru o pereche de radicali tiil. Se poate conchide că în cazurile studiate, pentru Cr(VI) este posibilă formarea directă de Cr(V).
- Spectroscopia RES întărește concluzia de mai sus; astfel, s-a putut evidenția formarea unor specii intermediare paramagnetice de crom (V) și vanadiu (IV). Acestea sunt mai degrabă de viață lungă.
- În condițiile unui exces de reducător tiolic, produsul de oxidare este disulfura corespunzătoare. Aceasta nu exclude, însă, modificări ale căii de reacție respectiv produsului final în cazul inversării raportului dintre reactanți.
- Pe de altă parte, V(IV) nu este produsul final al reducerii V(V), cum arată tot investigațiile RES. În exces de substrat, se formează V(III).
- S-au propus pentru fiecare caz mecanisme de reacție susținute de dovezile cinetice şi extracinetice. Legile de viteză deduse pe baza mecanismelor propuse sunt în concordanță cu faptele experimentale, aducând argumente solide despre operabilitatea acestor mecanisme.
- Se dovedeşte că folosirea metodei calsice de prelucrare a datelor pentru reacții monomoleculare consecutive de ordin aparent întâi regresia liniară pe domenii de timp aplicată unor curbe cinetice cu aspect bifazic, poate conduce la rezultate satisfăcătoare şi în afara condiției restrictive k₁≥5k₂ stipulate în literatură, aşa cum a arătat paralela între calculele prin regresie liniară şi prin două variante de regresie neliniară.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- 1. M. L. Tobe, "Inorganic Reaction Mechanisms", Nelson and Sons, London, 1972, Ch. 9.
- 2. R. G. Wilkins, "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", Allyn and Bacon Inc., Boston, 1974, Cap. 5, p. 252.
- 5. H. Taube, H. Meyers, R. L. Rich, "Observations on the mechanism of electron transfer in solution" J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 4118-4119.
- 8. R. A. Marcus, "Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory", Ann. Rev. Phys. Chem., 1964, 15, 155-196.
- 10. R. A. Marcus, "Tutorial on rate constants and reorganization energies" J. Electroanal. Chem., 2000, 483, 2-6.
- 13. M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, "Rate constants and activation parameters for outer-sphere electron-transfer reactions and comparisons with the predictions of Marcus theory", J. Am. Chem. Soc., 1977, 99, 5615-5623.
- M. J. Weaver, E. L. Yee, "Activation parameters for homogeneous outer-sphere electron-transfer reactions. Comparisons between self-exchange and cross reactions using Marcus' theory", *Inorg. Chem.*, 1980, 19, 1936-1945.
- 15. R. D. Cannon, "Inorganic Reaction Mechanisms", 1981, Ch. 7, p. 3.
- 16. R. Sarala, S. B. Rabin, D. M. Stanbury, "Oxidation of thiosulfate by tris(phenanthroline) osmium(3+) and related complexes", *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3999-4007.
- 18. W. R. Fawcett, Yu. I. Kharkats, "Estimation of the free energy of activation for electron transfer reactions involving dipolar reactants and products", *Electroanal. Chem.*, **1973**, *47*, 413-418.
- a) B. S. Brunschwig, S. Ehrenson, N. Sutin, "Solvent reorganization in optical and thermal electron-transfer processes" J. Phys. Chem., 1986, 90, 3657-3668; b) B. S. Brunschwig, S. Ehrenson, N. Sutin, "Solvent reorganization in optical and thermal electron-transfer processes: solvatochromism and intramolecular electron-transfer barriers in spheroidal molecules", J. Phys. Chem., 1987, 91, 4714-4719; c) B. S. Brunschwig, N. Sutin, "Energy surfaces, reorganization energies, and coupling elements in electron transfer", Coord. Chem. Rev., 1999, 187, 233-254.
- a) J. Jortner, I. Rips, M. Weaver, R. W. Fawcett, L. Blum, "Application of the mean spherical approximation to describe the entropy of solvation of spherical ions in polar solvents", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88, 3339-3344; b) I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, "Dynamics of ionic solvation", *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 3246-3252; c) I. Rips, J. Klafter, J. Jortner, "Solvation Dynamics in Polar Liquids", *J. Chem. Phys.*, 1988, 89, 4288-4299.
- 21. a) G. Grampp, W. Jaenicke, "ESR spectroscopic investigation of the homogeneous electron-transfer reactions between substituted p-phenylenediamines and quinonediimines, and the validity of Marcus' theory. I. Measurements at 293 K", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 325-334; b) G. Grampp, W. Jaenicke, "ESR spectroscopic investigation of the homogeneous electron-transfer reactions between substituted p-phenylenediamines, and the validity of Marcus' theory. II. Temperature dependence and activation parameters", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 335-340; c) G. Grampp, W. Jaenicke, "Kinetics of diabatic and adiabatic electron exchange in organic systems. Comparison of theory and experiment", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 904-927.
- G. Grampp, S. Landgraf, <u>D. Sabou</u>, D. Dvoranova, "Application of Marcus cross-relation to mixed inorganic-organic redox couples. A stopped-flow study of the oxidation of N,N,N',N'-tetramethyl-pphenylenediamine with various oxidants", J. Chem. Soc. Perkin Trans., 2002, 2, 178-180.
- 28. N. Sutin, "Electron Transfer in Chemical and Biological Systems", Chem. in Britain, 1972, 148-151.
- 29. A. G. Sykes, "Kinetics of Inorganic Reactions", Pergamon Press, Oxford, 1966, Ch.7.
- 37. H. Taube, "Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution", Academic Press, New York, 1970.
- 40. E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl Jr., "Oxidation by metal salts. V. Cobaltic acetate oxidation of alkylbenzenes", J. Am. Chem. Soc., 1969, 91(24), 6830-6837.
- 41. E. I. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Koehl Jr., "Oxidation by metal salts. III. Reaction of manganic acetate with aromatic hydrocarbons and the reactivity of the carboxymethyl radical", *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91(1)*, 138-145.
- 42. K. A. Gardner, L. L. Kuehnert, J. M. Mayer, "Hydrogen Atom Abstraction by Permanganate: Oxidations of Arylalkanes in Organic Solvents", *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 2069-2078.
- 43. L. J. Simmandi, M. Jaky, C. R. Savage, Z. A. Schelly, "Kinetics and mechanism of the permanganate ion oxidation of sulfite in alkaline solutions. The nature of short-lived intermediates", *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4220-4224.
- 44. P. George, "The oxidation of ferrous perchlorate by molecular oxygen", J. Chem. Soc., 1954, 4349-4359.
- 45. G. P. Haight, G. M. Jursich, M. T. Kelso, P. J. Merill, "Kinetics and mechanisms of oxidation of lactic acid by chromium(VI) and chromium(V)", *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2740-2746.
- 46. C. Grant, P. Hambright, "Kinetics of electrophilic substitution reactions involving metal ions in metalloporphyrins", J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 4195-4198.
- 47. M. D. Cohen, E. Fischer, "Isosbestic points", J. Chem. Soc., 1962, 3044-3052.
- 48. I Bâldea, "*Cinetică chimică și mecanisme de reacție. Baze teoretice și aplicații.*", Presa Universitară Clujeană, **2002**, Ch. 11 and references therein.

- 56. I. Bâldea, "The reaction between chromate and thiols. IV. The effect of iron(II)-Fe(III) and copper(I)-Cu(II) systems on the oxidation of thioglycolic acid", *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1989**, *34(1)*, 80-88.
- 57. P. C. Bulman Page, S. Rosenthal, "A simple and general synthesis of α-keto esters" *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27(17), 1947-1950.
- S. Sattar, K. Kustin, "Role of osmium în the reacțion of the hydrazinium cation with chlorate în acid soluțion", *Inorg. Chem.*, 1991, 30, 1668-1670.
- a) E. Erdik, D. S. Matteson, "Kinetics of osmium tetraoxide catalyzed trimethylamine N-oxide oxidations of cyclohexene and alpha-pinene to diols", J. Org. Chem., 1989, 54(11), 2742-2748; b) S. W. Kaldor, M. Hammond, "A mild, osmium tetraoxide-catalyzed method for the oxidation of sulfides to sulfones", Tetrahedron Lett., 1991, 32(38), 5043-5046.
- S. Ye, F. Han, S. Qu, Y. Wu, "Catalytic action of metal ions în liquid phase oxidation. III. Catalytic action of metal ions especially cerium ion, în the decomposition of tert-butyl hydroperoxide", *Ranilao Huaxne Xuebao*, 1982, 10(2), 230-237
- 65. M. Mitewa, P. Bontchev, "Chromium(V) coordination chemistry", Coord. Chem Rev., 1985, 61, 241-272.
- 66. S. Signorella, S. Garcia, L. Sala, "Kinetics and mechanism of the oxidation of (±)-2-hydroxy-3-methyl butanoic acid by chromium(VI) in perchloric acid medium", *Polyhedron*, **1992**, *11*, 1391-1396.
- 67. S. Ramesh, S. Mahapatro, J. Lui, J. Roček, "Three-electron oxidations. 18. Carbon-13 and deuterium isotope effects in the cooxidation of 2-hydroxy-2-methylbutyric acid and 2-propanol. Evidence for a two-step mechanism", J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 5172-5175.
- V. Srinivasan, J. Roček, "Three-electron oxidations. 13. Intramolecular cooxidation of 2,7-dihydroxyheptanoic acid. Structure of the transition state in the chromium(VI) oxidation of alcohols", J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 2789-2795.
- 69. J. F. Perez-Benito, C. Arias, "A kinetic study of the oxidation of L-ascorbic acid by chromium(VI)", *Int. J. Chem Kinet.*, **1993**, *25*, 221-227.
- L. Zhang, P. A. Lay, "EPR Spectroscopic Studies of the Reactions of Cr(VI) with l-Ascorbic Acid, l-Dehydroascorbic Acid, and 5,6-O-Isopropylidene-l-ascorbic Acid in Water.1 Implications for Chromium(VI) Genotoxicity", J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 12624-12637.
- 73. P. H. Connett, K. E. Wetterhahn, "Metabolism of the carcinogen chromate by cellular constituents", *Struct. Bonding (Berlin.)*, **1983**, *54*, 93-124.
- P. A. Lay, A. Levina, "Activation of Molecular Oxygen during the Reactions of Chromium(VI/V/IV) with Biological Reductants: Implications for Chromium-Induced Genotoxicities", J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 6704-6714.
- 75. P. H. Connett, K. E. Wetterhahn, "In vitro reaction of the carcinogen chromate with cellular thiols and carboxylic acids", J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 4282-4288.
- 76. P. H. Connett, K. E. Wetterhahn, "Reaction of chromium(VI) with thiols: pH dependence of chromium(VI) thio ester formation", J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 1842-1847.
- 77. J. F. Perez-Benito, D. Lamrhari, C. Arias, "Three Rate Constants from a Single Kinetic Experiment: Formation, Decomposition, and Reactivity of the Chromium(VI)-Glutathione Thioester Intermediate", J. Phys. Chem., 1994, 98, 12621-12629.
- 78. P. A. Lay, A. Levina, "Kinetics and Mechanism of Chromium(VI) Reduction to Chromium(III) by l-Cysteine in Neutral Aqueous Solutions", *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 7709-7717.
- 79. J. Darkwa, C. Mundoma, R. H. Simoyi, "Antioxidant chemistry. Reactivity and oxidation of DL-cysteine by some common oxidants", J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1998, 94(14), 1971-1978.
- R. C. Smith, V. D. Reed, T. R. Webb, "Reversal of copper(II)-induced methemoglobin formation by thiols", J. *Inorg. Biochem.*, 1993, 52, 173-182.
- 81. G. Capozzi, G. Modena, *The chemistry of the thiol group*, in: "*The Chemistry of Functional Groups*", S. Patai (Ed.), Wiley, New York, **1974**.
- 99. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", 2nd edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 1997.
- 100. a). H. Taube, "Mechanisms of oxidation-reduction reactions", J. Chem. Educ., 1968, 45, 452-461; b). D. J. Hewkin, R. H. Prince, "The mechanism of octahedral complex formation by labile metal ions", Coord. Chem. Rev., 1970, 5, 45-73.
- 102. a). A Levina, R. Codd, G. J. Foran, G. J. Hambley, T. W. Maschmeyer, T. Masters, P. A. Lay, "X-ray Absorption Spectroscopic Studies of Chromium(V/IV/III)-2-Ethyl-2-hydroxybutanoato(2-/1-) Complexes", *Inorg. Chem.*, 2004, 43, 1046-1055; b). J. T. Groves, W. J. Kruper Jr., R. C. Haushalter, W. M. Butler, *Inorg. Chem.*, "Synthesis, characterization, and molecular structure of oxo(porphyrinato)chromium(IV) complexes", 1982, 21, 1363-1368; c). D. J. Liston, B. O. West, "Oxochromium compounds. 2. Reaction of oxygen with chromium(II) and chromium(III) porphyrins and synthesis of a μ-oxo chromium porphyrin derivative", *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 1568-1576; d). J. W. Buchler, K. L. Lay, L. Castle, V. Ullrich, "Oxochromium(IV) porphyrins and their relationship to heme proteins", *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 842-844; e). L.-C. Yuan, T. C. Bruice, "Mechanism of "oxygen atom" transfer to (tetraphenylporphinato)chromic chloride", *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 512-513.

- 104. b). M. T. Dickman, M. T. Pope, "Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum, and tungsten", *Chem. Rev.*, **1994**, *94*, 569-584.
- 105. d). M. C. Ghosh, E. S. Gould, "Electron transfer. 114. Structure-reactivity relationships in the redox series chromium(V,IV,III) and vanadium(V,IV,III)", J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 3167-3173.
- 108. J. Y. Tong, E. L. King, "A Spectrophotometric Investigation of the Equilibria Existing in Acidic Solutions of Chromium(VI)", J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 6180-6186.
- 109. G. P. Haight jr., D. C. Richardson, N. H. Coburn, "A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium(VI) Species in Solutions of Various Acids", *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*(*12*), 1777-780.
- 110. b). U. Kläning, M. C. R. Symons, "Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Part XI. Ultraviolet spectra of monosubstituted chromate ions", *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3204-3208.
- 111. I. Bâldea, <u>D. M. Sabou</u>, "A comparative study on the oxidation of hydroxy- and mercapto- compounds by Cr(VI)", *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem*, 2001, 46(1-2), 17-33.
- 115. A. McAuley, M. A. Olatunji, "Metal-ion oxidations in solution. Part XIX. Redox pathways in the oxidation of penicillamine and glutathione by chromium(VI)", *Can. J. Chem.*, **1977**, *55*, 3335-3340.
- 140. R. P. Farrell, P. A. Lay, A. Levina, I. A. Maxwell, R. Bramley, S. Brumby, J.-Y. Ji, "An EPR Spectroscopic Study of Chromium(V) Oxalato Complexes in Aqueous Solutions. Mechanism of the Chromium(VI) Oxidation of Oxalic Acid", *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3159-3166.
- 144. S. N. Mahapatro, M. Krumpolc, J. Roček, "Three-electron oxidations. 17. The chromium(VI) and chromium(V) steps in the chromic acid cooxidation of 2-hydroxy-2-methylbutyric acid and 2-propanol", J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 3799-3806.
- 155. G. Barr-David, M. Charara, R. Codd, R. P. Farell, J. A. Irwin, P. A. Lay, R. Bramley, S. Brumby, J. Y. Ji, G. R. Hanson, "EPR characterisation of the CrV intermediates in the CrVI/V oxidations of organic substrates and of relevance to Cr-induced cancers", J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1995, 91, 1207-1216.
- 156. D. A. Dixon, T. P. Dasgupta, N. P. Sadler, "Mechanism of the oxidation of DL-penicillamine and glutathione by chromium(VI) in aqueous solution", J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1995(13), 2267-2271
- 172. J. P. McCann, A. McAuley, "Metal-ion oxidations in solution. Part XIII. The reaction of chromium(VI) with L-cysteine in perchlorate media", *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, **1975**, 783-790.
- 173. A. McAuley, M. A. Olatunji, "Metal-ion oxidations in solution. Part XVIII. Characterization, rates, and mechanism of formation of the intermediates in the oxidation of thiols by chromium(VI)", Can J. Chem., 1977, 55, 3328-3334.
- 176. I. Bâldea, "The reaction between chromate and thiols. V. The oxidation of mercaptosuccinic acid", *Studia* Univ. Babeş-Bolyai, Chem., **1994**, 39(1-2), 138-149.
- 177. I. Bâldea, "The reaction between chromate and thiols. III. The oxidation of thioglycolic acid", *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1987**, *32(2)*, 42-49.
- 179. I. Bâldea, G. Niac, "The reaction between chromate and thiols. II. The oxidation of cysteine", *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1986**, *31(2)*, 41-48.
- 180. I. Bâldea, G. Niac, "Reaction between chromate and thiosulfate. II. Kinetics of tetrathionate formation", *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*, 110-114.
- 181. J. F. Perez-Benito, C. Arias, D. Lamrhari, "The determination of kinetic data for the reactions of chromium(VI) with glutathione and other thiols", *Int. J. Chem. Kinet.*, **1994**, *26*, 587-591.
- 183. G. Niac, S. Schön, I. Bâldea, "The reaction between chromate and thiols. I. The oxidation of ethanethiol", *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem.*, **1986**, *31(2)*, 31-40.
- 184. Z. M. Hoffman, E. Hayon, "One-electron reduction of the disulfide linkage in aqueous solution. Formation, protonation, and decay kinetics of the RSSR- radical", J. Am. Chem. Soc., 1972, 94(23), 7950-7957.
- 185. M. T. Pope, B. W. Dale, "Isopolyvanadates, -niobates, and -tantalates", Quart. Rev. Chem. Soc., 1968, 22, 527-548
- 186. M. T. Pope, "*Heteropoly and Isopoly Oxometalates*", Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokio, **1983**, pp.34-38 și referințele incluse.
- 195. a) B. W. Clare, D. L. Kepert, D. W. Watts, "Kinetic study of the acid decomposition of decavanadate", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 2479-2480; b) B. W. Clare, D. L. Kepert, D. W. Watts, "Acid decomposition of decavanadate: specific salt effects", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1973, 2481-2487
- 214. E. E. Kriss, K. B. Yatsimirskii, G. T. Kurbatova, A. S. Grigor'eva, "Reduction of vanadate by ascorbic acid studied by an EPR method", *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, *20(1)*, 101-107
- 215. E. E. Kriss, G. T. Kurbatova, K. B. Yatsimirskii, "Kinetics of the reduction of polyvanadate by ascorbic acid studied by an EPR method", *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1975**, *20*, 108-111.
- 216. W. F. Pickering, A. McAuley, "Metal-ion oxidations in solution. Part III. The oxidation of 2-mercaptosuccinic acid by vanadium(V)", J. Chem. Soc. (A), **1968**, 1173-1176
- 217. A. McAuley, "The role of complexes in metal-ion oxidations in solution", *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, *5*, 245-273
- 218. A. J. Tasiopoulos, A. N. Troganis, A. Evangelou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, Y. Deligiannakis, T. A. Kabanos, "Synthetic Analogues for Oxovanadium(IV)–Glutathione Interaction: An EPR, Synthetic and Structural Study of Oxovanadium(IV) Compounds with Sulfhydryl-Containing Pseudopeptides and Dipeptides", *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5(3)*, 910-921

- 219. M. T. Armas, A. Mederos, P. Gili, S. Dominguez, R. Hernandez-Molina, P. Lorenzo, E. J. Baran, M. L. Araujo, F. Brito, "Speciation in the oxovanadium(IV)/glutathione system", *Polyhedron*, 2001, 20, 799-804
- 221. P. L. Domingo, B. García, J. M. Leal, "Acid-base behaviour of the ferricyanide ion in perchloric acid media. Spectrophotometric and kinetic study", *Can. J. Chem.*, **1990**, *68*, 228-235.
- 225. J. M. Leal, B. García, P. L. Domingo, "Outer-sphere Hexacyanoferrate(III) Oxidation of Organic Substrates", *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *173*, 79-131.
- 227. P. L. Domingo, B. García, J. M. Leal, "Acid-base behaviour of the ferrocyanide ion in perchloric acid media potentiometric and spectrophotometric study", *Can. J. Chem.*, **1987**, *65*, 583-589.
- 233. A. Messina, G. Gritzner, "Polarographic and voltammetric studies of tetrabutylammonium hexacyanoferrate(III) and tetrabutylammonium hexacyanomanganate(III) in non-aqueous ", *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *101*, 201-209.
- 234. V. Gutmann, G. Gritzner, K. Danksagmüller, "Solvent effects on the redox potential of hexacyanoferrate(III)-Hexacyanoferrate(II)", *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, *17*, 81-86.
- 298. a) <u>D.-M. Sabou</u>, I Bâldea, "Cinetica reactiei de oxidare a acidului tiolactic cu Cr(VI) in mediu acid", A XXVII-a Conferinta Nationala de Chimie, 23 25 octombrie 2002, Calimanești-Caciulata. (poster); b) <u>D.-M.</u>
 <u>Sabou</u>, I. Bâldea, "Cinetica si mecanismul oxidării acidului tiolactic cu Cr(VI) și Fe(CN)₆³⁻. Studiu comparativ.", Conferinta Nationala de Chimie, 7 9 mai 2003, Baia Mare. (oral communication); c) <u>D.-M.</u>
 <u>Sabou</u>, I. Bâldea, "A Comparative Kinetic Study on the Thiolactic Acid Oxidation by Cr(VI), V(V) and Fe(CN)₆³⁻ in Acidic Medium", 11th Physical Chemistry Conference (ROMPHYSCHEM 11), 2 5 septembrie 2003, Timișoara. (poster); d) <u>D.-M. Sabou</u>, I Bâldea, "On the Kinetics of Thiolactic Acid Oxidation by Cr(VI), V(V) and Fe(CN)₆³⁻ in Acidic Media", A XIII-a Conferinta Internationala de Chimie si Inginerie Chimica, 13 15 septembrie 2003, București. (poster)
- 299. a). R. N. Bose, S. Moghaddas, E. Gelerinter, "Long-lived chromium(IV) and chromium(V) metabolites in the chromium(VI)-glutathione reaction: NMR, ESR, HPLC, and kinetic characterization" *Inorg. Chem*, 1992, 31(11), 1987-1994; b). S. Moghaddas, E. Gelerinter, R. N. Bose, "Mechanisms of formation and decomposition of hypervalent chromium metabolites in the glutathione-chromium(VI) reaction" *J. Inorg. Biochem.*, 1995, 57, 135-146.
- 300. T. Carrington, "Estimation of rate constants from growth and decay data" Int. J. Chem. Kinet., 1982, 14(5), 517-534.
- 301. a) I. Bâldea, <u>D.-M. Sabou</u>, A. Csavdari, "One-Plus Rate Equation, an Useful Tool to Elucidate the Reaction Mechanism", *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Ser. Chem.*, 2007, 52(1), 19-34; b) A. Csavdari, I. Bâldea, <u>D.-M. Sabou</u>, "Oxidation of DL-Methionine (2-Amino-4-ethylthiobutanoic Acid) by Chromate. Mechanistic Interpretation on the Base of an One-Plus Rate Equation", *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Ser. Chem.*, 2007, 52(3), 113-120.
- 302. a) J. H. Espenson, "Oxidation of transition metal complexes by chromium (VI)" Accounts Chem. Rev. 1970, 3, 347-353; b). A. Levina, L. Zhang, P. A. Lay, "Structure and Reactivity of a Chromium(V) Glutathione Complex" Inorg. Chem. 2003, 42(3), 767-784.
- 303. <u>D.-M. Sabou</u>, I. Bâldea, "Kinetics of thiolactic acid oxidation by decavanadate and VO₂⁺ in acidic media", *Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem.*, 2004, 49(1), 55-64.
- 304. Ioan Bâldea, <u>Dana-Maria Sabou</u>, Alexandra Csavdari "Oxidation of 2-mercaptopropionic acid by hexacyanoferrate-(III). Mechanistic interpretation on the basis of one-plus rate equation." Revue Roumaine de Chimie, 2009, 54(10), 791–798.
- 305. a) I. Bâldea, <u>D. M. Sabou</u>, "The Kinetic Study on the Oxidation of Glutathione by Cr(VI) in Acidic Media", A 12-a Conferinta Internationala de Chimie şi Inginerie Chimica din Romania, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industriala, 13 15 septembrie 2001. (poster); b) <u>D.-M. Sabou</u>, I Baldea, "Glutahione Oxidation by Chromate in Acidic Medium. Kinetic Aspects and some Reaction Intermediates.", Conferinta internationala "Several aspects of Biology, Chemistry, Informatics, Mathematics and Physics", 11-13 noiembrie 2005, Oradea. (poster)
- 306. I. Bâldea, <u>D.-M. Sabou</u>, "The reaction between chromate and thiols. VI. The oxidation of benzenethiol and α-toluenethiol in acetic acid solutions", *Rev. Roum. Chim.*, **2000**, 45(6), 537-544.