



INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA DISSOCIAÇÃO DE

COMPLEXOS DE FERRO (II) COM α -DIIMINAS

NÃO SIMÉTRICAS

Matthieu Tubino

Orientador: Prof.Dr. Eduardo J.S. Vichi

- 1975 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Dedico este trabalho,
à meus pais,
à Cláudia e
às duas Ninettas.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi pela sugestão do tema e pela dedicação com que orientou este trabalho.

À Profa.Dra. Helena Li Chum que com sua colaboração nos facilitou a obtenção e purificação dos complexos utilizados.

Ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas pelas idéias sugeridas durante a realização do trabalho.

Ao Dr. Marco Aurélio De Paoli pela valiosa discussão referente às ligações metal-ligante nos complexos em estudo.

Ao Prof.Dr. Albert James Kascheres pela prestimosa colaboração.

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, representada pelos Professores Dr. Giuseppe Cilento e Dr. Jayr de Paiva Campello, pelas facilidades concedidas.

Ao Sr. Nelson Jorge Nahas, Secretário do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelo interesse demonstrado em auxiliar em tudo que estava ao seu alcance.

Aos Técnicos de Laboratório, Rinaldo Teixeira de Moraes e Neusa Maria Couto pela valiosa colaboração.

Às Srtas. Ana Rosa Padilha, Marilza Vezehaci e Terezinha Batista, pela dedicação no trabalho datilográfico.

À minha esposa pela dedicação, pelo incentivo e pela paciência.

À todos que, de alguma maneira colaboraram para a realização deste trabalho.

Í N D I C E

1. <i>Resumo</i>	1
<i>Summary</i>	2
2. <i>Introdução</i>	3
3. <i>Cinética e mecanismo da dissociação ácida de complexos de ferro (II) com α-diiminas</i>	5
3.1. <i>Complexos de Fe(II) com α-diiminas simétricas</i>	5
3.2. <i>Complexos de Fe(II) com α-diiminas não simétricas</i>	6
3.3. <i>Determinação dos parâmetros da expressão da constante experimental</i>	8
3.4. <i>Considerações em relação ao mecanismo de Basolo</i>	9
3.5. <i>Generalização do mecanismo de Basolo</i>	11
3.6. <i>Influência da água</i>	11
3.7. <i>Transição de spin em complexos Fe(II) α-diiminas</i>	12
3.8. <i>Efeitos eletrônicos e estéricos</i>	13
4. <i>Parte experimental</i>	15
4.1. <i>Aparelhagem utilizada</i>	15
4.2. <i>Calibrações</i>	16
4.2.1. <i>Calibração do termômetro</i>	16
4.2.2. <i>Calibração do material volumétrico</i>	17
4.3. <i>Preparação e purificação dos complexos</i>	17
4.3.1. <i>Complexo tris-(2-piridil, α-metil, metilimina) ferro(II).</i>	17
4.3.2. <i>Complexo tris-(2-piridil, α-metil, imina) ferro(II)</i>	18
4.4. <i>Preparo e análise das soluções</i>	19
4.5. <i>Precisão na concentração das soluções</i>	20
4.6. <i>Técnica das medidas cinéticas</i>	21
4.6.1. <i>Complexo tris-(2-piridil, α-metil, metilimina) ferro(II).</i>	21
4.6.2. <i>Complexo tris-(2-piridil, α-metil, imina) ferro(II)</i>	22
4.7. <i>Cálculo e reprodutibilidade das constantes experimentais</i>	22
4.8. <i>Erros devido à variação de concentração</i>	23
5. <i>Resultados experimentais e discussão</i>	24
5.1. <i>Constantes experimentais de velocidade de dissociação de primeira ordem dos complexos tris-(2-piridil, cetiminas) ferro(II) ...</i>	24
5.1.1. <i>Complexo tris-(2-piridil, α-metil, metilimina) ferro(II).</i>	24
5.1.2. <i>Cálculo dos parâmetros k_x^I, k_x^{II}, k_c^I, k_c^{II} para o complexo tris-(2-piridil, α-metil, metilimina) ferro(II) - Programa Aproximações</i>	32

5.1.3. Complexo tris-(2-piridil, α -metil, imina) ferro(II)	44
5.2. Energias de ativação - Complexo $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$	45
5.2.1. Estimativa das energias de ativação à acidez elevada (E_∞^I e E_∞^{II}	47
5.3. Considerações sobre as constantes k_c	49
6. Tentativa de correlação entre a energia das transições $d-\pi^*$ com as constantes de dissociação de complexos de ferro(II)-diiminas	52
7. Conclusão e crítica	57
8. Apêndices	59
I. Gráfico relativo à calibração do termômetro	59
II. Programa para calcular as constantes experimentais	60
III. Programa Aproximações	61
IV. Programa para calcular energia de ativação	64
9. Referências bibliográficas	65

1. RESUMO

No presente trabalho, realizamos o estudo cinético da decomposição ácida do complexo tris-(2-piridil, α -metil, metilimina) ferro (II), $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$, no intervalo de acidez de 2×10^{-5} M à 2,00 M e nas temperaturas de 52,85; 56,66 e 61,23°C. A velocidade da reação de pseudo primeira ordem foi seguida através da medição da variação da transmitância do complexo, com o tempo, no seu máximo de absorção (558 nm).

A dependência entre a constante de velocidade de dissociação de pseudo primeira ordem e a concentração hidrogenônica, foi interpretada em termos do mecanismo de Basolo e colaboradores, para a dissociação de quelatos. As curvas da constante experimental versus concentração hidrogenônica, foram decompostas, em cada temperatura, nas duas curvas representativas dos dois caminhos de dissociação possíveis, segundo a proposição de Vichi e Krumholz, para a dissociação de complexos ferro (II)-diiminas não simétricas. Para o cálculo da decomposição das curvas experimentais foi elaborado um programa escrito em linguagem FORTRAN IV, que permitiu um ajuste, entre a curva experimental e a calculada, ao redor de 1,5%.

Tentou-se, também, o estudo da decomposição ácida da espécie tris-(2-piridil, α -metil, imina) ferro (II), $\text{Fe}(\text{PMH})_3^{2+}$, não tendo sido obtido sucesso devido a não reprodutibilidade das constantes.

Em função dos resultados deste trabalho e dos descritos na literatura, foi tentada uma correlação entre as energias das transições $d - \pi^*$, dos complexos Fe-diiminas não simétricas, e as constantes de dissociação. A interpretação foi feita em termos da influência de efeitos eletrônicos e estéricos sobre a velocidade de dissociação.

SUMMARY

In this work, we studied the kinetics of the acid decomposition of the tris-(2-pyridil, α -metil, metilimine) iron (II), $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$, complex in hydrochloric acid solutions, in the concentration range 2×10^{-5} M to 2.00 M at temperatures of 52.85 , 56.66 and 61.23°C. The rate of the pseudo first order reaction was determined by the measurement of the transmittance change, with time, at the maximum absorption (558 nm) of the complex.

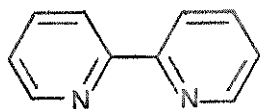
The acid dependence of the pseudo first order rate constant was interpreted in terms of the mechanism for chelate dissociation, postulated by Basolo and coworkers. The curves of the experimental constants versus acid concentration were separated, at each temperature, into two curves which represent the two possible ways of dissociation, according to the proposal of Vichi and Krumholz for the dissociation of complexes of iron (II) with unsymmetrical diimines. In order to determine the separated curves a program was elaborated, in FORTRAN IV language, which gave an agreement of about 1.5% between the experimental and calculated curves.

A study of the acid decomposition of the complex tris-(2-pyridil, α -metil, imine) iron (II), $\text{Fe}(\text{PMH})_3^{2+}$, was also attempted without success due to the irreproducibility of the rate constants.

Using the results of this work and of the literature, a correlation between the energies of the $d - \pi^*$ transitions and the rate constants of decomposition of the complexes was attempted. The interpretation was made in terms of the influence of electronic and steric effects on the rates of dissociation.

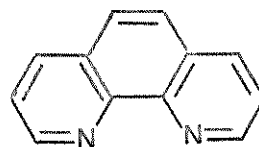
2. INTRODUÇÃO

Pode-se considerar como início do estudo de complexos de diiminas com metais de transição, as observações de Blau (1-4) que no final do século XIX relatou a preparação e propriedades de vários complexos de 2,2'-bipiridina (bipy) e 1,10-fenantrolina (phen) com vários ions metálicos.



a- 2,2'-bipiridina (bipy)

fig. 1.



b- 1,10-fenantrolina (phen)

Entre os compostos preparados por Blau, os de ferro (II) mostram, de modo surpreendente, uma cor vermelha muito intensa que, sob a ação de agentes oxidantes se transformam nos correspondentes complexos férricos azuis. Tal propriedade foi mais tarde aproveitada por Walden, Hammett e Chapman (5) para usar tais complexos como indicadores em sistemas óxido-redução. A seguir foram preparados os complexos similares de rutênio (II) (6,7) e ósmio (II) (8).

Baseado no estudo comparativo de complexos coloridos de ferro (II) com ligantes como bipy, phen e dimetilgloxima, Kozo Sone (9), associou os espectros visíveis com a presença constante do anel insaturado de cinco membros visto na figura 2, considerando-o como grupo cromóforo. Com a descoberta dos complexos de ferro (II) com α -diiminas alifáticas (fig. 3.a), como glio xalbismetilimina (GMI)(R=H), biacetilbismetilimina (BMI)(R=CH₃) (9), 2-piridin aliminas (11,15) (fig. 3.b, R=H) e de 2-piridilcetiminas (16) (fig. 3.b, R=alquila) de propriedades muito semelhantes aos complexos com phen e bipy, tal hipótese foi confirmada.

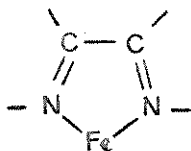
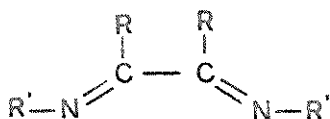
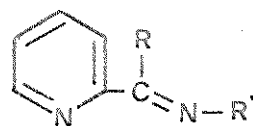


fig. 2.



a

fig. 3.



b

Os ligantes que contêm ou que se pode admitir que contenham o grupo $N=C-C=N$ são comumente chamados de ligantes "diiminicos". Seguindo a proposição de Bailar e Busch (15) pode-se referir a tal grupo como "metino".

A deslocalização eletrônica no grupo ferro(II)-diimina (9) sugerida pelas propriedades espectrais foi descrita (10) como ressonância entre as estruturas vistas na figura 4 (17-20), envolvendo duplas ligações metal-ligante. Tal situação pode ser melhor descrita em termos de uma retrodoação de eletrons de orbitais d cheios, do metal, para orbitais π antiligantes vazios do ligantes (21-23).

A revisão sobre complexos do metal-diiminas foi feita inicialmente por Brandt, Dwyer e Gyarfas em 1954 (11) seguindo-se de outros a partir de 1967 (22,24-27).



fig. 4.

3. CINÉTICA E MECANISMO DA DISSOCIAÇÃO ÁCIDA DE COMPLEXOS DE FERRO (II) COM α -DIIMINAS

3.1 COMPLEXOS DE FERRO (II) COM α -DIIMINAS SIMÉTRICAS

No que se refere à cinética de decomposição ácida de complexos de ferro (II) com phen, bipy e GMI, vários trabalhos foram realizados, numa tentativa de esclarecer o mecanismo da dissociação (28-35). Krumholz (28-30) demonstrou que em meio ácido de força iônica constante (2,2 HCl + LiCl) a constante de velocidade segue com boa aproximação, no intervalo de acidez de $1 \cdot 10^{-3}$ a 2,2 M em HCl, a expressão:

$$k = \frac{k_0 k_c + k_\infty |H^+|}{k_c + |H^+|} \quad (e.1)$$

onde k_0 e k_∞ são, respectivamente, as constantes de velocidades limite à acidez zero e infinita. Houve aí, uma certa controvérsia com os dados de Baxendale e George (31-32) que não concordam com a expressão acima em concentrações ácidas maiores que 0,5 N. Deve-se considerar, porém, que estes autores trabalharam em soluções de ácido clorídrico e sulfúrico puros, em condições onde nem mesmo a força iônica foi mantida constante.

A dependência não linear entre a constante de velocidade de pseudo primeira ordem e a concentração ácida, foi explicada inicialmente (28-32) em termos de um intermediário protonado FeL_3H^{3+} , que se decomporia mais facilmente que a espécie não protonada. Um intermediário deste tipo já havia sido sugerido por Kolthoff, Lee e Leussing (33-34), para explicar a estabilidade crescente do ion $Fe(phen)_3^{3+}$ em altas concentrações ácidas.

Basolo, Hayes e Neumann (35), levando em consideração o intermediário $Fe(bipy)_3H^{3+}$, tentaram verificar alguma variação no espectro das soluções de $Fe(bipy)_3^{2+}$, em concentrações de ácido elevadas, onde esperavam uma concentração significativa da espécie $Fe(bipy)_3H^{3+}$. Nenhuma indicação foi encontrada em relação a tal espécie, através deste método, fato que foi mais tarde corroborado (36) por medidas de equilíbrio à alta acidez.

Em face dos fatos, Basolo e colaboradores (35), lançaram a idéia de um mecanismo onde o passo determinante da dissociação do complexo é o rompimento de uma das ligações metal-ligante (veja esquema abaixo). O intermediário "semi-ligado" assim formado, ou recompõe a ligação ou se decompõe em metal e ligante livres. A catálise ácida é explicada pela protonação do nitrogênio livre no intermediário "semi-ligado", o que de um lado dificulta a recomposição da ligação Fe-N, rompida, e do outro, enfraquece as demais ligações ferro-nitrogênio. Para que haja protonação do nitrogênio no intermediário "semi-ligado", é necessária uma rotação do ligante para permitir o ataque do proton. Isto explicaria porque a velocidade de dissociação do complexo $Fe(phen)_3^{2+}$, cujo ligante, fenantrolina, tem uma estrutura rígida, é independente da acidez (33-34).

Esquema de Basolo

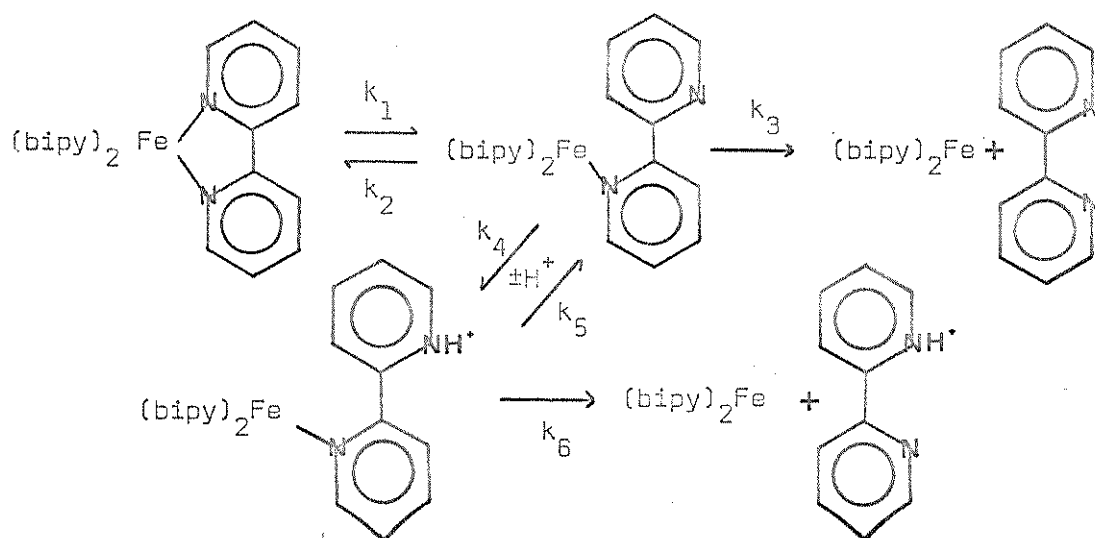


fig. 5.

Na realidade, uma idéia algo semelhante, embora não exatamente igual, já havia aparecido com Ruben e outros (37) onde os autores, comparando o comportamento de complexos de ferro (II) com phen e bipy com ferriporfirinas, agradecem uma sugestão do professor K.S.Pitzer, que considerava os ligantes como "anel fundido" ou "não fundido".

De acordo com este esquema de reação e, aplicando a aproximação do estado estacionário, Basolo chegou à expressão :

$$k = k_1 \frac{k_3 + k_4 [H^+]}{k_2 + k_3 + k_4 [H^+]} \quad (e.2)$$

que explica o comportamento qualitativo da dependência da acidez mas, falha no aspecto quantitativo. Aliás, Baxendale e George (32) chegaram, através da admissão de um intermediário protonado, à uma expressão matematicamente semelhante e que apresenta os mesmos problemas.

Mais tarde, Murmann e Healy (38), através de estudos da decomposição de tris-(2-piridinalalquilimina) ferro (II) tentaram demonstrar a existêncía do intermediário protonado. Isto será visto a seguir.

3.2 COMPLEXOS DE FERRO (II) COM α -DIIMINAS NÃO SIMÉTRICAS

Murmann e Healy (38) estudando a cinética e mecanismo da dissociação, em meio ácido de complexos tris-(2-piridinalaliminas) ferro (II), sugeriram a participação de espécies mono e biprotonadas, em equilíbrio com o complexo, numa tentativa de explicar a não convergência da constante de velocidade para valores constantes à acidez elevada. Apesar de não encontrar evidências da existen

cia de espécies protonadas nas concentrações ácidas até 4 M (HClO_4) por meios fotométricos ou, através da tentativa de titulação potenciométrica com ácido, da espécie tris-(2-piridinal-n-propilimina) ferro (II), estes autores encontraram uma variação no espectro de espécies, como a última citada, em concentrações ácidas acima de 4 M (até 10 M - HClO_4). Também notaram uma variação do momento magnético que, de zero passa a indicar quatro elétrons não emparelhados. Além disso, as espécies assim formadas são estáveis e, o complexo original é recuperado pela diluição da solução. Por outro lado, Schilt (39) demonstrou que este fenômeno da variação do espectro de absorção é devido a uma oxidação do complexo ferroso a férrico.

A expressão sugerida por Murmann e Healy é:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 [\text{H}^+] + k_3 [\text{H}^+]^2}{k_4 + [\text{H}^+]} \quad (\text{e.3})$$

que está de acordo com os resultados experimentais dentro de 1%, em concentrações ácidas de 10^{-3} M à 1 M, à 25°C, com misturas NaBr-HBr, o que não garante uma boa constância dos coeficientes de atividade (40).

A boa concordância entre os dados experimentais e os calculados pela equação (e.3), não constituem uma prova do mecanismo proposto. Um ajuste melhor poderia ser obtido pela introdução de termos com potências maiores em (H^+) . Assim, os resultados desses autores não podem ser considerados como prova de existência de intermediários protonados do tipo proposto.

Na cinética de dissociação de complexos com tres ligantes bidentados não simétricos, um novo fato que aparece é a possibilidade da existência de dois isômeros geométricos, ou seja facial (cis, cis, cis) e meridial (cis, cis trans) (41), que podem ter velocidades de dissociação diferentes. Murmann e Healy (38) conseguiram separar os dois isômeros de tris-(2-piridil, α -fenil,etilimina) ferro (II), encontrando velocidades de dissociação bem diferentes. No caso do complexo de 2-piridinal-n-propilimina, estes autores não encontraram evidências da presença de dois isômeros. Os isômeros do tris-(2-piridinal-metilimina) ferro (II) foram constatados através da técnica de ressonância nuclear magnética, por Wilson e Bertini (42).

Aceitando-se o mecanismo de Basolo como válido, devemos levar em consideração, no caso de ligantes não simétricos, a existência de dois átomos de nitrogênio não equivalentes ligados ao átomo central. Isto leva, consequentemente à possibilidade de existência de dois caminhos paralelos na dissociação do complexo.

Ahmed e Wilkins (43) consideraram esta possibilidade na interpretação da cinética de dissociação de mono-(2-piridil-metilamina) níquel (II) e, num artigo de revisão, a idéia foi aplicada por Wilkins (44) na dissociação de quelatos com ligantes não simétricos.

Mais recentemente, Vichi e Krumholz (45-46) demonstraram que a

dependência da velocidade com a acidez pode ser representada quantitativamente em termos da proposição de Basolo e col. (35), sem a necessidade de recorrer à espécies mono e biprotonadas. Estes dois autores, admitindo o mecanismo de Basolo (35) para o caso do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, se preocuparam em mostrar que, no caso de complexos de ferro (II) com α -diiminas não simétricas, o processo de hidrólise ácida é o resultado de dois caminhos que diferem pela ordem da ruptura das ligações Fe-N. Deste modo, a curva da constante experimental versus concentração hidrogeniônica seria a superposição de duas curvas representativas dos processos paralelos. Assim, a observação feita por Murmann e Healy (38) de que a equação e.1, proposta por Krumholz (28-30) para ligantes diimínicos simétricos não prediz corretamente a dependência entre a constante de velocidade de dissociação e a acidez foi confirmada, uma vez que, ela só poderia admitir o rompimento de ligações ferro-nitrogênio iguais. Vichi e Krumholz (45-46), então, admitindo dois caminhos diferentes, desdobraram a equação e.1 em duas partes, ou seja:

$$k = \frac{k_o^I k_c^I + k_\infty^I [H^+]}{k_c^I + [H^+]} + \frac{k_o^{II} k_c^{II} + k_\infty^{II} [H^+]}{k_c^{II} + [H^+]} \quad (\text{e.4})$$

onde k_o^I e k_o^{II} são as constantes, à acidez zero, dos caminhos I e II. Por conveniência de cálculo, chamando-se $k_o^0 = k_o^I + k_o^{II}$, $k_x^I = k_\infty^I - k_o^I$ e $k_x^{II} = k_\infty^{II} - k_o^{II}$ pode-se transformar a expressão acima em:

$$\bar{k} = k - k_o^0 = \frac{k_x^I [H^+]}{k_c^I + [H^+]} + \frac{k_x^{II} [H^+]}{k_c^{II} + [H^+]} = A + B \quad (\text{e.5})$$

3.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DA EXPRESSÃO DA CONSTANTE EXPERIMENTAL (45)

Considerando-se os termos A e B separadamente, vemos que estas expressões dependerão muito de $[H^+]$ quando esta adquirir valores ao redor de k_c . Se porém, $[H^+] \gg k_c$, os termos tenderão a um valor constante e igual a k_x e, se $k_c^{II} \gg k_c^I$ o termo A chegará muito mais rapidamente ao valor limite, que B. Desse modo, para acidez a partir de valores bem maiores que k_c^I , por exemplo, $[H^+] \approx 10 k_c^I$, a variação em \bar{k} refletirá essencialmente a do termo B. Assim, a extrapolação da curva experimental, a partir de concentrações de ácido elevadas para acidez nula e, o seu deslocamento para o ponto de ordenada zero, fornecerá uma forma aproximada da curva B, enquanto que, A pode ser estimada pela diferença $\bar{k} - B = A$. O valor limite de A fornece uma aproximação de k_x^I que proporciona valores de k_c^I , a baixa acidez, onde a contribuição do termo B é considerada muito pequena. As constantes k_x^{II} e k_c^{II} podem ser estimadas pela transformação da expressão B em:

$$\frac{1}{B} = \frac{k_c^{II}}{k_x^{II}} \frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{k_x^{II}} \quad (e.6)$$

A partir daí, pode-se obter melhores valores do termo A e, portanto, de k_x^I e k_c^I e assim sucessivamente até o limite permitido pelos resultados experimentais, ou seja, até que:

$$\Delta = \sum \frac{\bar{k}_{exp(n)} - (A_n - B_n)}{k_{exp(n)}} \text{ calc} = \text{mínimo.} \quad (e.7)$$

Neste trabalho, os cálculos acima foram realizados, com algumas modificações, por um programa escrito em linguagem FORTRAN IV que foi testado com valores já trabalhados (45), obtendo-se os mesmos valores, dentro do erro experimental. O referido programa será discutido no capítulo 5 e, uma cópia do mesmo encontra-se no adendo III.

3.4 CONSIDERAÇÕES EM RELAÇÃO AO MECANISMO DE BASOLO

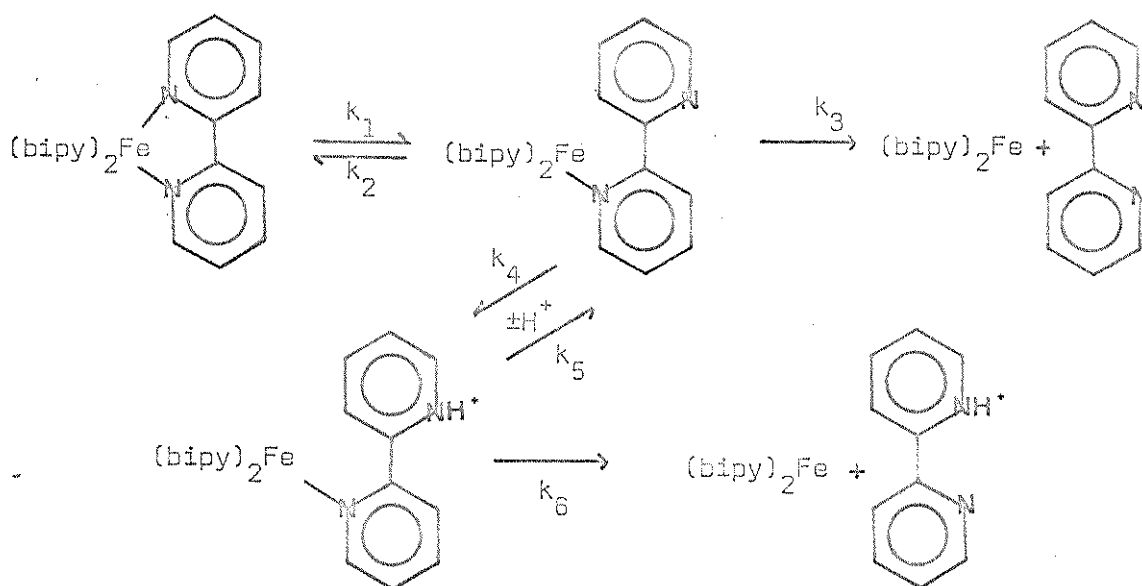


fig. 6.

Neste esquema, ao contrário do intermediário protonado (28-30), sugerido no outro mecanismo, a espécie semi-ligada deve existir em concentrações muito baixas. Basolo e col, supondo que a decomposição da espécie protonada é muito maior que a dissociação do proton ($k_6 \gg k_5$), chegaram, através da aplicação da aproximação do estado estacionário, à expressão:

$$k = k_1 \frac{k_3 + k_4 [H^+]}{k_2 + k_3 + k_4 [H^+]} \quad (e.8)$$

que é equivalente à expressão e.1. Em valores de acidez muito baixa temos que $k_0 = k_1 k_3 / (k_2 + k_3)$. Em concentrações ácidas elevadas $k_\infty = k_1$.

Dai surge que $k_o/k_\infty = k_3/(k_2 + k_3)$.

No caso bipy, a 25°C, esta relação é igual a 0,16. Isto significa (35) que num certo intervalo de tempo, cada ligação, Fe-N, que se rompe, refaz-se em 84% das vezes. Nos 16% restantes a segunda ligação se rompe levando à dissociação completa.

Se a aproximação $k_6 \gg k_5$ não for feita, teremos (36):

$$k = k_1 \frac{k_3(k_5 + k_6) + k_4 k_6 |H^+|}{(k_2 + k_3)(k_5 + k_6) + k_4 k_6 |H^+|} \quad (e.9)$$

Os valores de k_o e k_∞ são os mesmos encontrados a partir da expressão anterior.

$$\text{Considerando-se } k_c = \frac{(k_2 + k_3)(k_5 + k_6)}{k_4 k_6} \quad \text{a equação} \quad (e.10)$$

acima se transforma na e.1.

$$\text{No caso de Basolo } k_c = (k_2 + k_3)/k_4$$

Na dissociação de acetil acetatos de Ni (II) (76) e oxovanádio (IV) e berílio (II) (77) foi utilizado o mecanismo de Basolo, admitindo-se a existência de um equilíbrio entre o intermediário semi-ligado e a sua forma protonada. Tem-se então, $k_5/k_4 = K$, que é constante de dissociação da espécie protonada. A existência de tal equilíbrio só pode ser considerada se $k_5 \gg k_6$, o contrário da idéia de Basolo (35). Com tal suposição e expressão de k_c acima fica:

$$k_c = \frac{(k_2 + k_3)}{k_6} K \quad (e.11)$$

Assim, a equação e.9 pode ser reescrita (45)

$$k_c = \frac{k_2 + k_3}{k_4} + \frac{(k_2 + k_3)}{k_6} K = \frac{k_2 + k_3}{k_4} \left(1 + \frac{k_5}{k_6} \right) \quad (e.12)$$

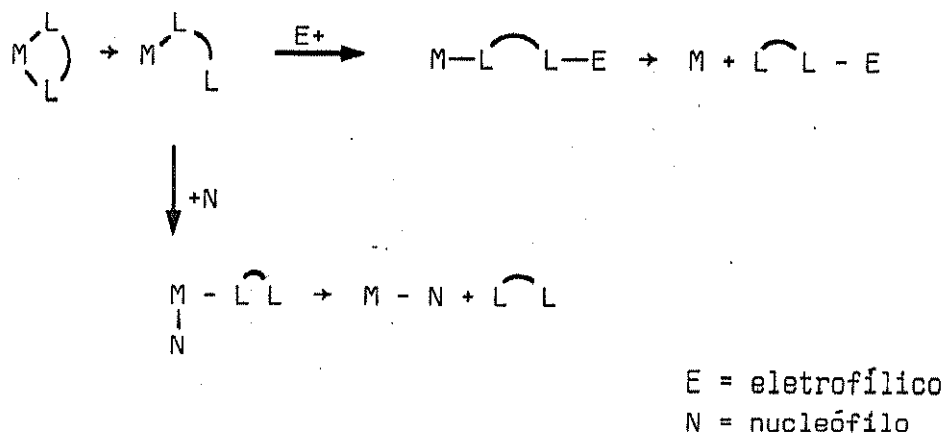
Vemos então, que o montante da contribuição dos termos (A ou B) vai depender da basicidade do primeiro nitrogênio desligado.

No caso da dissociação do complexo Fe(phen)_3^{2+} , sabe-se que a constante de velocidade não depende da concentração hidrogeniônica do meio. Isto pode ser explicado em termos da rigidez da molécula do ligante que permitiria ou não a formação do intermediário semi-ligado. Ainda, se houvesse a formação desta espécie, o nitrogênio desligado não poderia se afastar o suficiente para haver a protonação (47). Assim, $k_4 = 0$, donde a equação e.9 se torna:

$$k = k_1 k_3 / (k_2 + k_3) = k_o$$

3.5 GENERALIZAÇÃO DO MECANISMO DE BASOLO (47)

O esquema de reação proposto por Basolo, Hayes e Newmann (35), sugere um comportamento muito geral que é possível para ligantes bi ou multidentados. Considerando-se a dissociação dos complexos em passos distintos, deve-se esperar uma reversibilidade no processo devido ao fato do átomo coordenante permanecer nas vizinhanças do lugar que vagou na esfera de coordenação. Tal reversibilidade pode ser dificultada por um grupo eletrofílico que reaja com o átomo ligante livre do quelato e/ou, por um reagente nucleofílico que reaja com o metal desprotegido. Em ambos os casos a reação total de dissociação será acelerada:



No caso da dissociação ácida, $\text{E} = \text{H}^+$ mas poderia ser um metal (37, 48, 49).

O reagente nucleófilo N, pode ser qualquer ligante mais próximo. Como a água está em grande concentração é de se esperar que seja ela (50). Outros ions presentes na solução, como cloreto (51-56) podem desempenhar o mesmo papel.

Resultados obtidos para a dissociação de vários quelatos confirmam a generalidade do mecanismo (28, 36, 45, 46, 76, 77). As dissociações de acetil acetatos de níquel (II) (76), oxovanádio IV e berílio II (77) e a equação do tris-oxalato de crômio III (48) foram interpretados em termos da existência de um equilíbrio entre um intermediário semi-ligado e a sua forma protonada.

3.6 INFLUÊNCIA DA ÁGUA

Foi demonstrado (51-57) através de estudos de decomposição de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, em solventes variados, e usando ions estranhos em solução, a importância do meio de reação, destacando a atuação da água no processo dissociativo. Por outro lado, medidas das constantes de formação de complexos de metais de transição com 1,10-fenantrolina e 2,2'-bipiridina usando a técnica de "stopped flow", mostraram a influência da água na velocidade de formação (58).

Burgess (59) mostrou, por meio de experimentos com D_2O , a importância da água na formação do estado de transição e, mais recentemente, o mesmo autor, através de medidas em soluções H_2O /dioxano de composições variadas, verificou a dependência da constante de dissociação com o meio (56).

Num artigo de revisão, Wilkins (44) considera, no caso de quelatos de Ni^{2+} , explicitamente a adição da água ao metal concomitantemente à ruptura da primeira ligação.

Em função do modelo estrutural de Basolo (57), pode-se compreender, pelo menos em parte, a importância da H_2O . Segundo este autor, em complexos como $Fe(phen)_3^{2+}$ existem tres "bolsões" principais entre os ligantes que permitem a acomodação de seis moléculas de água formando uma estrutura compacta. Estas moléculas, ocupariam imediatamente o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal, pela saída do átomo ligante. Assim, qualquer fato que resulte na remoção das águas de tais locais, poderá implicar numa diminuição da velocidade de dissociação. Por outro lado, admitindo-se que a perda da compacticidade leve à uma maior liberdade de movimento do ligante, teremos como resultado um aumento nesta velocidade. Deste modo, a influência da água sobre a cinética da dissociação desses complexos dependerá da preponderância de um ou de outro, desses dois efeitos.

3.7 TRANSIÇÃO DE SPIN EM COMPLEXOS FERRO (II) DIIMINAS

Os complexos de ferro(II) com diiminas apresentam-se, geralmente, com spin baixo. Em alguns casos, por razões estéricas ou devido a menor capacidade de coordenação dos ligantes, o deslocamento do campo ligante, $10 Dq$, pode não ser suficiente para a superação da energia de transição spin alto-spin baixo (60).

Enquanto na maioria dos metais, as constantes de formação sucessivas de complexos com bipy e phen segue a ordem $K_1 > K_2 > K_3$ (61), para o caso do ferro (II) observa-se que $K_1 > K_2 \ll K_3$ (28,30-32,34,62). Este fato algo inesperado foi interpretado em termos de uma mudança do tipo de ligação "iônica" para "covalente" ($d^2 sp^3$), com a adição do terceiro ligante. Pode-se dizer, em outras palavras, que houve uma mudança do complexo de spin alto à spin baixo, com a concomitante formação de duplas ligações entre os nitrogênios e o metal (30). Este aumento extra na energia de ligação foi chamado de "estabilização orbital", por Irving e Williams (63). A diferença entre a forma de spin baixo e a forma "hipotética" de spin alto, de um complexo tris-diimina ferro (II), foi estimada por Krumholz como sendo 63 ± 8 kJ/mol (15 ± 2 kcal/mol) (22).

No caso da dissociação de complexos de ferro (II) com diiminas e teriminas, é importante a consideração da mudança spin baixo-spin alto

pois, em função disso pode-se ter uma idéia melhor do processo que se desenrola.

Como na dissociação de complexos de ferro (II) com diiminas ocorre a mudança de spin baixo para spin alto, Krumholz sugere (22) que esta deverá ocorrer em algum momento durante a saída do primeiro ligante. Tendo sido, a energia de "estabilização orbital" estimada em cerca de 63 kJ (15 kcal/mol) e, como esta é a diferença aproximada entre os parâmetros de ativação dos complexos $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ de baixo e alto spin, este autor sugere que a ruptura deve ocorrer antes ou conjuntamente com a ruptura da primeira ligação Fe-N.

Por outro lado, assumindo que há retenção de spin durante a dissociação, os valores altos de energia de ativação dos complexos de ferro (II) de spin baixo, podem ser racionalizados em termos de uma perda de estabilização do campo cristalino ao passar da forma octaédrica para a pirâmide de base quadrada no estado de transição (47, 64).

Num trabalho recente sobre a dissociação ácida do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, Twigg (65) apresenta evidências que sustentam a idéia de Krumholz (22).

3.8 EFEITOS ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS

Estudando os efeitos nas ligações σ e π , ferro-nitrogênio, em complexos de fenatrolinas substituídas, Burgess (59,66) verificou uma diminuição na energia de ativação com o enfraquecimento de qualquer uma delas. Não foi verificada, porém, nenhuma boa relação entre a basicidade dos nitrogênios ligantes e a energia de ativação do processo de dissociação ácida deste tipo de complexos. Murmann e Healy (38), por sua vez, encontraram uma certa relação entre a basicidade do nitrogênio alifático e a constante de dissociação ácida, em compostos tris-(2-piridinalalquilimina) ferro (II).

Sendo o rompimento da primeira ligação Fe-N, o passo determinante no processo dissociativo (47) (podendo-se relacionar este fato à mudança de tris complexo de spin baixo aos bis e mono complexos de spin alto (67)) tudo que influencie as ligações σ e principalmente π , Fe-N, deverá influenciar a fissão do complexo. Pensamos então na possibilidade da existência de uma relação entre a constante de dissociação, ou a energia de ativação, com a transição $d-\pi^*$, não esquecendo, contudo, a importância dos efeitos estéricos que podem influenciar no processo de várias maneiras. Adiante fazemos uma série de considerações em relação ao assunto.

Os efeitos eletrônicos, de modo geral, podem se refletir através de perturbações nas ligações σ e π metal-N. Deste modo, substituintes sobre o nitrogênio alifático, no caso de piridinalalquiliminas, influenciarão mais que substituintes no carbono que participa do anel metínico. Neste último caso, em algumas ocasiões o efeito eletrônico poderá ser sentido mas, é de se esperar que aí predominem os efeitos estéricos, como veremos noutra parte.

Burgess e Prince (68), realizando um estudo da decomposição ácida de tris-(2-piridinal-fenilimina) ferro (II) e derivados substituídos no anel benzênico, mostraram, de certo modo, a importância dos efeitos eletrônicos considerando, neste caso, os estéricos como desprezíveis. O composto não substituído e vários substituídos apresentam uma dissociação independente da concentração ácida do meio. Quando há dependência, como acontece em alguns substituídos, esta é explicada pela interação do grupo ligado ao anel fenílico com o meio. Este caso será discutido mais adiante.

Em relação aos impedimentos estéricos, podemos dividi-los em vários tipos: a) entre as moléculas do ligante; b) bloqueio do metal pelos ligantes dificultando a entrada da água; c) no próprio ligante; d) impedimento da livre rotação ao redor da ligação C-C do anel metínico; e) em se admitindo um estado de transição, podemos supor impedimentos estéricos que dificultam a sua formação. A ocorrência dos efeitos mencionados nos itens b, d e e devem provocar um aumento na energia de ativação e, portanto, uma diminuição na constante de dissociação. A ocorrência dos fatos lembrados em a e c deve provocar resultados inversos.

A combinação dos efeitos acima descritos pode levar à resultados diferentes dos esperados a primeira vista. Assim é que, uma das explicações dadas para a diminuição (22) drástica, por um fator de 10^5 , na velocidade de dissociação do derivado N-fenílico, quando se substitue um hidrogênio no carbono metínico por um radical metil ou fenil, é a interferência espacial mútua entre os substituintes que forçariam os grupos fenila para fora do plano do anel quelato, projetando-os para dentro dos bolsos entre os ligantes, diminuindo assim a liberdade de movimento destes e impedindo a aproximação da água. Isto mostra que a generalização feita mais acima deve ser tomada com cautela, uma vez que ela não pode abraçar todos os casos possíveis e, foi feita apenas no intuito de ordenar o raciocínio. Por outro lado, é interessante dizer que a explicação dada, em se referindo à substituição no ligante N-fenílico, foi feita em base no modelo estrutural de Basolo (51,57).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 APARELHAGEM UTILIZADA

Equipamento fotométrico - As medidas para o complexo $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$ foram feitas num espectrofotômetro Zeiss modelo PM2D de leituras de transmitância com uma precisão de 0,1% no máximo da escala.

Para o complexo $\text{Fe}(\text{PMH})_3^{2+}$ as medidas foram feitas num espectrofotômetro Zeiss modelo PMQ2. As leituras dos valores de transmitância neste caso, foram feitas com o auxílio de um registrador gráfico SERVOGOR RE511.

A escolha deste material fotométrico obedeceu critérios que avaliaram as características de cada um e, a disponibilidade de uso.

Termostatos - Para o $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$ foi utilizado um Colora Ultra - Thermostat tipo NB (constância de temperatura especificada: $0,01^\circ\text{C}$), auxiliado por um agitador mecânico provido de hélice. No caso do complexo $\text{Fe}(\text{PMH})_3^{2+}$ em que a termostatização foi feita no próprio aparelho, foi usado como termostato auxiliar um Masterline modelo 2095 (constância de temperatura especificada: $-0,02^\circ\text{C}$), enquanto a termostatização principal era feita por um Colora Cold Thermostat tipo KT10K (constância de temperatura especificada: $0,04^\circ\text{C}$). A disposição destes dois termostatos obedeceu critérios vários, como confiança no motor, oscilação da temperatura nas condições de trabalho e a facilidade de dispor o aparelho principal de modo que, a água injetada no espectrofotômetro, percorresse o menor caminho possível a fim de evitar trocas de calor com a sala que não tinha temperatura suficientemente constante.

Potenciômetro - Para as titulações potenciométricas utilizou-se um potenciômetro Metrohm E520.

Eletrodos - Foi usado o eletrodo Metrohm EA 246 de Ag/AgCl , - conjugado, para a realização das titulações potenciométricas.

Termômetro - As leituras de temperatura foram feitas com um termômetro JUMO de imersão total com escala de 0 a 100°C e graduado em $0,1^\circ\text{C}$. A sua calibração é descrita noutra parte.

Cronômetro - Foi utilizado um HEUER com divisões de $1/5$ de - segundo.

Bureta - Bureta mecânica Metrohm Herisau Multi-Dosimat E415.

4.2 CALIBRAÇÕES

4.2.1 CALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO

O Termômetro já descrito, foi calibrado com os sistemas $\text{H}_2\text{O(s)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O(l)} (0,00^\circ\text{C})$ (69), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} (32,38^\circ\text{C})$ (69,70) e $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4 \text{H}_2\text{O} (61,34^\circ\text{C})$ (70,72).

Verificação do ponto $0,00^\circ\text{C}$

Num bequer colocou-se uma mistura água-gelo (água destilada). Utilizando-se um agitador magnético agitou-se tal sistema lentamente. Com o termômetro, introduzido até a marca do zero, realizou-se leituras em pequenos intervalos de tempo (15-30s) durante cerca de 15 min. Utilizou-se um visor com lente de aumento que permite distinguir até $0,01^\circ\text{C}$. O patamar encontrado, no gráfico temperatura versus tempo, correspondeu à marca $0,00$ do termômetro.

Verificação do ponto $32,38^\circ\text{C}$

Colocou-se o termômetro e um agitador manual de cobre num tubo de vidro contendo sulfato de sódio deca-hidratado, finamente dividido. Tal conjunto foi introduzido num termostato à 29°C . Esperou-se todo o sistema entrar em equilíbrio térmico. A seguir iniciou-se o aquecimento lento (cerca de 1 grau cada cinco minutos) até cerca de 34°C . Anotou-se a temperatura a cada 30 segundos. Deixando-se o sistema resfriar lentamente, efetuou-se outra série de leituras. Nos dois casos, o patamar encontrado correspondeu à marca $32,40^\circ\text{C}$ do termômetro. Fez-se ainda a correção da escala emergente obtendo-se o valor $32,42 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Verificação do ponto $61,34^\circ\text{C}$

Procedeu-se como no caso anterior, obtendo-se o valor de $61,18 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Com a correção da escala emergente obteve-se $61,39^\circ\text{C}$. Usando-se a correção da escala (vide abaixo) chegou-se à $61,35 \pm 0,02^\circ\text{C}$.

Correção da escala

Admitindo-se uma linearidade na variação da diferença da temperatura real com a temperatura lida, traçou-se um diagrama das diferenças encontradas versus a temperatura lida. Tal gráfico está no adendo I.

4.2.2 CALIBRAÇÃO DO MATERIAL VOLUMÉTRICO

Balões - Foram calibrados com água destilada, em equilíbrio térmico com a sala. Os desvios nos volumes foram iguais ou menores que 0,03%.

Pipetas.- As pipetas foram calibradas como os balões, apresentando desvios iguais ou menores de 0,03%.

Bureta de pistão Metrohm - Já estava previamente calibrada apresentando desvio de 0,01%.

Seringa termostatzada - Como nos demais casos, a seringa foi calibrada com água destilada e apresentou uma reprodutibilidade melhor que 0,1%.

4.3 PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPLEXOS (16)

4.3.1 COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL,METILIMINA) FERRO (II), PERCLO-RATO

Uma mistura de 1,5 g (1,25 mmoles) de metil,2-piridil cetona, 6 ml de etanol e 1,1 ml de solução aquosa 10 M de metilamina (11 mmoles) foi aquecida em um frasco Schlenk deaerado com nitrogênio, durante 1 hora, à 40°C. Depois de adicionar 2,3 ml de cloreto ferroso 1,45 M (3,3 mmoles), o aquecimento continuou por 30 minutos. A mistura foi então diluída com igual volume de água destilada. Adicionou-se, então, lentamente, solução de perclorato de sódio até aparecer precipitado. Deixou-se em repouso por 5 horas na geladeira filtrando-se a seguir e lavando-se com solução de NaClO_4 e, a seguir, com água e com éter. Secou-se, então a vácuo. Rendimento 1,1 g. Foram feitas duas preparações.

O composto bruto (fração A) no total de 2 g, foi dissolvido em 1 litro de mistura água-metanol 50%. Filtrou-se em papel S & S faixa azul. Adicionou-se ao filtrado, solução de NaClO_4 e resfriou-se em gelo e sal. Obteve-se 1,5 g (fração A_1). Ao filtrado, - adicionou-se mais solução de NaClO_4 , obtendo-se uma fração A_2 (0,13 g). Por evaporação do ultimo filtrado, obteve-se uma fração A_3 (0,05 g).

A tabela 1 mostra os valores de constantes de dissociação, obtidos para as várias frações.

Tabela 1

Constantes de dissociação ácida do complexo tris-(2-piridil, α -metil, metilimina) ferro (II)

temp = $52,85 \pm 0,03^\circ\text{C}$ $[\text{H}^+] = 0,20 \text{ N HCl}$

fração	constante $\times 10^5/\text{s}^{-1}$
A ₁	9,26
A ₂	9,26
A ₃	9,08

Utilizou-se, assim, a fração A₁ para as medidas, uma vez que se mostrou idêntica à A₂, donde se conclue que as duas correspondem à um dos isômeros suficientemente puro para as nossas medidas cinéticas.

4.3.2 COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, IMINA) FERRO (II), PERCLORATO

Uma mistura de 2,5 g (20 mmoles) de metil 2-piridil cetona, 8 ml de etanol e 2 ml de solução de amônia 14 N (28 mmoles) foram mantidos a 40°C , num frasco Schlenk deaerado, por 1 hora. Adicionou-se a seguir, 4 ml de solução 1, 45 N de cloreto ferroso (6 mmoles) continuando o aquecimento - por 2 horas. A mistura foi, então, filtrada, adicionando-se logo após, solução de perclorato de sódio. Deixou-se esfriar por 6 horas em banho de gelo. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com solução diluída de perclorato de sódio, com água e com éter. Rendimento 1,1 g (fração A).

Ao filtrado, adicionou-se mais perclorato de sódio, até aparecer mais precipitado. Deixou-se então, em repouso por uma noite na geladeira e filtrou-se (fração B). Deste último filtrado, obteve-se mais uma precipitação, por evaporação parcial da solução (fração C). A fração B correspondeu a 0,1 g e a C a 5,1 mg.

A fração A foi recristalizada, de água metanol 20%, dando as frações A₁ e A₂, que corresponderam a 0,66 g e 0,25 g, respectivamente.

As medidas cinéticas destas frações, foram feitas em solução 0,280 N em ácido clorídrico e em força iônica 2,00 (HCl + LiCl). Na tabela 2 estão relacionados os valores das constantes obtidas. Verifica-se facilmente a má reprodutibilidade.

Tabela 2

Constantes de dissociação ácida do complexo tris-(2-piridil, α -metil,imina) ferro (II)

$$[H^+] = 0,280 \text{ N HCl}$$

temp/ $^{\circ}\text{C}$

$\pm 0,01$

20,91

fração | constante $\times 10^4/\text{s}^{-1}$

A | 3,30

B | 3,47

C | 2,95

A₁ | 4,27

A₂ | 4,03

24,44

A₁ | 7,62

4.4 PREPARO E ANÁLISE DAS SOLUÇÕES

Solução de cloreto de lítio - Dissolveu-se 200 g de LiCl Baker Analised, em 500 ml de água destilada quente. Filtrou-se a quente em papel Whatman 42 (quantitativo para eliminar partículas em suspensão). Tal filtrado foi completado à dois litros num balão volumétrico. Desta última solução tomou-se cerca de cinquenta mililitros com uma pipeta, diluindo-os para um litro. Titulou-se a solução potenciometricamente com uma de nitrato de prata (abaixo descrita). Obtido o valor da normalidade, adicionou-se à solução original de LiCl, o volume de água necessário para que o título passasse à $2,400 \pm 0,002 \text{ N}$

Solução de ácido clorídrico - Em um balão volumétrico de dois litros, foram dissolvidos, em água destilada, 335 ml de HCl concentrado (Carlo Erba RPE). A solução foi titulada usando-se como padrão primário, carbonato de sódio aquecido à 200°C por oito horas e a seguir por seis horas à 250°C (73,74). Usou-se como indicador vermelho de metila, tomando-se o cuidado de usar aquecimento para melhor verificar o ponto final. Após a obtenção do resultado, procedeu-se à diluição necessária para resultar uma solução com título $2,400 \pm 0,002 \text{ N}$.

Solução de nitrato de prata - Dissolveu-se um Tritisol - (16,987 g em nitrato de prata) em 998,2 ml de água destilada, obtendo-se

assim uma solução 0,1002 N. Esta foi utilizada para titular a solução de cloreto de lítio, potenciometricamente.

Tampão ácido acético-acetato - Foram dissolvidos 1,80 g de ácido acético e 2,46 g de acetato de sódio em um litro de água destilada, - obtendo-se assim, uma solução 0,03 M do tampão.

Soluções dos Complexos - Para o andamento dos trabalhos, - os complexos foram dissolvidos em solução 10^{-3} N em ácido clorídrico, em - quantidade adequada para fornecer uma concentração final, no recipiente da reação, ao redor de 10^{-5} M. Sempre após a dissolução a solução era filtrada para eliminar a parte não dissolvida e, possível hidróxido férrico ainda não eliminado. No caso das medidas realizadas em meio tamponado, obviamente, os complexos foram dissolvidos diretamente no tampão.

Diluição da solução de ácido clorídrico - As diluições para obter a concentração ácida requerida para cada caso, foram feitas com - pipetas de várias capacidades e balões de 50 ml os quais eram completados - com a solução de cloreto de lítio já descrita.

4.5 PRECISÃO NA CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES

O material volumétrico utilizado neste trabalho foi todo calibrado com uma tolerância de 0,03%. Admitindo-se então, no caso extremo de uma série de operações com este material, onde todos os desvios se somam, teremos um desvio final estimado em 0,2%, no máximo. Na realidade na maioria dos casos o número de operações é menor e o equipamento volumétrico estava calibrado em valores melhores que o limite tolerado. Assim, levando em conta o desvio no título inicial das soluções de HCl/LiCl e a manipulação posterior das soluções, poderemos esperar que os valores finais de concentração estejam ao redor de 0,4%, no pior dos casos.

Em baixa concentração de ácido foi considerado o pequeno teor de impurezas alcalinas do cloreto de lítio. Para tal, foi usado o valor de alcalinidade de 9×10^{-5} M encontrado por Vichi (45) que testou cloretos de lítio Baker Analised de diferentes lotes. De qualquer modo, os valores baixos de $[H^+]$ ficam prejudicados. O método utilizado para a titulação é descrito por Galembeck (75).

4.6 TÉCNICAS DAS MEDIDAS CINÉTICAS

4.6.1 COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL,METILIMINA) FERRO (II)

As medidas foram feitas em sala com ar condicionado, numa tentativa de evitar flutuações na temperatura do ambiente para maior estabilização do termostato. Infelizmente, devido a vários fatores, não houve muito sucesso neste ponto. Assim mesmo a oscilação da temperatura do banho se manteve dentro de $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$.

Com o auxílio de uma seringa plástica de 1 ml eram retiradas as amostras em intervalos de tempo adequados. Neste ponto, o aparelho utilizado apresenta a vantagem de utilizar apenas uma cela fixa de pequeno volume (0,4 ml) que é esvaziada com o auxílio de uma bomba. Isto implica, - obviamente, numa economia de substância e de tempo, permitindo portanto, leituras em intervalos de tempo relativamente curtos, em se comparando com outro aparelho onde fosse utilizada a mesma técnica de amostragem.

Pensando-se no fato da reação continuar ocorrendo na seringa e na cela após a amostragem, foram feitas várias determinações onde se verificou que a reação praticamente para em poucos segundos devido a queda da temperatura da solução retirada. Foi, devido à importância da troca de calor que se utilizou uma seringa de 1 ml que, pelo seu tamanho e formato, a facilita.

Ocorreu, também, a idéia de usar seringa resfriada com água. Não se usou tal, porém, uma vez que, além de dificultar o manuseio, devido aos tubos de condução, termostato, etc, não traria vantagem já que havia sido verificada a diminuição suficiente da velocidade da reação. Por outro lado, as leituras de transmitância eram feitas após um tempo padrão de retirada a amostra.

De tempos em tempos, eram verificados o zero e o 100% do aparelho. Este último era checado entre uma medida e outra quando o intervalo entre as amostragens se tornava mais longo e, para tal, foi utilizada água destilada uma vez que não se notou diferença entre a absorvitividade desta e as soluções de HCl/LiCl, no comprimento de onda utilizado.

Uma objeção que poderia ser feita, no que se refere ao uso de apenas uma cela, é o problema da sobra de material na mesma, o que falssearia a leitura seguinte. A experiência mostrou, porém, que com apenas uma lavagem com cerca de 0,5 ml de água (na verificação 100%) ou da solução em estudo, tal problema é evitado.

A concentração de complexo utilizada na reação foi da ordem de 10^{-5} M, o que permitiu, na maioria dos casos, o trabalho na faixa de transmitância de 18 à 75%. Isto implica em cerca de seis meias vidas. A adição

da substância no recipiente de reação era feita do seguinte modo: em primeiro lugar adicionava-se a solução de HCl/LiCl e esperava-se alguns minutos para que fosse alcançado o equilíbrio térmico; feito isto, adicionava-se, com auxílio de uma pipeta graduada em 0,05 ml, o volume de solução de complexo para que na temperatura de trabalho a força iônica do meio fosse 2,00, tendo em vista a densidade da solução.

4.6.2 COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL,IMINA) FERRO (II)

Neste caso, devido a grande velocidade da reação, em se comparando com o anterior, não foi possível utilizar a mesma técnica. Resolveu-se então, realizar a reação na própria cela registrando os valores de transmitância graficamente. Num aparelho Zeiss PMQ2, usou-se um suporte de cela termostatizável. Trabalhando-se com dois termostatos, um para o suporte e outro para o compartimento de celas, conseguiu-se uma termostatização dentro de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Como a temperatura da sala mostrou-se instável, apesar dos aparelhos de ar condicionado, este ótimo resultado só foi conseguido quando se diminuiu o conduto, que levava água termostatizada para o suporte de cela, para apenas 15 cm.

As celas, de vidro, utilizadas tinham um caminho ótico de 2,000 cm e eram da marca Zeiss.

Apesar de o registrador ter controle de velocidade, foi utilizado um cronômetro, tendo sido verificada uma ótima concordância nos valores de tempo obtidos por um e outro modo.

A temperatura da cela era controlada, durante a reação, por um termômetro fino da marca JUMO, tipo imersão total, permanentemente em contacto com a solução.

A adição da solução era feita do seguinte modo: em primeiro lugar adicionava-se 4,944 ml de solução HCl/LiCl com o auxílio de uma pipeta; após se verificar a termostatização, adicionava-se, com o auxílio de uma seringa termostatizada, 0,996 ml da solução do complexo; homogeneizava-se com uma agulha fina e esperava-se cinco minutos para que fosse atingido o equilíbrio térmico.

4.7 CÁLCULO E REPRODUTIBILIDADE DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS

As constantes foram calculadas numa calculadora de mesa Hewlett-Packard, 9820 A, programável. Uma cópia do programa encontra-se no adendo II.

Através dos gráficos $\ln A$ versus tempo, procedeu-se a uma escolha dos pontos em função da sua distância da reta média. Assim

quando algum ponto era eliminado, a constante era recalculada. A reprodutibilidade nos valores das constantes experimentais, obtidas em ocasiões diferentes, mostrou-se dentro de 1%.

4.8 ERROS DEVIDOS À VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO

Em valores baixos de acidez, o consumo de ácido pela reação pode ser significativo, não podendo, esta, ser considerada mais de primeira ordem. Tal fato foi contornado pelo controle de linearidade da curva $\ln A$ versus tempo. Assim, se a partir de um certo ponto se percebesse um encurvamento, desprezava-se esta última parte. Em caso de dúvida a experiência era refeita.

Como no caso do $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$ as medidas foram feitas em temperaturas relativamente altas, poderia-se pensar numa variação da concentração por evaporação. Tal efeito foi diminuído pelo uso de recipientes fechados e, pelo cuidado de não deixar um pequeno resto de solução, de modo que não fosse, o próprio volume do frasco, grande suficiente para permitir tal variação, por evaporação (mesmo admitindo a saturação do interior). Por outro lado, o controle da linearidade da curva, $\ln A$ versus tempo, eliminou tais efeitos, se é que existiram.

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

5.1. CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM DOS COMPLEXOS TRIS-(2-PIRIDIL, CETIMINAS) FERRO (II).

5.1.1. COMPLEXOS TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, METILIMINA) FERRO (II).

As medidas cinéticas foram realizadas no intervalo de concentração ácida compreendido entre 2×10^{-5} M e 2,00 M, em soluções de força iônica constante ($\mu = 2,00$), mantida pela adição de solução de LiCl.

Foram feitas medidas em tres temperaturas, ou seja, $52,85^{\circ}\text{C}$, $56,66^{\circ}\text{C}$ e $61,23^{\circ}\text{C}$. Repetiu-se várias experiências em cada temperatura, sendo que, as constantes encontradas apresentaram uma reprodutibilidade dentro de 1%. Os resultados experimentais estão nas tabelas 3a, 3b e 3c e a representação nos gráficos 2a, 2b e 2c. Os gráficos 1a, 1b e 1c, mostram algumas curvas representativas da variação do logarítmo natural dos valores de absorbância com o tempo.

Valores das constantes experimentais de velocidade para o complexo tris-(2-piridil, α -metil, metilimina) ferro (II).

Tabela 3a. $t = 52,85 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$ $\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)

Nº	$[\text{H}^+]$ /mol . dm ⁻³	$k_{\text{exp}} \times 10^5$ /s ⁻¹
1	2×10^{-5}	1,46
2	$7,8 \times 10^{-4}$	1,52
3	$1,44 \times 10^{-3}$	1,58
4	$2,11 \times 10^{-3}$	1,64
5	$3,43 \times 10^{-3}$	1,71
6	$1,621 \times 10^{-2}$	2,66
7	$4,042 \times 10^{-2}$	3,73
8	$7,978 \times 10^{-2}$	5,43
9	$1,200 \times 10^{-1}$	6,89
10	$1,992 \times 10^{-1}$	9,27
11	$2,803 \times 10^{-1}$	11,4
12	$4,823 \times 10^{-1}$	15,3
13	$8,061 \times 10^{-1}$	20,1
14	1,206	24,7
15	1,603	27,7
16	2,000	29,8

Tabela 3b. $t = 56,66 \pm 0,03$ °C $\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)

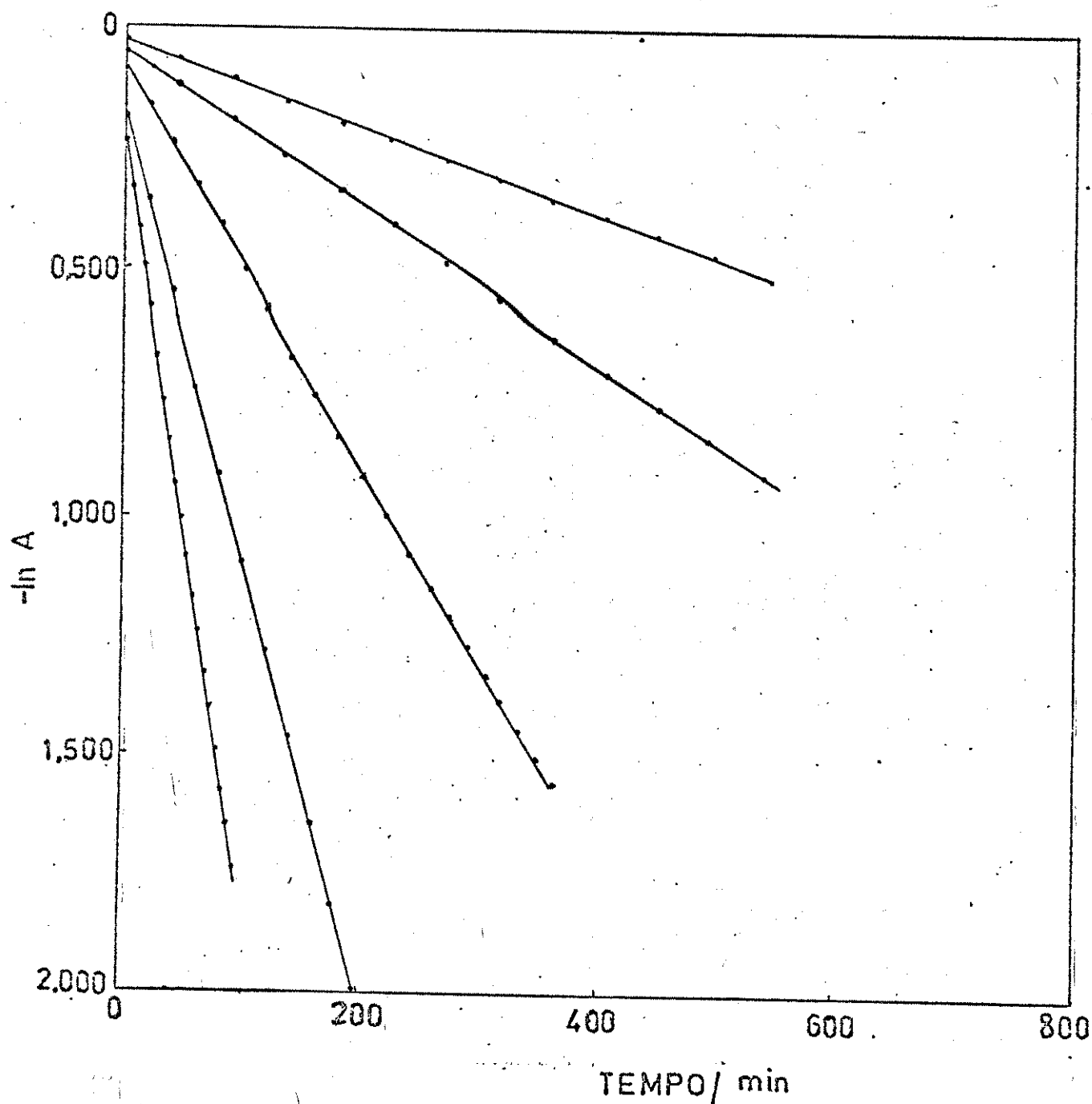
Nº	$[H^+]$ /mol . dm ⁻³	$k_{exp} \times 10^5$ /s ⁻¹
1	2×10^{-5}	2,66
2	$7,8 \times 10^{-4}$	2,78
3	$1,44 \times 10^{-3}$	2,85
4	$2,11 \times 10^{-3}$	2,95
5	$3,43 \times 10^{-3}$	3,10
6	$1,621 \times 10^{-2}$	4,58
7	$4,042 \times 10^{-2}$	6,20
8	$7,978 \times 10^{-2}$	9,14
9	$1,200 \times 10^{-1}$	11,3
10	$1,992 \times 10^{-1}$	15,9
11	$2,803 \times 10^{-1}$	19,4
12	$4,823 \times 10^{-1}$	26,0
13	$8,061 \times 10^{-1}$	33,4
14	1,206	41,7
15	1,603	46,2
16	2,000	51,5

Tabela 3c. $t = 61,23 \pm 0,03$ °C $\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)

Nº	$[H^+]$ /mol . dm ⁻³	$k_{exp} \times 10^5$ /s ⁻¹
1	2×10^{-5}	5,40
2	$7,8 \times 10^{-4}$	5,58
3	$1,44 \times 10^{-3}$	5,72
4	$2,11 \times 10^{-3}$	5,83
5	$3,43 \times 10^{-3}$	6,22
6	$1,621 \times 10^{-2}$	8,78
7	$4,042 \times 10^{-2}$	11,6
8	$7,978 \times 10^{-2}$	16,8
9	$1,200 \times 10^{-1}$	20,9
10	$1,992 \times 10^{-1}$	28,6
11	$2,803 \times 10^{-1}$	33,8
12	$4,823 \times 10^{-1}$	47,0
13	$8,061 \times 10^{-1}$	62,2
14	1,206	75,8
15	1,603	85,6
16	2,000	95,4

VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO.

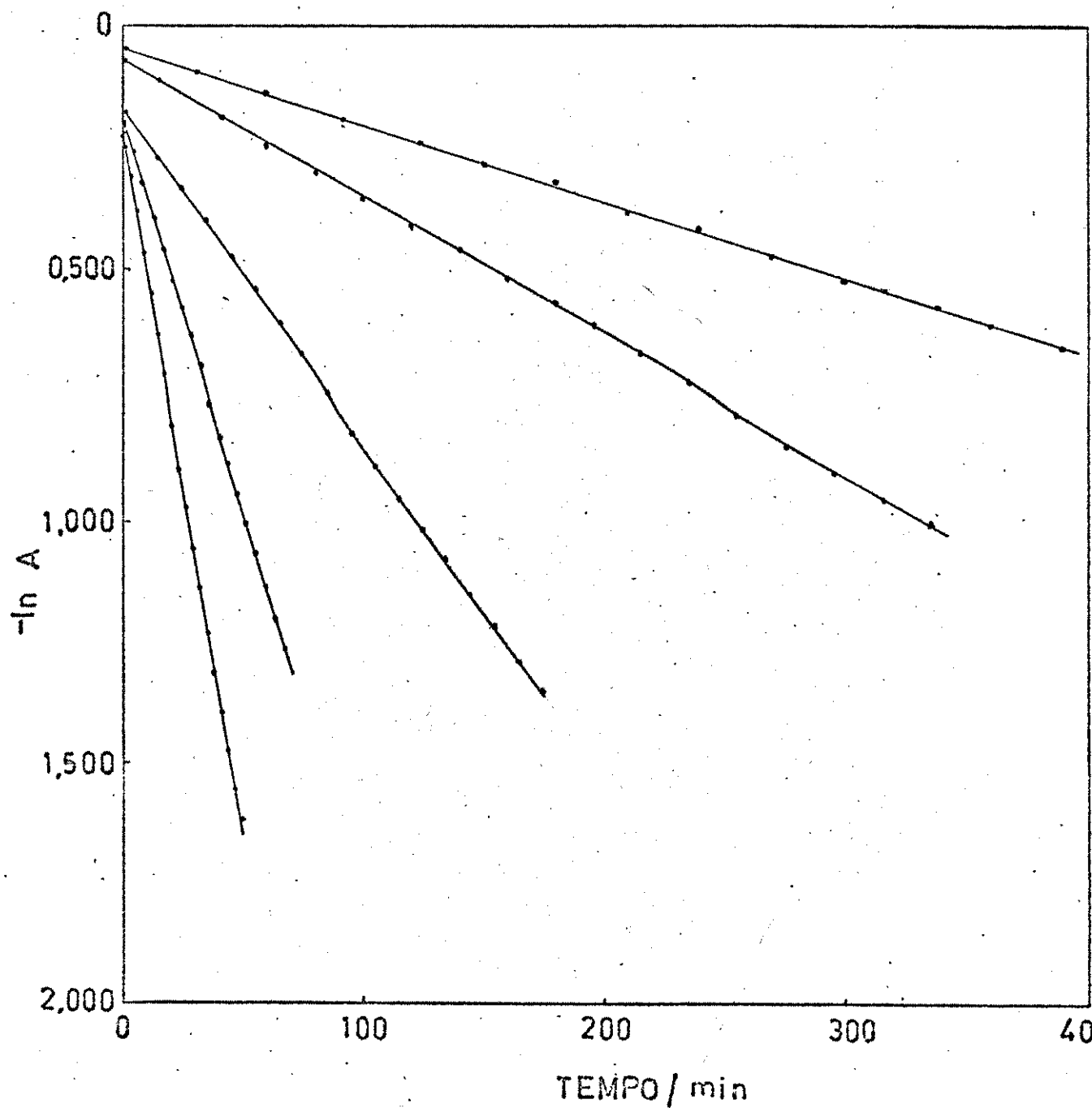
Gráfico 1a : $t = 52,85 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$ $\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)



De cima para baixo, as retas referem-se à concentração ácida de $2 \cdot 10^{-5}$ M (tampão), 0,016 M, 0,12 M, 0,48 M e 1,6 M em HCl, respectivamente.

Gráfico 1b : $t = 56,66 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

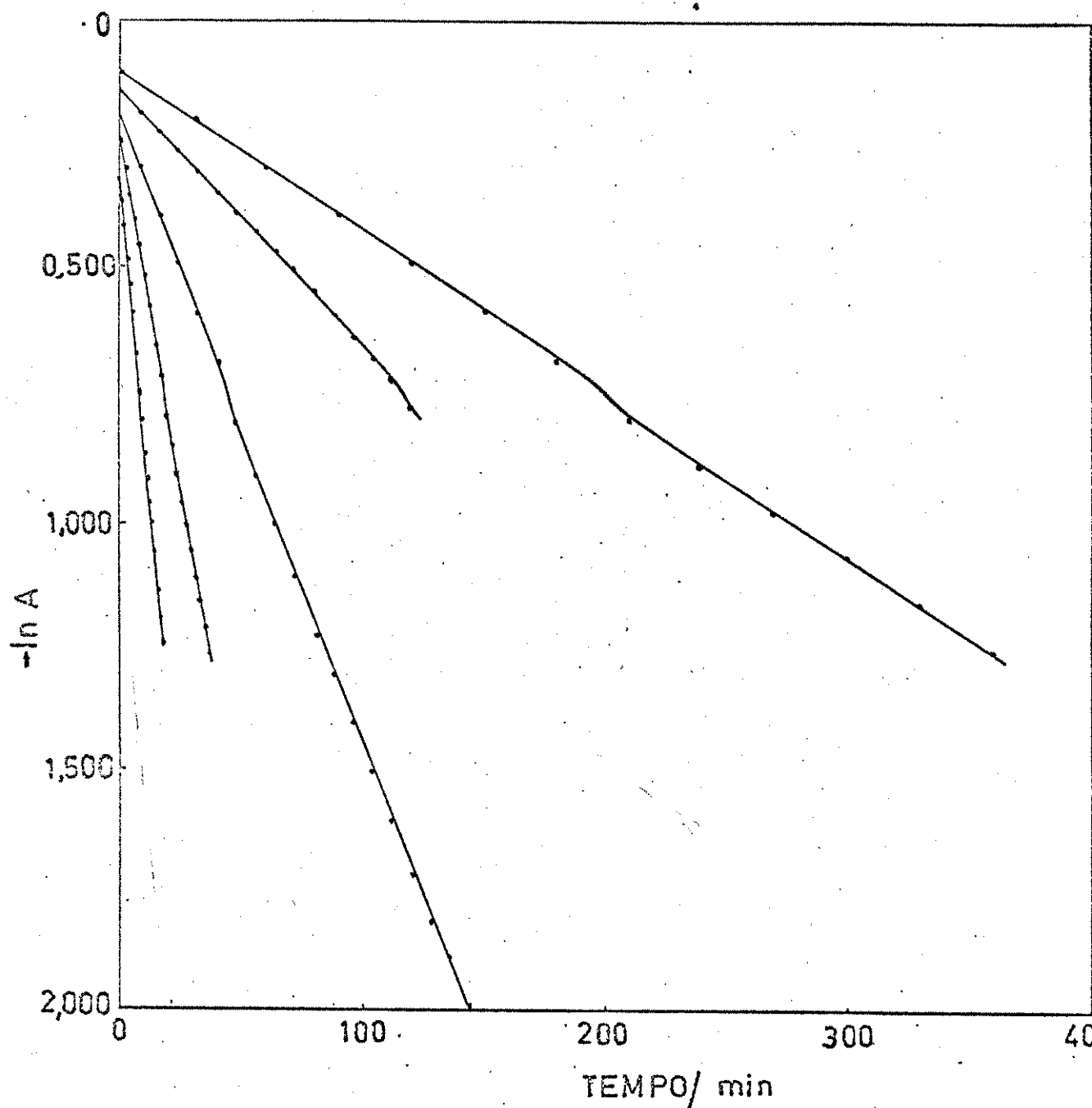
$\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)



De cima para baixo, as retas referem-se à concentração ácida de $2 \cdot 10^{-5}$ M (tampão), 0,016 M, 0,12 M, 0,48 M e 1,6 M em HCl, respectivamente.

Gráfico 1c : $t = 61,23 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)



De cima para baixo, as retas referem-se à concentração ácida de $2 \cdot 10^{-5}$ M (tampão), 0,016 M, 0,12 M, 0,48 M e 1,6 M em HCl, respectivamente.

GRÁFICOS DA VARIAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE COM A CONCENTRAÇÃO
HIDROGENIÔNICA, PARA O $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$.

Gráfico 2a : $t = 52,85 \pm 0,03^\circ\text{C}$

$\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)

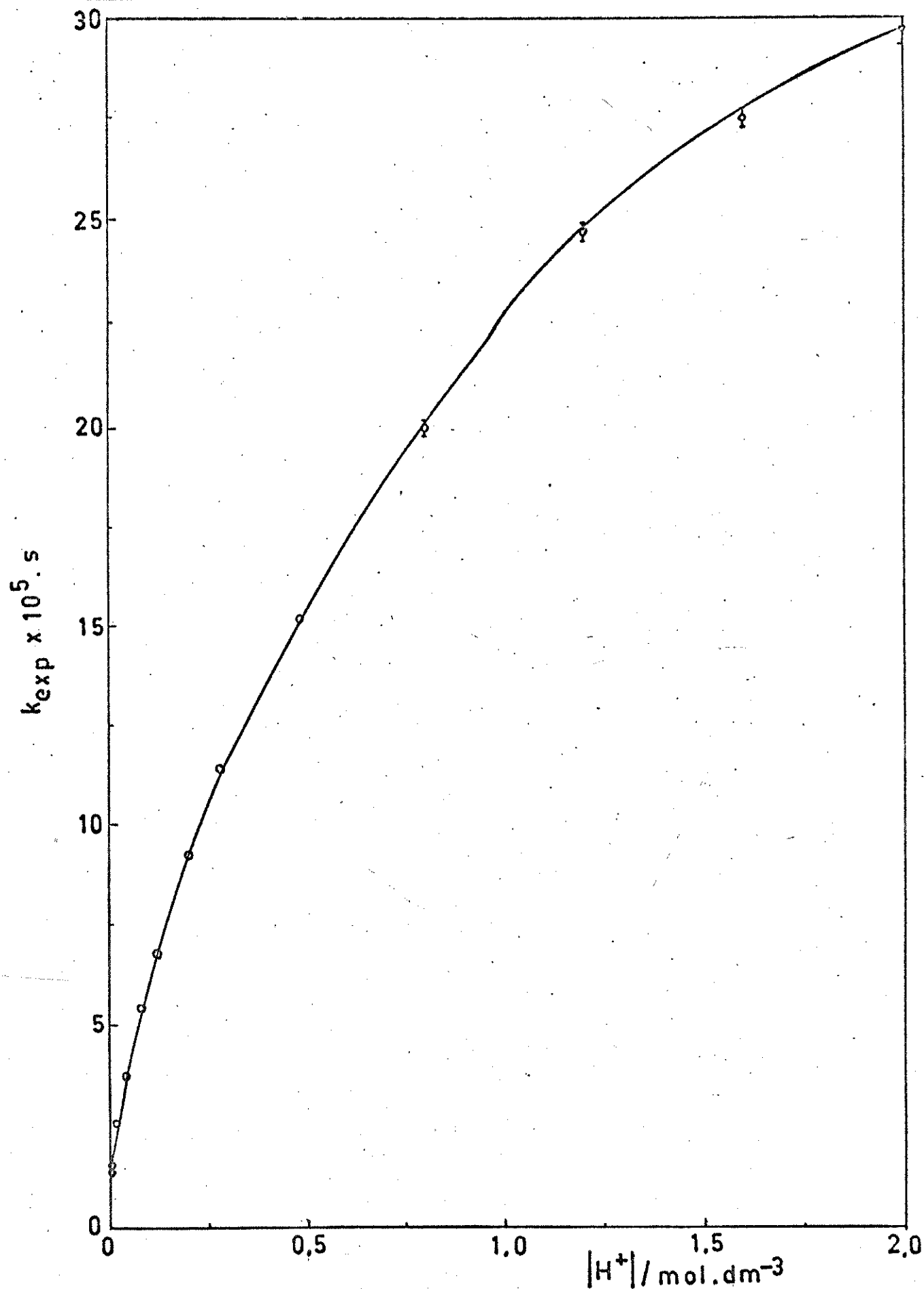


Gráfico 2b : $t = 56,66 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$ $\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)

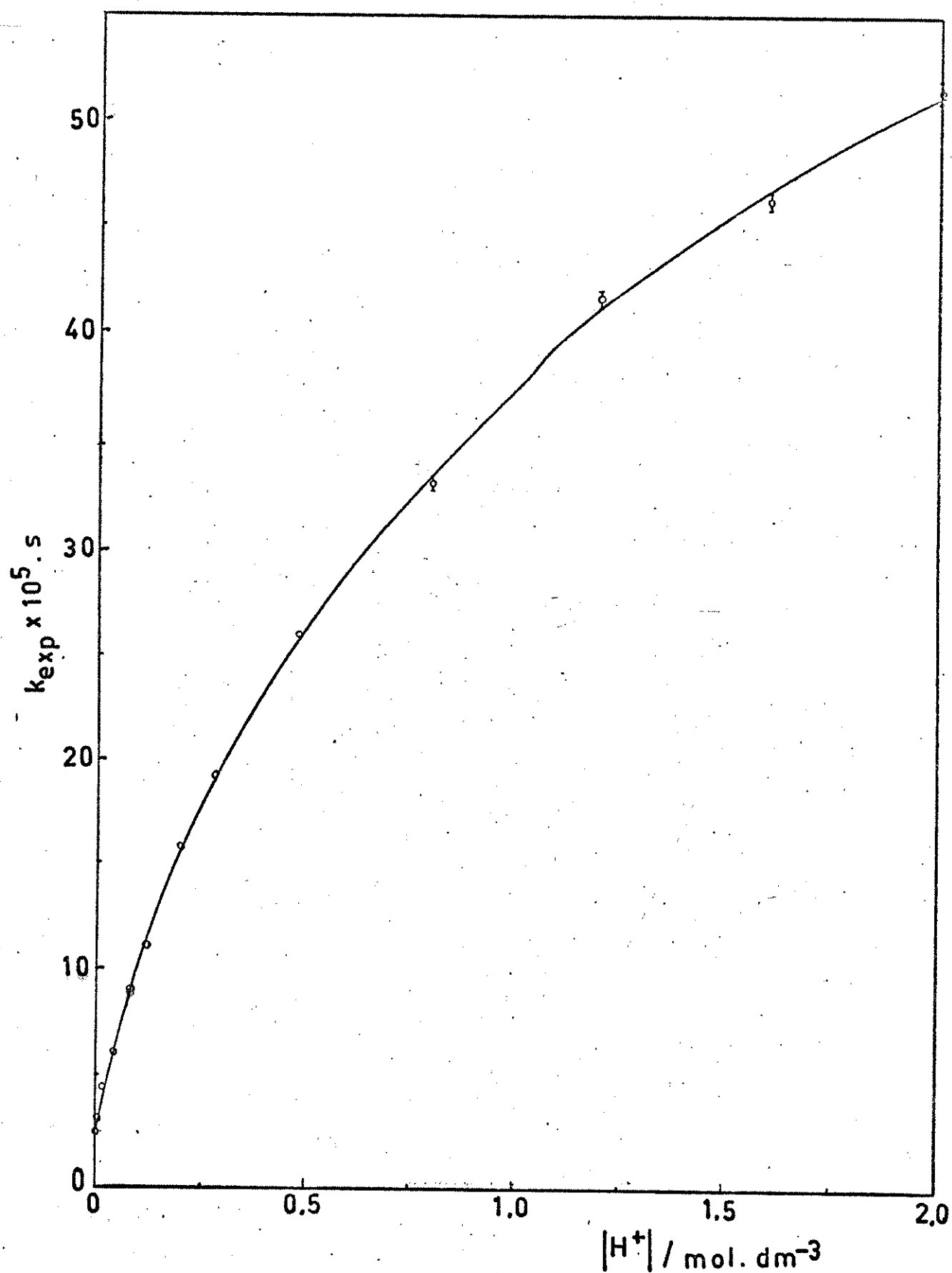
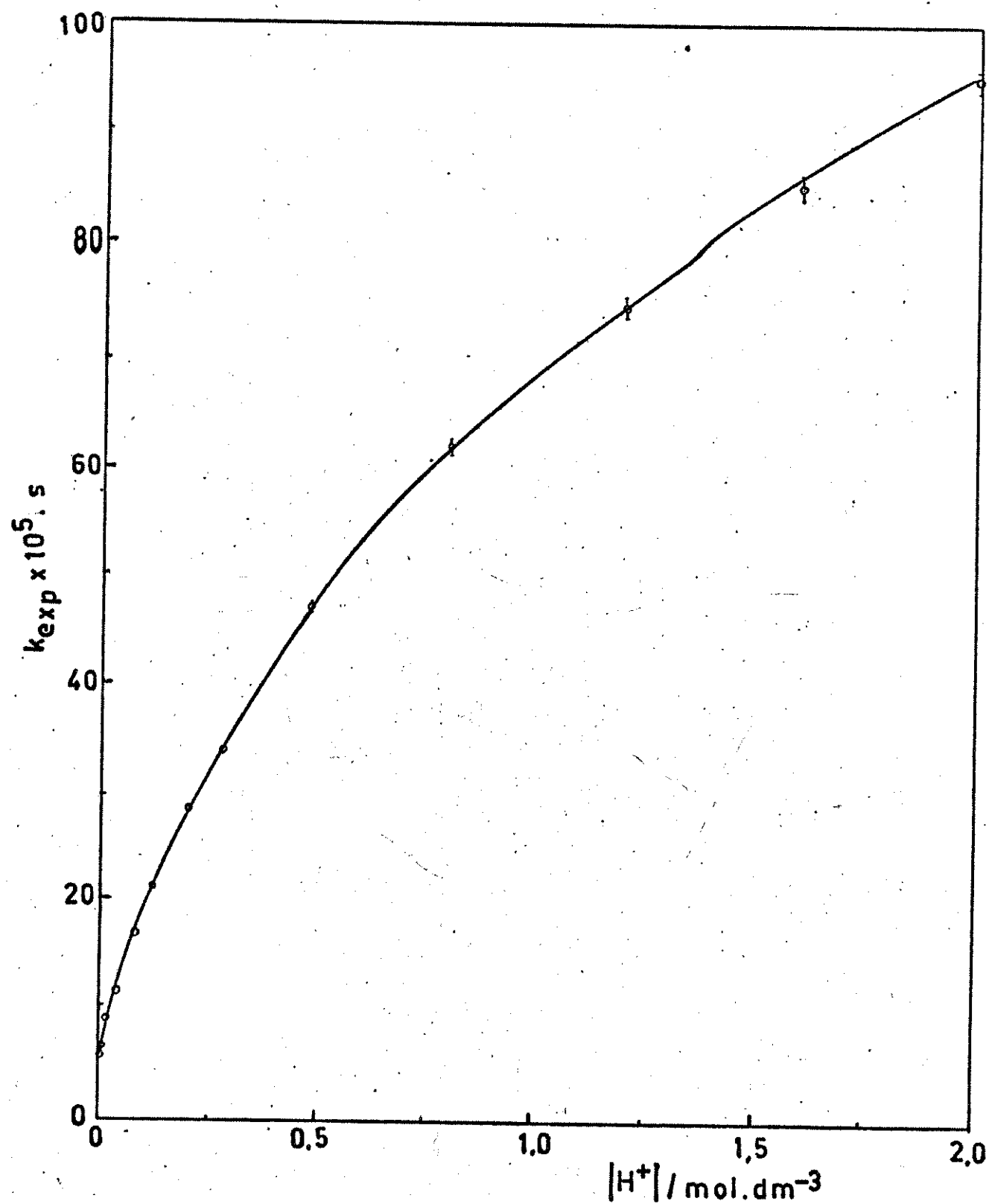


Gráfico 2c : $t = 61,23 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$ $\mu = 2,00$ (HCl + LiCl)



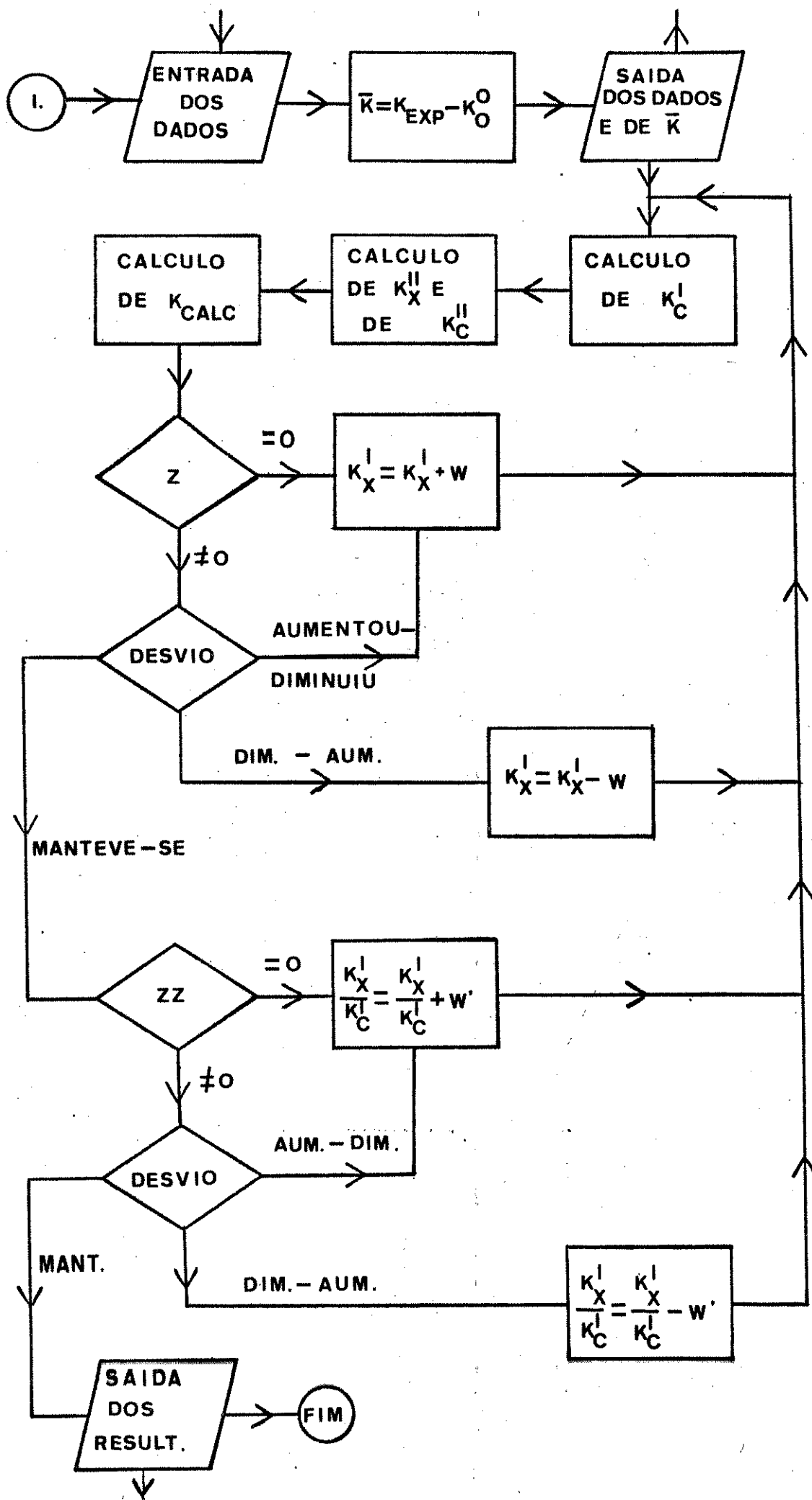
5.1.2. CÁLCULO DOS PARÂMETROS k_x^I , k_x^{II} , k_c^I E k_c^{II} PARA O COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, METILIMINA) FERRO (II).

Programa Aproximações

A partir de uma primeira estimativa de k_x^I e de k_x^I/k_c^I , este programa estima o valor do termo B e, portanto, k_x^{II} e k_c^{II} pela expressão e.6. Uma vez estimado B, são calculados os valores de $k_{calc(n)}$ usando a equação e.5. Segue-se a verificação do valor de Δ e, o cálculo continua através da variação de k_x^I com k_x^I/k_c^I constante até que se obtenha o Δ mínimo. Quando isto acontece há uma variação na relação k_x^I/k_c^I seguindo-se uma repetição do cálculo anterior a partir do último valor de k_x^I . É feita, então, a comparação dos valores de Δ obtidos com as diferentes relações k_x^I/k_c^I e, o processo continua em direção ao menor Δ possível.

Os resultados dos cálculos estão resumidos nas Tabelas 4a, 4b e 4c. Nos gráficos da sequência 3 estão as curvas A e B representativas dos dois caminhos paralelos de dissociação.

Na Tabela 5 estão relacionados os valores dos parâmetros k_o^O , k_x^I , k_c^I , k_x^{II} e k_c^{II} , a cada temperatura.



Resultados dos Cálculos para o complexo $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$

Tabela 4a. $t = 52,85 \pm 0,03^\circ\text{C}$

d médio = 1,8%

Nº	$[\text{H}^+]$ /mol . dm ⁻³	k_{exp} $\times 10^5/\text{s}^{-1}$	k_{calc} $\times 10^5/\text{s}^{-1}$	A $\times 10^5/\text{s}^{-1}$	B $\times 10^5/\text{s}^{-1}$
1	2×10^{-5}	1,46	1,46	0,009	0,009
2	$7,8 \times 10^{-4}$	1,52	1,53	0,031	0,035
3	$1,44 \times 10^{-3}$	1,58	1,58	0,056	0,065
4	$2,11 \times 10^{-3}$	1,64	1,64	0,080	0,095
5	$3,43 \times 10^{-3}$	1,71	1,74	0,122	0,156
6	$1,621 \times 10^{-2}$	2,66	2,54	0,353	0,727
7	$4,042 \times 10^{-2}$	3,73	3,73	0,507	1,77
8	$7,978 \times 10^{-1}$	5,43	5,39	0,592	3,34
9	$1,200 \times 10^{-1}$	6,89	6,91	0,629	4,82
10	$1,992 \times 10^{-1}$	9,27	9,53	0,660	7,41
11	$2,803 \times 10^{-1}$	11,4	11,8	0,676	9,68
12	$4,823 \times 10^{-1}$	15,3	16,3	0,691	14,2
13	$8,061 \times 10^{-1}$	20,1	21,2	0,701	19,1
14	1,206	24,7	25,2	0,705	23,0
15	1,603	27,7	27,9	0,709	25,7
16	2,000	29,8	29,7	0,710	27,6

$$d \text{ médio} = \text{desvio médio} = \frac{1}{N} \sum \frac{k_{\text{exp}} - k_{\text{calc}}}{k_{\text{exp}}} \times 100$$

Tabela 4b. $t = 56,66 \pm 0,03$ °C

d médio = 1,5%

Nº	$[H^+]$ /mol . dm ⁻³	k_{exp} x 10 ⁵ /s ⁻¹	k_{calc} x 10 ⁵ /s ⁻¹	A x 10 ⁵ /s ⁻¹	B x 10 ⁵ /s ⁻¹
1	2×10^{-5}	2,66	2,66	0,016	0,011
2	$7,8 \times 10^{-4}$	2,78	2,77	0,061	0,044
3	$1,44 \times 10^{-3}$	2,85	2,85	0,110	0,082
4	$2,11 \times 10^{-3}$	2,95	2,94	0,159	0,120
5	$3,43 \times 10^{-3}$	3,10	3,11	0,251	0,195
6	$1,621 \times 10^{-2}$	4,58	4,50	0,927	0,913
7	$4,042 \times 10^{-2}$	6,20	6,53	1,63	2,24
8	$7,978 \times 10^{-2}$	9,14	9,13	2,18	4,29
9	$1,200 \times 10^{-1}$	11,3	11,4	2,47	6,26
10	$1,992 \times 10^{-1}$	15,9	15,3	2,76	9,85
11	$2,803 \times 10^{-1}$	19,4	18,7	2,90	13,2
12	$4,823 \times 10^{-1}$	26,0	25,8	3,07	20,1
13	$8,061 \times 10^{-1}$	33,4	34,2	3,17	28,4
14	1,206	41,7	41,6	3,23	35,7
15	1,603	46,2	46,9	3,26	41,0
16	2,000	51,5	50,9	3,27	45,0

Tabela 4c. $t = 61,23 \pm 0,03 \text{ }^{\circ}\text{C}$

d médio = 1,2%

Nº	$[\text{H}^+]$ /mol . dm ⁻³	k_{exp} x 10 ⁵ /s ⁻¹	k_{calc} x 10 ⁵ /s ⁻¹	A x 10 ⁵ /s ⁻¹	B x 10 ⁵ /s ⁻¹
1	2×10^{-5}	5,40	5,39	0,029	0,017
2	$7,8 \times 10^{-4}$	5,58	5,56	0,113	0,067
3	$1,44 \times 10^{-3}$	5,72	5,71	0,205	0,124
4	$2,11 \times 10^{-3}$	5,83	5,86	0,298	0,182
5	$3,43 \times 10^{-3}$	6,22	6,16	0,475	0,296
6	$1,621 \times 10^{-2}$	8,78	8,64	1,87	1,36
7	$4,042 \times 10^{-2}$	11,6	12,3	3,56	3,41
8	$7,978 \times 10^{-2}$	16,8	17,0	5,06	6,58
9	$1,200 \times 10^{-1}$	20,9	21,0	5,93	9,69
10	$1,992 \times 10^{-1}$	28,6	27,7	6,86	15,4
11	$2,803 \times 10^{-1}$	33,8	33,7	7,66	20,6
12	$4,823 \times 10^{-1}$	47,0	46,2	9,05	31,7
13	$8,061 \times 10^{-1}$	62,2	61,5	10,4	45,7
14	1,206	75,8	75,6	11,5	58,7
15	1,603	85,6	86,2	12,6	68,3
16	2,000	95,4	94,7	13,6	75,7

GRÁFICOS DA VARIAÇÃO DOS TERMOS A e B DA EQUAÇÃO e.5 COM A CONCENTRAÇÃO
HIDROGENIÔNICA PARA O $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$.

Gráfico 3aA - Variação do termo A

$t. = 52,85 \pm 0,03^\circ\text{C}$

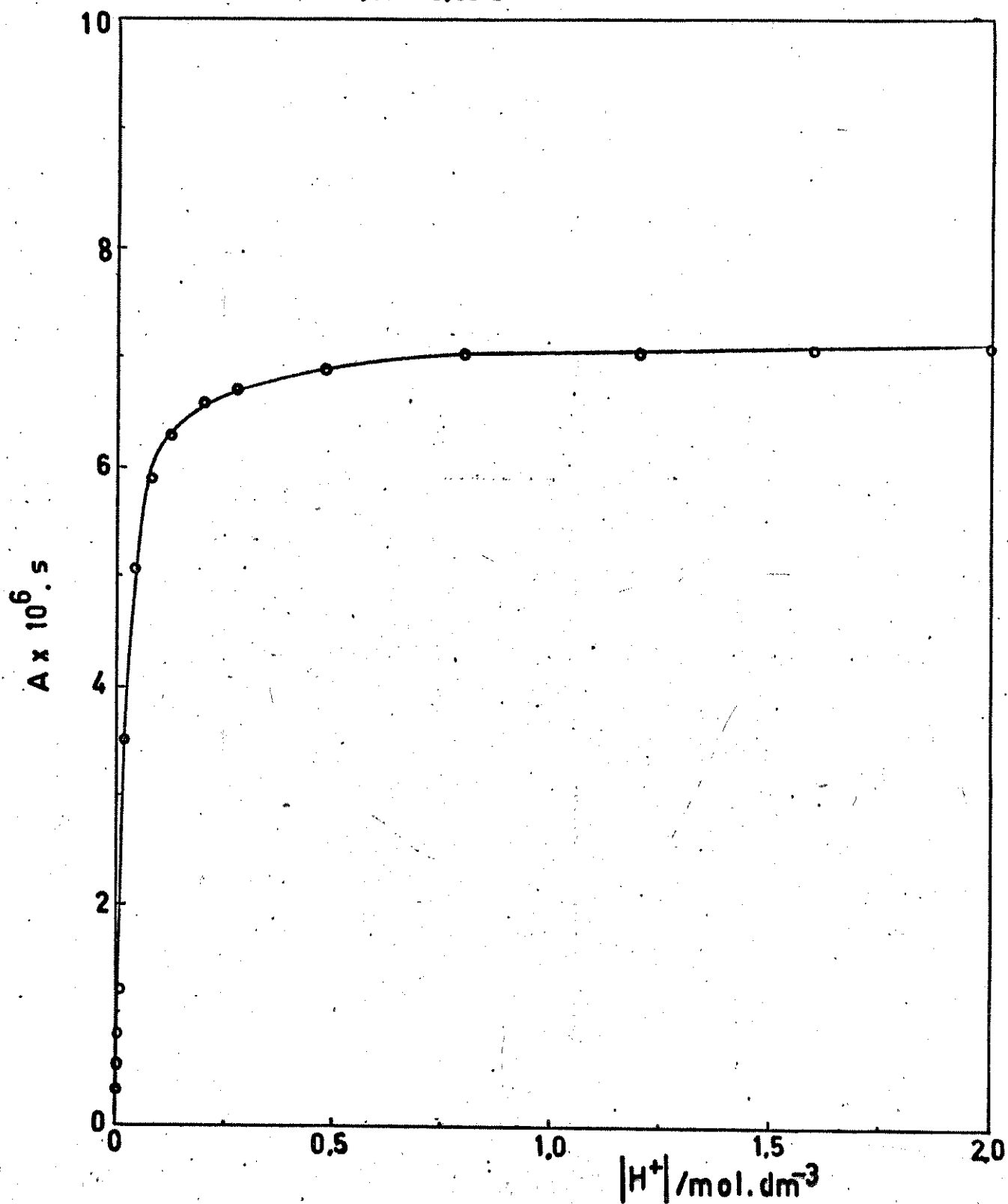


Gráfico 3aB - Variação do termo B

$t = 52,85 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

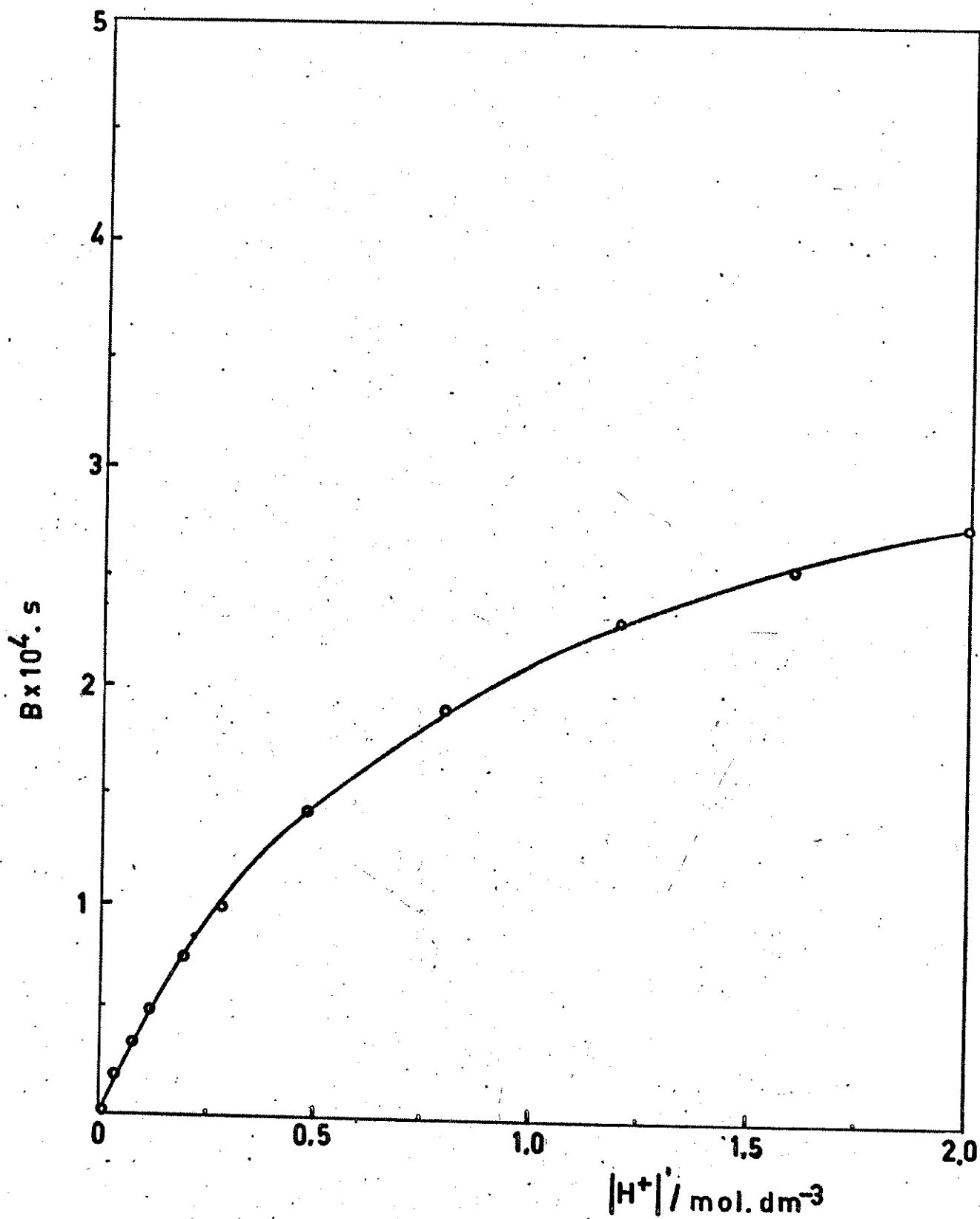


Gráfico 3bA - Variação do termo A

$t = 56,66 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

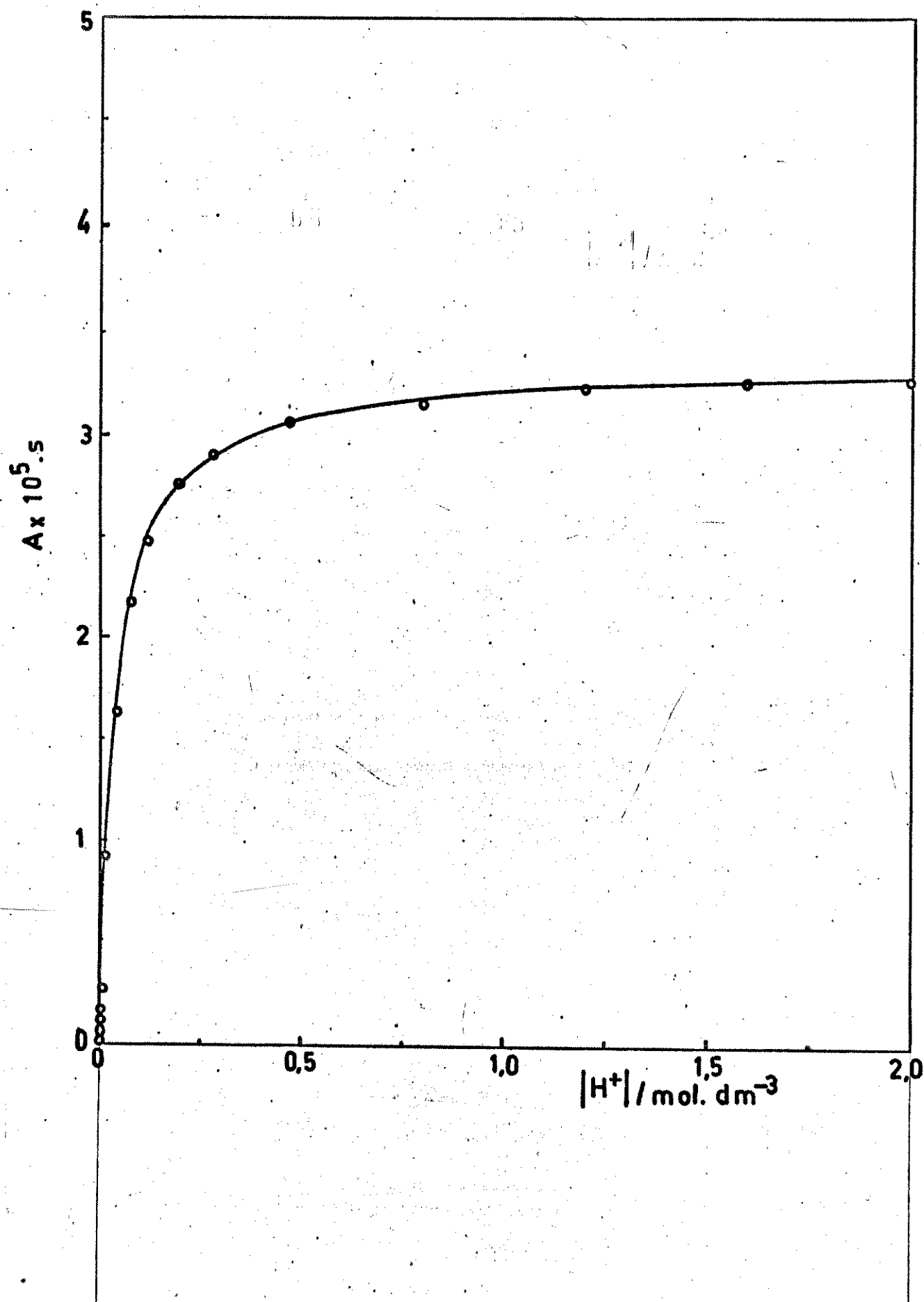


Gráfico 3bB - Variação do termo B
 $t = 56,66 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

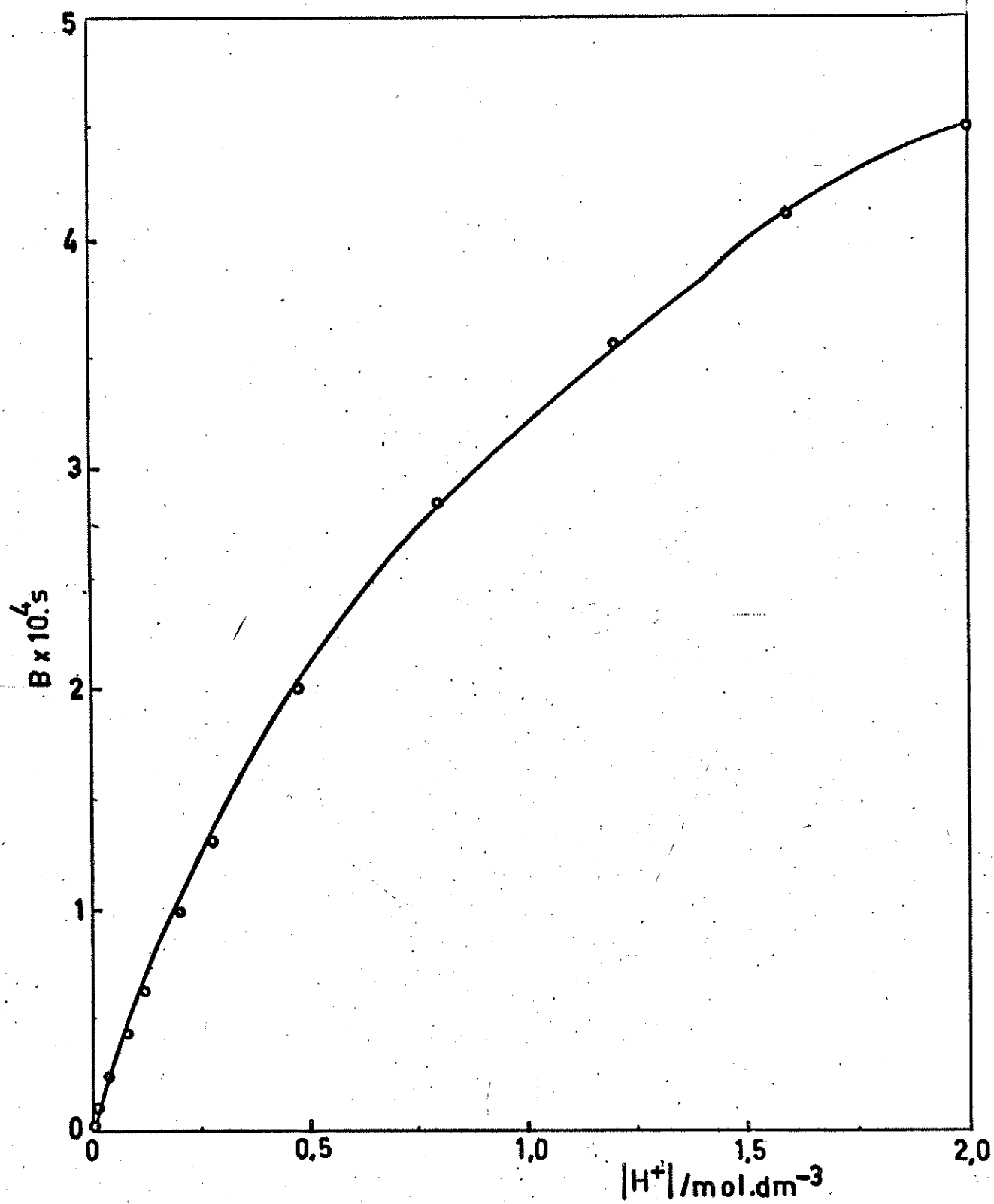


Gráfico 3cA - Variação do termo A

$t = 61,23 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

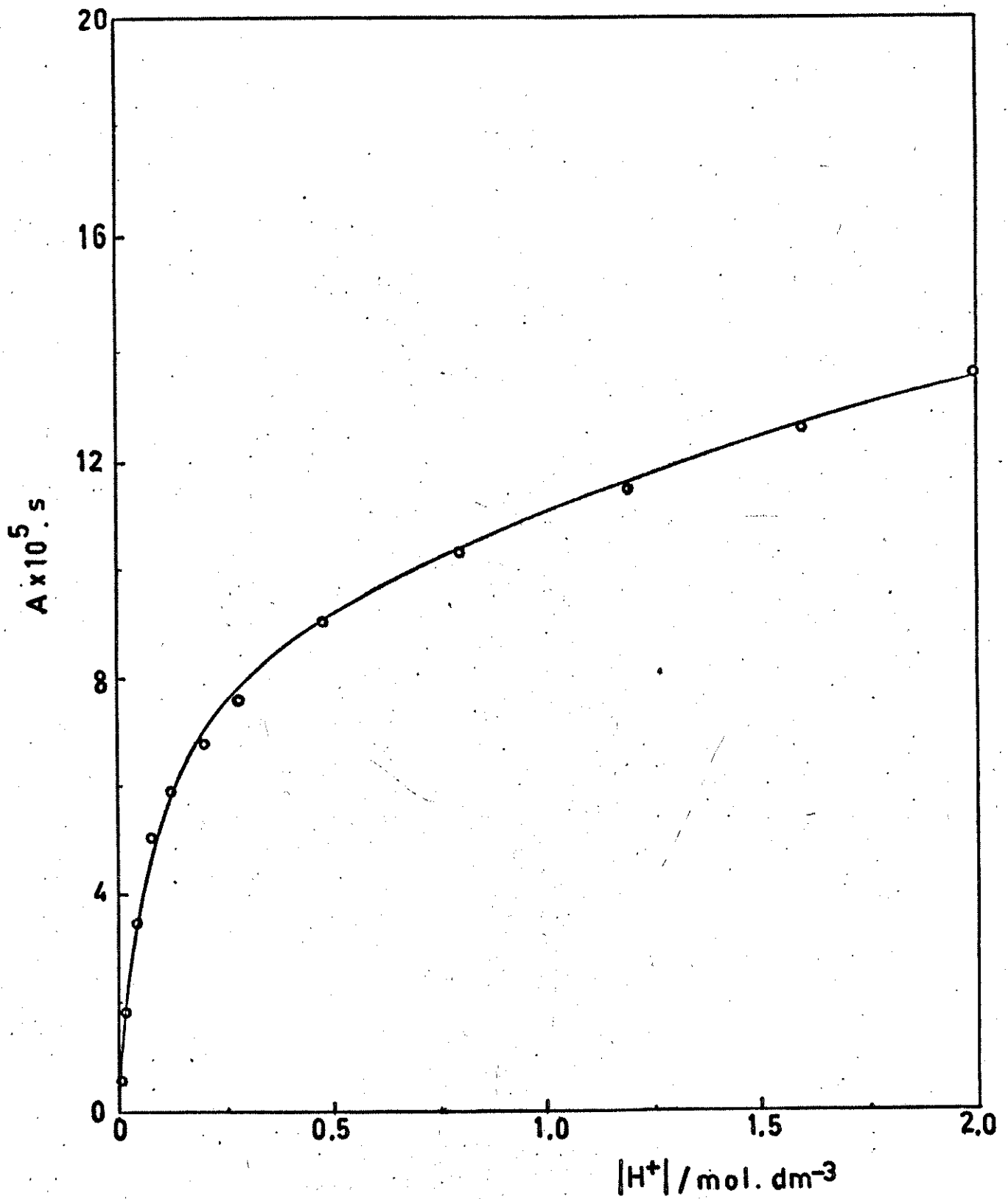


Gráfico 3cB - Variação do termo B

$t = 61,23 \pm 0,03^{\circ}\text{C}$

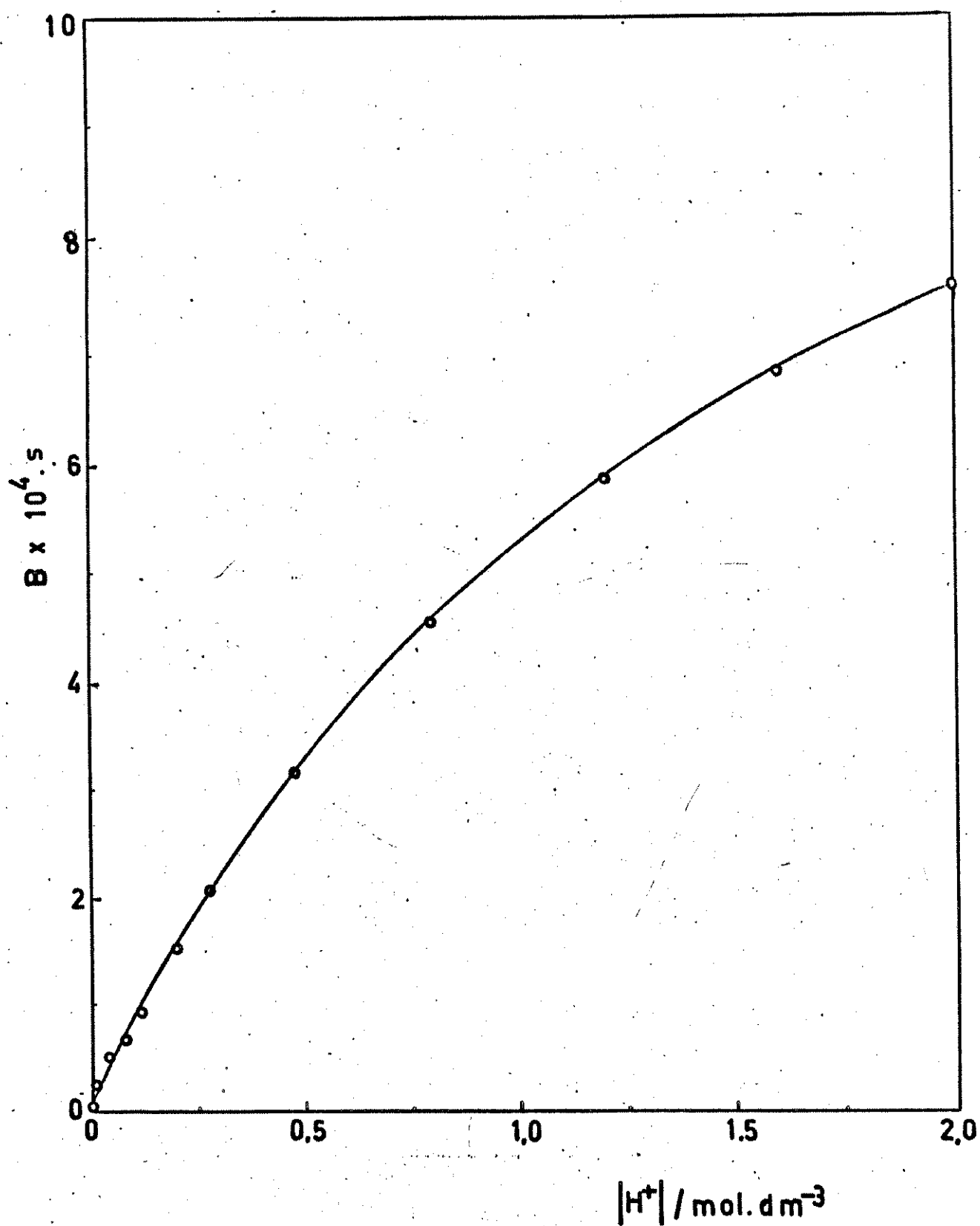


Tabela 5

Valores de k_x^I , k_c^I , k_x^{II} , k_c^{II} .

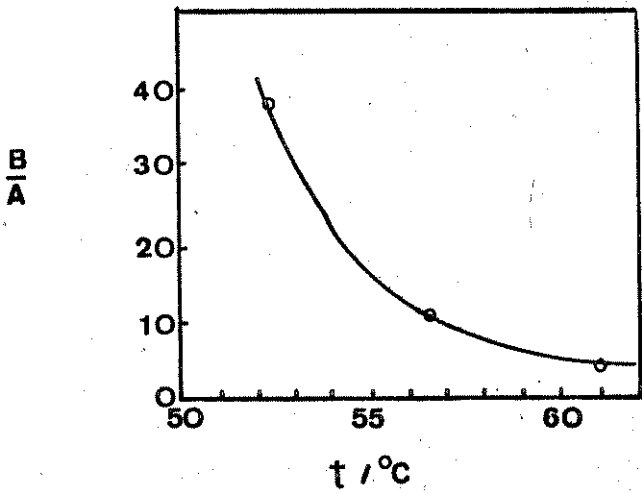
$t/^{\circ}\text{C}$	$k_x^I \times 10^5$ /s ⁻¹	$k_c^I \times 10^2$ /mol . dm ⁻³	$k_x^{II} \times 10^4$ /s ⁻¹	k_c^{II} mol . dm ⁻³	$k_o^o \times 10^5$ /s ⁻¹
52,85	0,703 ±0,020	1,63 ±0,05	3,95 ±0,05	0,864 ±0,025	1,56 ±0,02
56,66	3,34 ±0,20	4,22 ±0,20	7,44 ±0,20	1,30 ±0,05	2,66 ±0,03
61,23	9,50 ±0,60	6,82 ±0,90	15,2 ±0,03	1,77 ±0,03	5,38 ±0,05

Tabela 6

Valores de B/A à concentração 2,0 M de ácido e desvios médios das constantes calculadas.

$t/^{\circ}\text{C}$	B/A	d médio %
52,85	39	1,8
56,66	12	1,5
61,23	6	1,2

Gráfico 4 - Visualização gráfica da variação dos valores de B/A da Tabela 6 com a temperatura.



Nota-se facilmente, que o desvio médio encontrado, entre as constantes experimentais e as calculadas, vai diminuindo com o aumento da temperatura, acompanhando uma diminuição da relação B/A (Tabela 6 e Gráfico 4).

Como, em alta acidez, o termo B é bem maior que o A, uma pequena imprecisão no primeiro implica numa grande imprecisão no segundo, quando se pensa no método de cálculo usado. Deste modo, a precisão experimental fica sendo de grande importância, principalmente quando se está interessado em determinar os k_o e k_∞ de cada passo. No nosso caso, não foi possível determinar com boa precisão os valores de k_o^I e k_o^{II} por ser k_o^I muito pequeno para ser bem determinado mas, suficientemente grande para influir no valor de k_o^{II} . Podemos dizer, porém, que $k_o^{II} \approx k_o^o$. Por outro lado, $k_X^{II} \gg k_o^{II}$ e $k_X^I > k_o^I$, donde $k_X^{II} \approx k_\infty^{II}$ e $k_X^I \approx k_\infty^I$.

Como a relação B/A e o desvio médio (d médio) diminuem com o aumento da temperatura, o método de cálculo utilizado deve permitir uma melhor decomposição da curva experimental (k_{exp} versus $[H^+]$), e consequentemente melhores valores para os termos A e B, à temperaturas mais elevadas (digamos 70-80 °C). Por outro lado, à temperaturas mais baixas (digamos 30-40 °C) a contribuição do termo A deverá ser desprezível e, a curva experimental, k_{exp} versus $[H^+]$, deverá fornecer uma boa aproximação para a curva B. Deste modo, através dos seus valores de energia de ativação, a curva B poderá ser recalculada para temperaturas mais elevadas. A curva A, poderá então, ser obtida pela subtração $\bar{k}_{exp} - B$, com melhor precisão que a obtida pelo método de cálculo descrito. Assim, o procedimento acima permitiria uma melhor determinação dos parâmetros cinéticos de cada um dos caminhos paralelos de dissociação.

5.1.3 COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, IMINA) FERRO (II).

Como já foi dito anteriormente, não conseguimos reproduzir dentro do desejado, os valores das constantes de dissociação, apesar dos cuidados tomados.

É interessante notar que Murman e Healy (38), também, não conseguiram medir as constantes de dissociação ácida do complexo tris-(2-piridinalimina) ferro (II). Por outro lado, Krumholz (16), embora indique a preparação de 10 complexos do tipo aqui estudado, só dá valores aproximados das constantes de dissociação de 6 complexos. Entre os ausentes encontra-se o tris-(2-piridil, α -metil, imina) ferro (II).

É possível que a não reprodutibilidade nos valores das constantes, deva-se à uma oxidação do complexo.

Deixamos registrados na Tabela 7, os valores encontrados.

Tabela 7

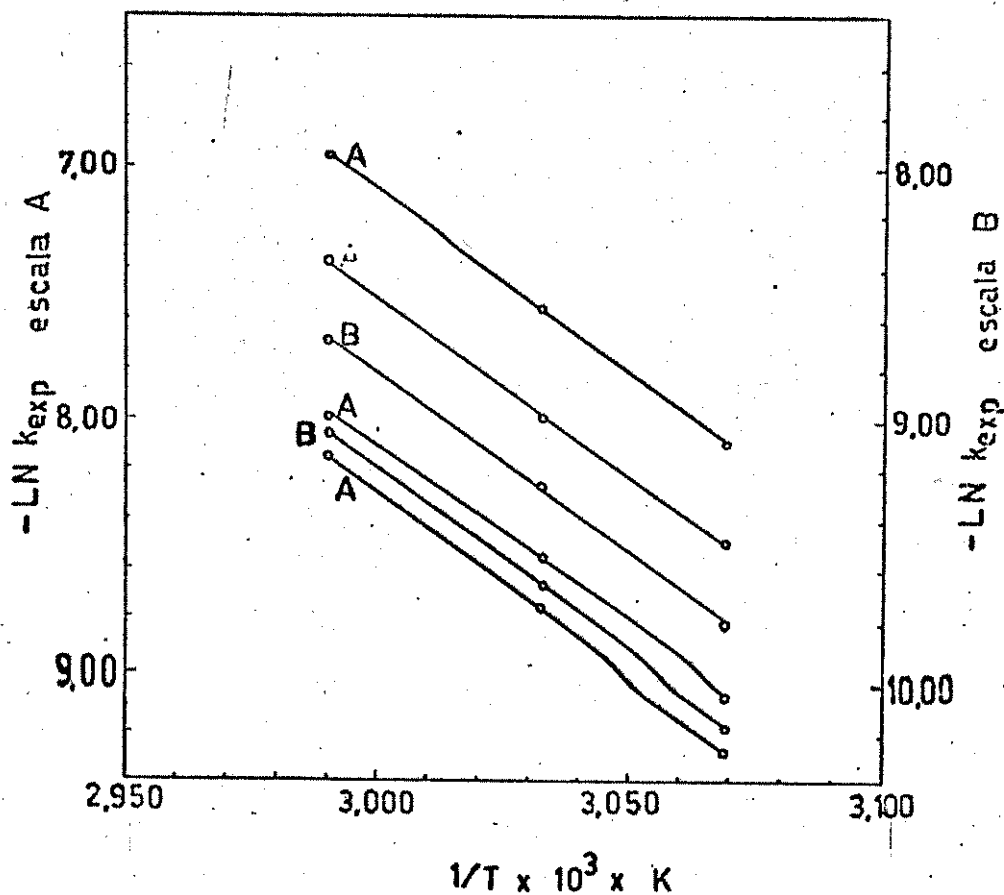
Constantes de dissociação ácida do complexo tris-(2-piridil, α -metil, imi-
na) ferro (II).

$t = 20,91 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$		$[\text{H}^+] = 0,280 \text{ N HCl}$	
Fração	Constante $\times 10^4$ /s ⁻¹		
A	3,30		
B	3,47		
C	2,95		
A ₁	4,27		
A ₂	4,03		

5.2. ENERGIAS DE ATIVAÇÃO - Complexo $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$

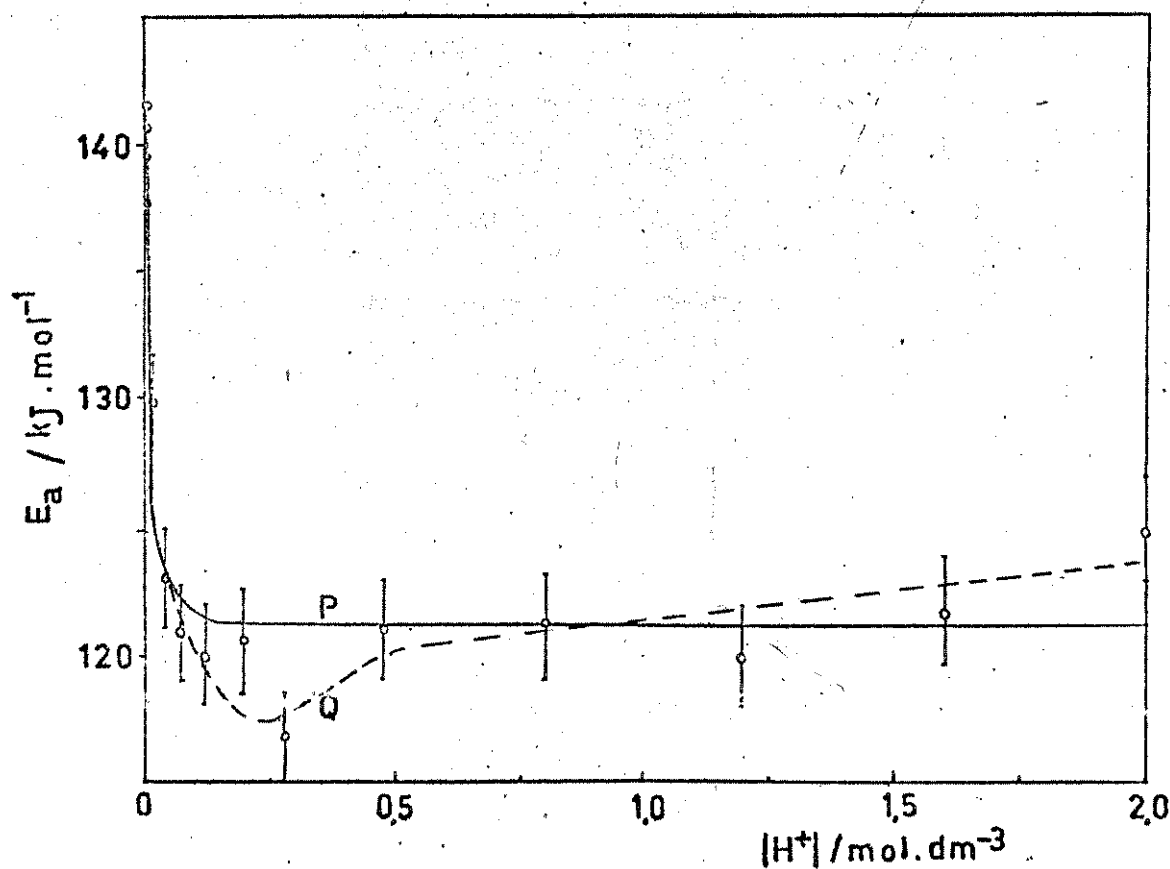
No Gráfico 5 tem-se a representação da variação do $\ln k_{\text{exp}}$ versus o inverso da temperatura absoluta. As energias de ativação aparentes de Arrhenius (E_a), relativas às constantes de pseudo primeira ordem, foram calculadas para todas as concentrações hidrogeniônicas experimentais.

Gráfico 5: Variação do logaritmo natural da constante experimental versus o inverso da temperatura absoluta.



- As letras A e B sobre as curvas referem-se às escalas A e B.
- De cima para baixo, as retas referem-se à concentração ácida de 2,00 M, 0,2 M, 0,8 M, 0,07 M e 0,28 M em HCl, respectivamente.

Gráfico 6: Variação da energia de ativação aparente de Arrhenius com a concentração hidrogeniônica.



A variação da energia de ativação com a concentração hidrogeniônica do meio, está representada no gráfico 6. Foram traçadas duas curvas, P e Q, pois não se pode dizer com segurança qual delas é mais representativa. De qualquer modo, as duas possibilidades estão colocadas. A verificação da existência ou não, de um mínimo nos valores de energia e ativação, ao redor de $[H^+] = 0,3 M$, seria bastante trabalhosa, pois além da exigência de maior precisão seria necessário realizar um número muito grande de medidas de constante de velocidade. Como tal verificação não é de interesse deste trabalho, deixamos este problema para uma outra oportunidade.

5.2.1. ESTIMATIVA DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO À ACIDEZ ELEVADA (E_{∞}^{-I} e E_{∞}^{-II}) DO COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, METILIMINA) FERRO (II).

Como já foi visto, para o $Fe(PMM)_3^{2+}$, em acidez elevada, o termo B é muito maior que A ($k_{\infty}^{II} \gg k_{\infty}^I$). Então, a energia de ativação à acidez elevada deve corresponder com maior proximidade à energia de ativação do caminho II (rompimento em primeiro lugar da ligação ferro-nitrogênio piridínico). Deste modo, baseados neste raciocínio e nos dados da Tabela 8, estimamos a energia de ativação do caminho II, à acidez infinita, como sendo $121 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($29 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Tabela 8

Ligante	k_{∞} / s^{-1}	$-\ln k_{\infty}$	E_{∞} / kJ	Referencia
GMI	$7,5 \times 10^{-6}$	11,8	$127,6 \pm 4,2$	(22)
bipy	8×10^{-3}	4,8	$108,8 \pm 4,2$	(30)
PMI				
(I)	$7,2 \times 10^{-5}$	9,5	$119,2 \pm 7,1$	(45,46)
(II)	$2,3 \times 10^{-4}$	8,4	$119,4 \pm 4,2$	(45,46)
PPI				
(I)	$4,3 \times 10^{-4}$	7,8	$116,7 \pm 2,5$	(45,46)
(II)	$2,2 \times 10^{-3}$	6,1	$108,8 \pm 4,2$	(45,46)

GMI = glioxalbismetilimina

bipy = bipyridina

PMI = piridinal-metilimina

PPI = piridinal-n-propilimina

Observando-se os valores de energia de ativação acima tabelados, percebe-se que o $\text{Fe}(\text{PMI})_3^{2+}$ apresenta os maiores, dentre os piridin complexos. Como no caso do $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{2+}$ temos mais um metila ligado ao carbono α , é lícito esperar um certo aumento na energia de ativação deste complexo, em se comparando com o $\text{Fe}(\text{PMI})_3^{2+}$, devido a: a) impedimento estérico que impede a livre rotação ao redor da ligação C-C do anel metino-ferro (II); b) efeito indutivo aumentando a basicidade dos nitrogênios ligantes.

Para o caminho I, esperamos uma energia de ativação ainda maior, já que a basicidade do nitrogênio alifático é maior.

Com base nas considerações acima, calculamos o valor da energia de ativação do caminho I à acidez elevada, como segue:

Cálculo de E_∞^I

Sabemos que, $k = A e^{-E_a/RT}$ (Arrhenius), portanto,

$$k_\infty^I = A e^{-E_\infty^I/RT} \quad \text{e} \quad k_\infty^{II} = A e^{-E_\infty^{II}/RT}, \quad \text{donde,}$$

$$\ln(k_\infty^{II}/k_\infty^I) = \frac{E_\infty^I - E_\infty^{II}}{RT} \quad (\text{e.13})$$

Como não podemos, no nosso caso, obter bons valores de k_o^I e k_o^{II} , a determinação de k_∞^I e k_∞^{II} fica prejudicada. Sabemos, porém, pela observação das curvas $k_{\text{exp}} \times [\text{H}^+]$ (veja também ref. 45,46), que $k_x^I > k_o^I$ e $k_x^{II} \gg k_o^{II}$. Deste modo,

$$\frac{k_\infty^{II}}{k_\infty^I} = \frac{k_x^{II} + k_o^{II}}{k_x^I + k_o^I} \approx \frac{k_x^{II}}{k_x^I + k_o^I} \ll \frac{k_x^{II}}{k_x^I}$$

Daf, pela equação 13, chega-se a $E_\infty^I - E_\infty^{II} \approx 9 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,2 \pm 0,4 \text{ kcal}$). Como $E_\infty^{II} = 121 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($29 \pm 1 \text{ kcal}$), $E_\infty^I \approx 130 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($31,2 \pm 1,4 \text{ kcal}$).

5.3. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CONSTANTES k_c .

As constantes k_c para ambos os caminhos de dissociação são dadas pela equação e.12):

$$k = \frac{k_2 + k_3}{k_4} + \frac{k_2 + k_3}{k_6} K \quad (\text{e.12})$$

Nesta equação, válida para os dois caminhos de dissociação, $K = k_5 / k_4$ é a constante de equilíbrio ácido-base do intermediário semi-ligado.

É interessante uma comparação entre os valores de k_c^I e k_c^{II} obtidos neste trabalho com os valores descritos para outros complexos ferro (II) - α -diiminas. Esses valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9

Ligante	k_c^I / mol dm ⁻³	k_c^{II} / mol dm ⁻³
GMI	0,1 (a)	-
bipy	-	0,4 (b)
PMI	$1,0 \times 10^{-2}$ (c)	1,8 (c)
PPI	$2,0 \times 10^{-2}$ (d)	3,0 (d)
PMM	$1,6 \times 10^{-2}$ (e)	0,86 (e)

(a) Ref. (82) 50-60°C em HCl-LiCl 0,5 M.

(b) Ref. (28,30) 25°C em HCl-LiCl 2,2 M.

(c) Ref. (45,46) 52,60°C em HCl-LiCl 2,0 M.

(d) Ref. (45,46) 40,60°C em HCl-LiCl 2,0 M.

(e) Este trabalho, 52,85°C em HCl-LiCl 2,0 M.

Pode-se observar que os valores de k_c variam na seguinte ordem: k_c^I (PMI) < k_c^I (PMM) < k_c^I (PPI) < k_c (GMI) < k_c (bipy) < k_c^{II} (PMM) < k_c^{II} (PMI) < k_c^{II} (PPI).

Os valores de k_c dependerão essencialmente do segundo termo da equação e.12 (45,46,76,77). Como $k_2 \gg k_3$ e k_2 é independente da natureza do ligante (45,46), as diferenças nos valores de k_c para os diferen

tes complexos dependerão muito da relação K/k_6 . Em termos das basicidades dos átomos de nitrogênio livres nos intermediários semi-ligados pode-se admitir a provável ordem (veja Figura 8):

$$K(VI) < K(I) \approx K(III) < K(V) < K(VIII) < K(II) \approx K(IV) < K(VII)$$

Com base em efeitos eletrônicos e estéricos que operam nos intermediários semi-ligados (45,46), pode-se admitir a seguinte ordem nos valores de k_6 :

$$k_6(IV) > k_6(VIII) > k_6(III) > k_6(VII) > k_6(II) > k_6(VI) > k_6(V) > k_6(I)$$

Destas duas sequências chega-se à:

$$k_c^{VIII} > k_c^{II} > k_c^V > k_c^{IV} > k_c^I > k_c^{VII} > k_c^{VI} > k_c^{III}$$

ou,

$$k_c^{II}(PPI) > k_c^{II}(PMI) > k_c^{II}(PMM) > k_c(bipy) > k_c(GMI) > k_c^I(PPI) > k_c^I(PMM) > k_c^I(PMI)$$

que corresponde à ordem experimental.

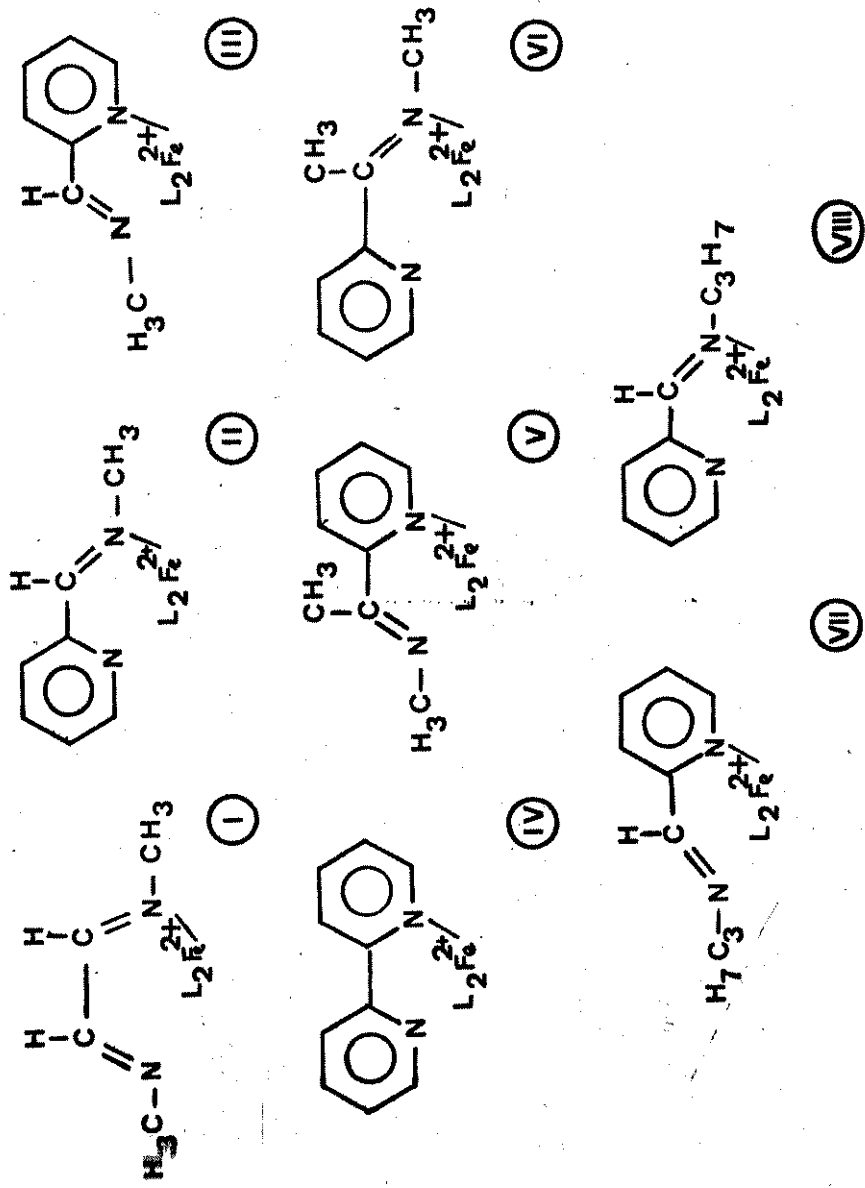


Figura 8 - Intermediários semi-ligados.

6. TENTATIVA DE CORRELAÇÃO ENTRE A ENERGIA DAS TRANSIÇÕES
d- π^* E AS CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS FERRO
(II)- α -DIIMINAS.

Como já foi citado anteriormente (vide 3.8), Murmann e Healy (38) encontraram certa relação entre a basicidade do nitrogênio alifático e as constantes de velocidade da dissociação ácida dos complexos tris-(2-piridinalalquilimina) ferro (II).

Pensando na transição d- π^* , atribuída à banda na região do visível (500-600 nm), característica deste tipo de complexos, ocorreu-nos a idéia de tentar relacionar tal transição com as constantes de dissociação dos compostos em estudo.

Para efeito de raciocínio, vamos dividir os complexos em dois grupos, em função do substituinte R no ligante. Se R=H, teremos as aldiminas e, se R=alquila, teremos as cetiminas.

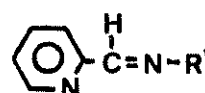


Figura 9.

Aldiminas

Tabela 10

t = 24,2°C $[H^+] = 0,25 \text{ M}$ $\mu = 1,00 \text{ (NaCl-HCl)}$



R'	$k_{diss} \times 10^5$ /s ⁻¹ (a)	Ea /kJ	pKa (amina) R'NH ₂ (a)	λ_{max} /nm (b)	E _{d-π^*} /kK (e)
CH ₃	1,17	119 ± 2 (d)	10,64	551	18,15
C ₂ H ₅	6,98		10,44	556	17,99
n-C ₃ H ₇	11,68	117 ± 2 (d)	10,35	560	17,86
n-C ₄ H ₉	10,90		10,61	560	17,86
i-C ₃ H ₇	198		10,72	563 ^(a)	17,76
C ₆ H ₅	9300 ^(c)	93 ^(c)	4,63 ^(d)	574	17,42

(a) - ref. (38); (b) - ref. (79); (c) - ref. (68), 25°C, $[H^+] = 0,12 \text{ N H}_2\text{SO}_4$,
(d) - ref. (45); (e) - admitindo $\lambda_{max} \pm 1 \text{ nm}$ teremos em kK $\pm 0,03$.

Sabe-se que, quanto maior o parâmetro $10 Dq$, maior a retrodoação (back donation) (80,81). Teremos, deste modo, com a estabilização dos orbitais t_{2g} , um aumento na energia de transição $d-\pi^*$, logo uma maior retrodoação. Podemos esperar, portanto, que as constantes de dissociação, do complexos em questão, devem aumentar com a diminuição da energia da transição $d-\pi^*$ (diminuição da retrodoação), salvo efeitos estéricos que também serão discutidos.

Em função do ligante, a transição em questão, que é um reflexo da formação do anel metino-ferro (II), pode ser afetada por vários fatores. Entre eles podemos destacar a basicidade dos nitrogênios ligantes, a disponibilidade dos orbitais π^* para a retrodoação e os impedimentos estéricos que, ou dificultam a planaridade do anel Fe-metino ou provocam um aumento na distância Fe-N.

Levando em conta, então, os fatores acima, chegamos às mesmas conclusões de Murmann e Healy (38) no que se refere aos cinco primeiros compostos da Tabela 10. Assim é que, no caso de $R' = CH_3$, C_2H_5 e $n-C_3H_7$, a dissociação das espécies seria governada por efeitos eletrônicos que se refletiriam principalmente nas ligações σ Fe-N (efeito da basicidade dos N). Por outro lado, no caso de $R' = n-C_4H_9$, $i-C_3H_7$, impedimentos estéricos exerceriam um papel suficientemente importante para se oporem ao efeito eletrônico. Nossas considerações, porém, são um pouco melhor sustentadas pelos valores das energias das transições $d-\pi^*$, que seguem mais de perto a tendência das constantes de dissociação, que os valores dos pK_a das aminas correspondentes aos nitrogênios alifáticos. Não se deve esquecer, também, que os valores de energia da transição $d-\pi^*$, considerados são intrínsecos das espécies em estudo, enquanto que, os valores dos pK_a das aminas são uma aproximação discutível. É claro que uma ótima relação não pode ser esperada uma vez que a correspondência ótima seria com os valores de $10 Dq$. Além disso, deve-se pensar que a H_2O tem um papel importante e, que não é fácil perceber como e, em que extensão, os substituintes podem afetar a sua atuação. Não podemos esquecer, também, os possíveis impedimentos estéricos no estado de transição.

Um apoio para as nossas tentativas de relacionamento, é o caso do complexo tris-(2-piridinal fenilimina) ferro (II) e seus derivados substituídos no anel benzênico. Este complexo se decompõe rapidamente e de modo independente da acidez (68). Jogando com substituintes sobre o anel benzênico (p-fluor, penta fluor, p,m-Me, 3,4-diMe, 3,5-diMe e p-OMe) Burgess e Prince (68) tentaram mostrar, através de especulações sobre as ligações σ e π , ferro-nitrogênio, que os efeitos existentes não são estéricos mas apenas eletrônicos.

No caso do penta fluor derivado, a dissociação mostra-se dependente da concentração ácida, o que foi interpretado em termos de pontes de hidrogênio entre os átomos de fluor e moléculas de água protonadas (68). Neste mesmo trabalho, porém, os autores mostram que o p-fluor derivado não apresenta dependência da acidez, na decomposição, fato que tende a prejudicar a explicação dada para o penta fluor substituído.

Não podendo perceber, claramente, como poderiam ocorrer alguns dos efeitos discutidos por Burgess e Prince, utilizamos modelos em escala, dos ligantes, para melhor entender o problema. Verificamos, assim, que no caso da piridinal fenilimina, a molécula é completamente planar, sendo portanto, permitida a conjugação ao longo do sistema, incluindo o anel benzênico. No caso do penta fluor derivado, porém, não ocorreria conjugação devido ao impedimento dos fluors em orto. No ligante não substituído (veja Tabela 10) e no p-fluor derivado, a conjugação existente diminuiria a retrodoação, Fe-N, enquanto que, no caso do penta fluor isto não aconteceria, ficando aí, a ação do grupo R' restrita a efeitos eletrônicos através da ligação σ com o nitrogênio. Outros efeitos estéricos possíveis não devem ser descartados.

As nossas tentativas são apoiadas, ainda, na observação de que a dissociação dos tris-(piridil, α -metil, fenilimina) ferro (II) e tris-(2-piridil, α -fenil, fenilimina) ferro (II), depende da acidez, devido a efeitos dos substituintes CH_3 e C_6H_5 no carbono alifático do grupo metino. Isto será visto mais adiante.

Não há bons dados para comparar o penta fluor derivado com os outros compostos da Tabela 10 mas, a 15°C e em solução 0,49 N em H_2SO_4 , a sua constante de dissociação é $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (68). Para o não substituído, nas mesmas condições, temos $24 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (68). Deste modo, esse composto poderia ser colocado entre o 1- C_3H_7 e o C_6H_5 na Tabela 10.

Cetiminas e aldiminas

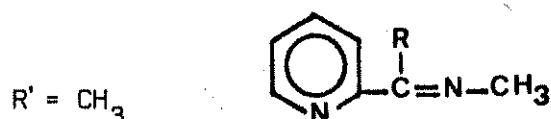
Nas cetiminas, o grupo R adicional, poderá influenciar através de impedimentos estéricos e efeitos eletrônicos, se bem que, estes últimos devam ser bem menores em se comparando com os substituintes R', diretamente ligados ao nitrogênio alifático.

A ação estérica do grupo R poderá ser sentida de vários modos: a) dificultando a formação do anel ferro-metino; b) impedindo a livre rotação ao redor da ligação C-C do referido anel; c) aumentando a energia do estado de transição; d) dificultando a ação da água no processo. O efeito a provocará um aumento na constante de dissociação, enquanto que o b implicará numa diminuição. Ambos, porém, podem ser percebidos por uma dimi

nuição da energia da transição $d-\pi^*$, uma vez que na realidade, estes dois efeitos coexistem na molécula. A resultante sobre a dissociação dependerá portanto, de qual dos dois efeitos (a ou b) será preponderante.

Comparando os complexos cujos ligantes contém $R = CH_3$, C_6H_5 ou H , com $R' = CH_3$, chegamos à interessantes verificações.

Tabela 11



R	k_{diss} /s ⁻¹ x 10 ⁵	(a)	λ_{max} (b) /nm	$E_{d-\pi^*}$ /kK
H	47,3	(c) 35	551	18,15
CH ₃	6,89	(d) 2,5	558	17,92
C ₆ H ₅	-	0,4	565	17,70

(a) Ref. (16) 20% metanol, 50°C, $[H^+] = 0,1$ N (HCl).

(b) Ref. (79).

(c) Ref. (45), $[H^+] = 0,125$ N (HCl), 52,60°C.

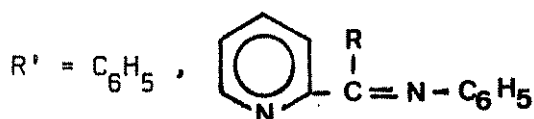
(d) O presente trabalho, $[H^+] = 0,120$ N, 52,83°C.

Em primeiro lugar, seria mais provável que a diminuição da energia da transição $d-\pi^*$, resulte de um impedimento estérico e não de um efeito eletrônico do substituinte R, ao se ir do H ao C_6H_5 . (Em função do efeito eletrônico esperaríamos que a transição de maior energia fosse a do α -metil substituído). Em relação à este derivado é de se esperar que exista um certo efeito eletrônico neste sentido mas que, quando comparado à ação do metila ligado diretamente ao nitrogênio, torna-se pouco significativo.

A inversão na ordem do aumento das constantes de dissociação prender-se-ia, então, à preponderância do efeito estérico que impede a livre rotação ao redor da ligação C-C do anel metino, dificultando a liberação do nitrogênio que receberia o proton.

No caso seguinte, onde $R' = C_6H_5$, algo interessante sucede.

Tabela 12



R	k_{diss} (a) $\times 10^5 / \text{s}^{-1}$		λ_{max} (b) /nm	$E_{\text{d}-\pi^*}$ /kK
H	9300 (c)	10000	574	17,42
CH ₃	-	0,27	568	17,61
C ₆ H ₅	-	0,17	579	17,27

(a) Ref. (16), 20% metanol, 24°C, $[H^+] = 0,1 \text{ N (HCl)}$.

(b) Ref. (79).

(c) Ref. (68), 25°C, $[H^+] = 0,12 \text{ N (H}_2\text{SO}_4\text{)}$.

Enquanto a constante de dissociação segue a mesma ordem que no caso anterior, a energia da transição d- π^* sofre um acréscimo quando $R = \text{CH}_3$. Isto poderia ser devido ao efeito eletrônico deste grupo que, em bora fosse considerado pequeno no caso de $R' = \text{CH}_3$, agora seu efeito seria sentido uma vez que, o grupo C_6H_6 não deve exercer efeito eletrônico através da ligação σ , $N - C_6H_5$. Esta suposição fica mais sustentada quando se pensa que a constante de dissociação do tris-(2-piridil, α -metil, metilimina) é bem menor que do tris-(2-piridil, α -metil, fenilimina) indicando assim, uma diminuição na basicidade do nitrogênio alifático. A partir dos dados da referência (16), estimou-se para o primeiro composto uma constante de $.5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ à acidez 0,1 N e 24°C, em 20% de metanol, enquanto que, para o outro composto o valor fica em $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

7. CONCLUSÃO E CRÍTICA

COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, METILIMINA) FERRO (II)

Os resultados obtidos no estudo da dissociação ácida deste complexo, confirmam mais uma vez a generalidade do mecanismo de Basolo (35). Apesar das dificuldades encontradas no trabalho experimental, que não permitiram medidas cinéticas de grande precisão, obtivemos uma decomposição bastante razoável das curvas das constantes experimentais de primeira ordem versus concentração hidrogeniônica. Uma melhor determinação das curvas A e B poderia ser conseguida através de experiências a temperaturas mais altas e mais baixas. A diferença de cerca de 9 kJ nas energias de ativação dos caminhos paralelos de dissociação, permitiriam, dentro dos limites impostos pelos erros experimentais, o isolamento da curva B, através de medidas cinéticas a temperaturas suficientemente baixas. Por outro lado, com a aproximação das duas curvas em temperaturas mais altas, o método de cálculo utilizado permitiria uma melhor decomposição da curva experimental. Estão sendo realizadas experiências neste sentido.

O controle das curvas $\ln A$ versus tempo, mostrou que uma possível perturbação na cinética, devida a presença dos dois isômeros geométricos, pode ser considerada como pouco provável. Por outro lado, a análise cinética das diferentes frações mostra que a constante da fração não considerada (fração A_3) difere de apenas 2% do valor das outras duas (A_1 e A_2), que se apresentaram cineticamente iguais, dentro do erro experimental.

Pode-se também, considerar a possibilidade da hidrólise da ligação $-C=N-$, formando a amina alifática e a cetona correspondentes (38). É muito pouco provável que isto aconteça no complexo não dissociado. Se há alguma contribuição deste tipo na dissociação ácida, não deve ser suficientemente grande para interferir, uma vez que, a reação se comporta como de primeira ordem durante cerca de cinco meias vidas. A hidrólise do intermediário semi-ligado é bem mais provável mas, tal fato não deve interferir nas conclusões pois o passo determinante da velocidade é o rompimento da primeira ligação Fe-N (35,36,45-47).

No capítulo 5 mostramos que a ordem nos valores da constante k_c , para os complexos ferro (II) com diferentes ligantes diimínicos, pode ser racionalizada em termos da basicidade dos nitrogênios ligantes. Apesar do caráter um tanto intuitivo desse tratamento, podemos verificar uma concordância qualitativa entre a ordem experimental e a prevista.

COMPLEXO TRIS-(2-PIRIDIL, α -METIL, IMINA) FERRO (II)

É bem possível que a não reprodutibilidade nos valores das

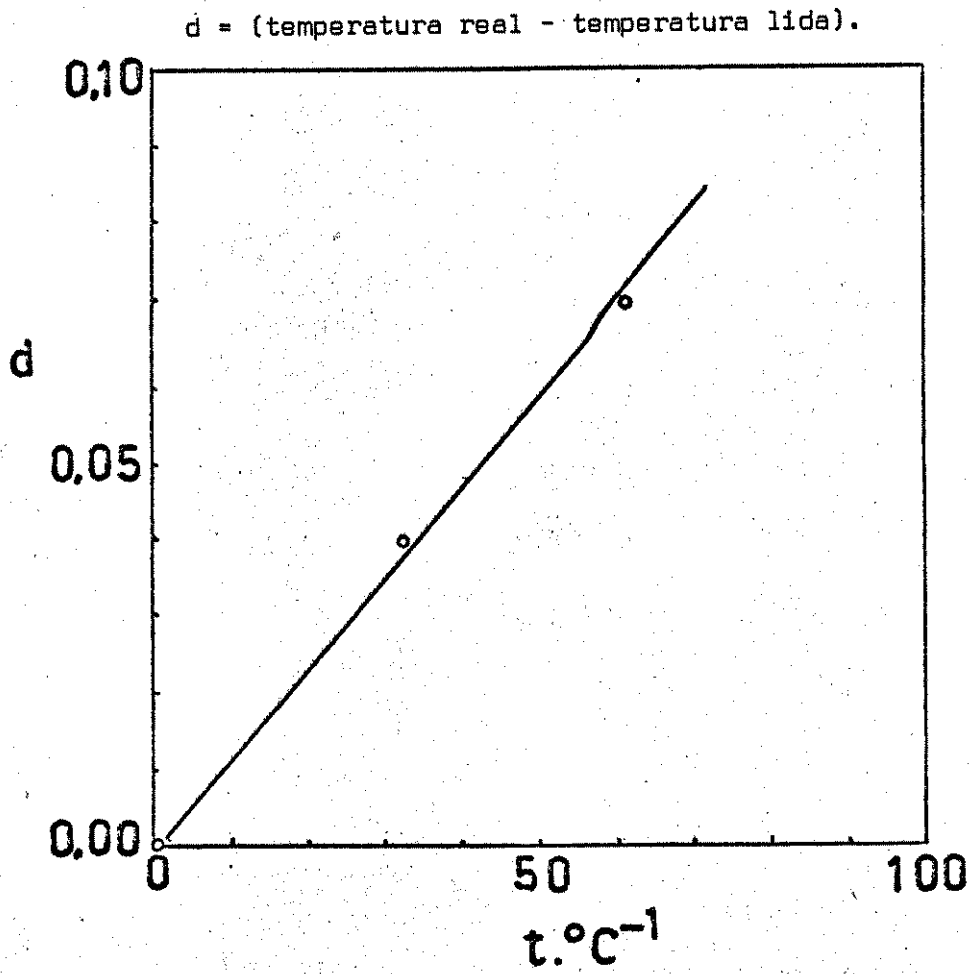
constantes de dissociação deste complexo, esteja associada com reações secundárias que ocorreriam paralelamente. Entre as possíveis reações podemos considerar: a) A hidrólise da ligação $-C=N-$ antes do rompimento da ligação $Fe-N$. Para este complexo, esta hidrólise torna-se mais provável que no caso do $Fe(PMM)_3^{2+}$ devido a ausência da proteção exercida pelo grupo alquila ligado ao nitrogênio alifático. b) Oxidação do complexo pelo oxigênio do ar. A espécie oxidada deve-se comportar, em relação à dissociação em meio ácido, de modo bem diferente do complexo original.

Deve-se considerar, ainda, a possibilidade de uma maior velocidade de racemização deste complexo, devido a uma maior labilidade do mesmo.

.....

Quanto a tentativa de correlacionar as energias das transições $d-\pi^*$ com as constantes de velocidades de decomposição dos complexos ferro (II)-diiminas não simétricas, temos que considerar que os dados não são suficientemente precisos e completos. Assim, essa tentativa tem mais um caráter especulativo do que conclusivo.

Embora não tenhamos colocado o complexo $Fe(PMH)_3^{2+}$ entre as espécies comparadas, devido aos valores pouco precisos obtidos, pode-se perceber pelos valores das constantes relacionadas, a grande modificação na velocidade de dissociação com a retirada do grupo alquila do nitrogênio alifático. Também, a informação de que o λ_{max} para este complexo é 572 nm (17,48 kK), é muito interessante no que se refere às nossas tentativas de correlação.

8. APÊNDICESI. GRÁFICO RELATIVO À CALIBRAÇÃO DO TERMÔMETRO.

II. PROGRAMA PARA CALCULAR AS CONSTANTES EXPERIMENTAIS.

```

0:
FXD 0+
1:
ENT "NUMERO DE M
EDIDAS",X+
2:
PRT "NUMERO DE M
EDIDAS=",X+
3:
SPC 3+
4:
0+R+
5:
FXD 2+
6:
ENT "TEMPO",R+;
PRT "TEMPO",R+;
JMP (A+1+R)=X+
7:
SPC 3+
8:
FXD 5+
9:
X+R+
10:
ENT "TX",R+;PRT
"TRANS",R+;JMP (
B+1+R)=2X+
11:
SPC 3+
12:
X+R+
13:
LOG (1/R+)+R+;
JMP (B+1+R)=2X+
14:
X+R+
15:
PRT "ABS",R+;
JMP (B+1+R)=2X+
16:
SPC 3+
17:
X+R+
18:
LN R+R+;JMP (B+
1+R)=2X+
19:
X+R+
20:
PRT "LN ABS",R+;
JMP (B+1+R)=2X+
21:
SPC 3+
22:
X+R+
23:
"C";R(B+1)-R+Z+
24:
PRT "DIF LN",Z+
25:
B+1+R+
26:
IF X-1>B-X;GTO "
C"+
27:
SPC 3+
28:
0+R+;R+Z+
29:
A+1+R+
30:
Z+R+Z;JMP (A+1+
R)=X+
31:
Z+C;X+R+;R+Y+;B+1
+R+
32:
Y+R+Y;JMP (B+1+
R)=2X+
33:
C/X+C;Y/X+Y+
34:
PRT "X MEDIO=",C
,"Y MEDIO=",Y+
35:
0+R+;X+R+
36:
(RA-C)R+R60;(RA
-C)+2+R61+
37:
"B";A+1+R+;B+1+R+
38:
R60+(RA-C)R+R60
+
39:
R61+(RA-C)+2+R61
+
40:
IF X-A>1;GTO "B"
+
41:
R60/R61+R62+
42:
Y-R62*X+R63+
43:
PRT "M=",R62,"C=
",R63+
44:
0+Z+;0+R+;X+R+
45:
"D";(R+R62*R+R
63)+2+R64+
46:
R64+Z+Z+
47:
A+1+R+;B+1+R+
48:
IF X-A>1;GTO "D"
+
49:
Z/(R61*(X-2))+Z+
50:
FLT 5+
51:
PRT "EST DESV PA
D=",Z+
52:
FXD 3+
53:
Z/ABS R62*100+Z;
PRT "DES%=",Z+
54:
FLT 5+
55:
ABS R62+R62+
56:
PRT "K MIN-1=",R
62;R62/60+R62+
57:
PRT "K S-1=",R62
+
58:
END +
R69

```

```

C      DIMENSION      CH(20),CHA(20),TERMOA(20),TERMOR(20)
      DIMENSION      BINVER(20),EXPE(20),EXB(20)
      DIMENSION DESVIO(20,20),TEA(20,20),TEB(20,20)
      DIMENSION VIO(20),ODES1(20),ODES2(20),ESCA(20)
      DIMENSION ESCM1(20),ESCM2(20),ESCM(20),ESCIM(20)
      DIMENSION CXI(20),CCC(20),COCX(20),COMM(20)
      REAL TA(20),TB(20)

C
1      READ(5,1)AJEITE
      FORMAT(25.1)
5      READ(5,5)N,INICIO
      FORMAT(2I5)
10     READ(5,10)XI
      FORMAT(4X,E11.4)
11     READ(5,11)CYXI
      FORMAT(E11.4)
13     READ(5,13)AK00
      FORMAT(2X,E11.4)
      DO 20 I=1,N
19     READ(5,19)EXPE(I)
      FORMAT(E11.3)
20     CONTINUE
      DO 12 I=1,N
15     READ(5,15)CH(I)
      FORMAT(E10.3)
12     CONTINUE
      DO 30 I=1,N
30     EXB(I)=EXPE(I)-AK00
      CONTINUE
      WRITE(6,9)CYXI
9      FORMAT(//,5X,'YXI/KCI=',E11.4)
      WRITE(6,31)
31     FORMAT(///,2X,'NUMERO',4X,'SOMATORIA DE DESVIO',4X,'PONTO INICIAL'
2,/,2X,'TOTAL',5X,'ADMITIDA',15X,'PAPA 1/B')
      WRITE(6,32)N,AJEITE,INICIO
32     FORMAT(/,2X,I4,15X,F5.1,15X,I4)
      WRITE(6,33)XI,AK00
33     FORMAT(///,2X,'KXI=',E11.4,5X,'CONSTANTE K00=',E11.4)

      WRITE(6,34)
34     FORMAT(///,2X,'NUMERO',5X,'CONCENTRACAO',5X,'CONSTANTE',8X,'CONSTA
NTE',/,13X,'DE ACIDO',9X,'EXPERIMENTAL',5X,'K BARPA')
      IN=0
      DO 36 I=1,N
      IN=IN+1
      WRITE(6,35)IN,CH(I),EXPE(I),EXB(I)
35     FORMAT(//,2X,I4,7X,E11.4,6X,E11.4,4X,E11.4)
36     CONTINUE
      NOPA=3
      XX=0.
999    JJ=0
      ZZ=0.

C
C      CALCULO PARA ACIDEZ BAIXA
C
C      IGIRA=0
C
1200   CI=XI/CYXI
      DO 110 I=1,N
      TERMOA(I)=(XI*CH(I))/(CI+CH(I))
      TERMOR(I)=EXB(I)-TERMOA(I)
      BINVER(I)=(1./TERMOR(I))
110    CONTINUE
C

```

IGIRA=IGIRA+1

C

DTMI2=0.

111

Z=0.

R=0.

I=INICIO

120

CHA(I)=1./CH(I)

Z=Z+CHA(I)

P=P+BINVER(I)

I=I+1

IF(N-I) 121, 120, 120

121

ZA=FLOAT((N-INICIO)+1)

ZM=Z/ZA

PM=P/ZA

ZS=0.

ZT=0.

I=INICIO

130

ZS=ZS+((CHA(I)-ZM)*BINVER(I))

ZT=ZT+(CHA(I)-ZM)**2.

I=I+1

IF(N-I) 131, 130, 130

131

OM=ZS/ZT

OC=PM-(OM*ZM)

XII=1./OC

CII=OM*XII

C

C

C

APROXIMACOES

I=JJ

DO 5001 KK=1, N

TEA(I, KK)=(XI*CH(KK))/(CI+CH(KK))

TEB(I, KK)=(XII*CH(KK))/(CII+CH(KK))

DESVIO(I, KK)=((-EXPE(KK)+(TEA(I, KK)+TEB(I, KK)+AK00))/EXPE(KK))*100

C

C

C

DTMI2=DTMI2+ABS(DESVIO(I, KK))

5001

CONTINUE

TA(JJ)=(XI*CH(JJ))/(CI+CH(JJ))

TB(JJ)=(XII*CH(JJ))/(CII+CH(JJ))

ESCA(JJ)=AK07+TA(JJ)+TB(JJ)

ODES=((EXPE(JJ)-ESCA(JJ))/EXPE(JJ))*100.

VIO(JJ)=ODES*EXPE(JJ)/100.

ODES1(JJ)=ODES

ESCIN(JJ)=ESCA(JJ)

IF (100-IGIRA) 900, 900, 5002

5002

IF(ZZ) 180, 165, 170

165

ZZ=1.

168

DTMI1=DTMI2

XI=XI+0.01E-05

ZZ=1.

GO TO 1000

C

C

C

170 IF((ABS(DTMI2))-(ABS(DTMI1))) 168, 900, 172

172

DTMI1=DTMI2

XI=XI-0.01E-05

ZZ=-1.

GOTO 1000

180

902

IF((ABS(DTMI2))-(ABS(DTMI1))) 172, 900, 168

CXI(JJ)=XI

CCC(JJ)=CI

CCGX(JJ)=XII

COMM(CI)-CI

```

C
  ZZ=0.
  JJ=JJ-1
  IGIRA=0
  IF(JJ)300,300,1000
300  A=2.
  DO 600 JJ=1,N
600  A=A+ABS(ODES1(JJ))
  MORA=MORA+1
  IF(10-MORA)700,700,7000
7000 IF(CX)260,265,270
265  XX=1.
268  A1=A
  CKXI=CKXI+0.5E-04
  XX=1.
  GO TO 999
270 IF(ABS(A)-ABS(A1))268,700,272
272  A1=A
  CKXI=CKXI-0.5E-04
  XX=-1.
  GO TO 999
280 IF(ABS(A)-ABS(A1))272,700,268
700  WRITE(6,701)CKXI,A
701  FORMAT(///,2X,'CKXI FINAL=',E11.4,5X,'SOMATORIA DOS  MODULOS DOS D
2ESVIOS=',E11.4)
  WRITE(6,951)
951  FORMAT(///,2X'NUMERO',4X,'ACIDO',8X,'CONSTANTE',5X,'DESV
2IOZ',5X,'DESVIO')
  IN=0
  DO 952 I=1,N
  IN=IN+1
  WRITE(6,953)IN,CH(I),ESCIM(I),ODES1(I),VIO(I)
953  FORMAT(/,2X,I4,2X,E11.4,4X,E11.4,12X,E11.4,4X,E11.4)
952  CONTINUE
C
  WRITE(6,7775)
7775  FORMAT(//,2X,'      TA      TB')
  DO 7777 I=1,N
  WRITE(6,7778)TA(I),TB(I)
7778  FORMAT(2X,2E11.4)
7777  CONTINUE
  WRITE(6,8888)
8888  FORMAT(/,2X,'      KXI      KCI      KXII      KCII')
  DO 8899 I=1,N
  WRITE(6,8889)CXI(I),CCC(I),COCX(I),COMM(I)
8889  FORMAT(/,2X,4E12.4)
8899  CONTINUE
  CALL EXIT
  END

```

IV. PROGRAMA PARA CALCULAR ENERGIA DE ATIVAÇÃO.

```

0:
SPC 3F
1:
FXD 0F
2:
ENT "NO. PONTOS"
,A;PRT "NO. PONT
OS",AF
3:
FLT 4F
4:
0→BF
5:
ENT "K",RB,"T",R
(A+B);PRT "K",RB
,"T",R(A+B);JMP
(B+1→B)=AF
6:
0→BF
7:
LN RB→RB;PRT "LN
K",RB;JMP (B+1→
B)=AF
8:
0→BF
9:
1./R(B+A)→R(B+A)
;PRT "1/T",R(B+A
);JMP (B+1→B)=AF
10:
"A";0→R(2A+1);0→
B;0→R(2A+2)F
11:
"1";R(2A+1)+R(B+
A)→R(2A+1)F
12:
R(2A+2)+RB→R(2A+
2)F
13:
B+1→BF
14:
IF 0≤A-B;GTO "1"
F
15:
R(2A+1)/A→X;R(2A
+2)/A→YF
16:
0→R(2A+3);0→R(2A
+4);0→BF
17:
"2";R(2A+3)+(R(B
+A)-X)*RB→R(2A+3
)F
18:
R(2A+4)+(R(B+A)-
X)↑2.→R(2A+4)F
19:
B+1→BF
20:
IF A-B>0;GTO "2"
F
21:
R(2A+3)/R(2A+4)→
R(2A+5)F
22:
Y-R(2A+5)*X→R(2A
+6)F
23:
R(2A+5)*-8.314E-
3→R(2A+7)F
24:
EXP R(2A+6)→R(2A
+8)F
25:
0→BF
26:
RB-(R(A+B)*R(2A+
5)-R(2A+6))→R(7A
+B);JMP (B+1→B)=
AF
27:
0→R(2A+10);0→BF
28:
R(2A+10)+(R(A+B)
-X)*ABS R(7A+B)→
R(2A+10);JMP (B+
1→B)=AF
29:
8.314E-3*R(2A+10
)/R(2A+4)→R(2A+9
)F
30:
IF FLG 1=1;GTO "
B"F
31:
R(2A+7)→R(2A+11)
F
32:
PRT "EA EM KJOUL
ES=",R(2A+7)F
33:
PRT "DESVIO",R(2
A+9)F
34:
PRT "A=",R(2A+8)
F
35:
R(2A+7)/4.184→R(
2A+7)F
36:
PRT "EA EM KCALL
=",R(2A+7)F
37:
R(2A+9)/4.184→R(
2A+9)F
38:
PRT "DESVIO",R(2
A+9)F
39:
0→BF
40:
EXP RB→RB;JMP (B
+1→B)=AF
41:
R0/100+R0→R0F
42:
R2-R2/100→R2F
43:
0→BF
44:
LN RB→RB;JMP (B+
1→B)=AF
45:
SFG 1F
46:
IF FLG 2=1;GTO "
B"F
47:
SFG 2;GTO "A"F
48:
"B";R(2A+7)-R(2A
+11)→R(2A+11)F
49:
PRT "EA EM KJOUL
ES=",R(2A+7)F
50:
PRT "DIF=",R(2A+
11)F
51:
R(2A+7)/4.184→R(
2A+7)F
52:
PRT "EA EM KCAL=
",R(2A+7)F
53:
R(2A+11)/4.184→R
(2A+11)F
54:
PRT "DIF=",R(2A+
11)F
55:
END F
R25

```

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Blau, F.; Monatsh. Chem., (1889), 10, 367
2. Ibid., (1898), 19, 647
3. Ibid., (1889), 10, 375
4. Blau, F.; Ber., (1888), 21, 1077
5. Walden, G. H., Hammett, L. P. e Chapman, R. P.; J. Am. Chem. Soc., (1931), 53, 3908
6. Burstall, F. H.; J. Chem. Soc., (1938), 172
7. Dwyer, F. P., Humpoletz, J. E. e Nyholm, R. S.; J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, (1946), 80, 212
8. Burstall, F. H., Dwyer, F. P. e Gyarfas, E. C.; J. Chem. Soc., (1950), 953.
9. Sone, K.; Bull. Chem. Soc. Japan, (1952), 25, 1
10. Krumholz, P.; J. Am. Chem. Soc., (1953), 75, 2163
11. Dwyer, F. P., Gill, N. S., Gyarfas, E. C. e Lions, F.; J. Am. Chem. Soc. (1953), 75, 3834
12. Brandt, W. W., Dwyer, F. P. e Gyarfas, E. D.; Chem. Rev., (1954), 54, 959
13. Bahr, G. e Thamlitz, H.; Z. Anorg. Allgem. Chem., (1955), 282, 3
14. Bahr, G. e Doge, H. G.; Z. Anorg. Allgem. Chem., (1957), 292, 119
15. Busch, D. H. e Bailer, J. C.; J. Am. Chem. Soc., (1956), 78, 1137
16. Krumholz, P.; Inorg. Chem., (1965), 4, 609
17. Pauling, L.; "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1944)
18. Chatt, J.; J. Chem. Soc., (1949), 3340
19. Chatt, J. e Williams, A. A.; J. Chem. Soc., (1951), 3061
20. Calvin, M. e Wilson, K. W.; J. Am. Chem. Soc., (1945), 67, 2003
21. Nelson, S. M. e Rodgers, J.; J. Chem. Soc. (A), (1968), 272-
22. Krumholz, P.; Structure and Bonding, (1971), 9, 139
23. Williams, R. J. P.; J. Chem. Soc., (1955), 137
24. Lindoy, L. F., Livingstone, S. E.; Coord. Chem. Rev., (1967), 2, 173
25. Koning, E.; Coord. Chem. Rev., (1968), 3, 409
26. McWhinnie, W. R. e Miller, J. D.; Adv. Inorg. Chem. Radiochem., (1969), 12, 135
27. Mason, S. F.; Inorg. Chim. Acta Rev., (1968), 2, 89
28. Krumholz, P.; Nature, (1949), 163, 724
29. Krumholz, P.; J. Am. Chem. Soc., (1949), 71, 3654
30. Krumholz, P.; Anais Acad. Brasil. Ciênc., (1950), 22, 263
31. Baxendale, J. H. e George, P.; Nature, (1948), 162, 777
32. Baxendale, J. H. e George, P.; Trans. Faraday Soc., (1950), 46, 736

33. Lee, T. S., Kolthoff, I. M. e Leussing, D. L.; J. Am. Chem. Soc., (1948), 70, 2348
34. Ibid., (1948), 70, 3596
35. Basolo, F., Hayes, J. C. e Neumann, H. M.; J. Am. Chem. Soc., (1954), 76, 3807
36. Krumholz, P.; J. Phys. Chem., (1956), 60, 87
37. Ruben, S., Kamen, M. D., Allen, M. B. e Nahinsky, P.; J. Am. Chem. Soc., (1942), 64, 2297
38. Murman, R. K., Healy, E. A.; J. Am. Chem. Soc., (1961), 83, 2092
39. Shilt, A. A.; J. Am. Chem. Soc., (1963), 85, 904
40. Harned, H. S. e Owen, B. B.; "The Physical Chemistry of Eletrolitic Solutions", Reinhold Book Corporation, 3a. edição.
41. Basolo, F.; "The Chemistry of the Coordination Compounds", Bailar, J. C. e Busch, D. H., editores, Reinhold Publishing Corp., New York, (1956), 284
42. Wilson, L. J., Bertini, I.; Proc. Int. Conf. Coord. Chem., 11th, (1970), 361
43. Ahmed, A. K. S. e Wilkins, R. C.; J. Chem. Soc., (1960), 2895
44. Wilkins, R. G.; Accounts Chem. Res. (1970), 3, 408
45. Vichi, E. J. S.; "Tese de Doutorado", Inst. Quím., Univ. de São Paulo, (1972)
46. Vichi, E. J. S. e Krumholz, P.; J. Chem. Soc. Dalton, (1975), 00
47. Basolo, F. e Pearson, R. G.; "Mechanisms of Inorganic Reactions", 2a. ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, (1967)
48. Krishnamurty, K. V. e Harris, G. M.; J. Phys. Chem., (1960), 64, 346
49. Margerum, D. W.; J. Phys. Chem., (1959), 63, 336
50. Edwards, J. O.; "Inorganic Reaction Mechanism", W. A. Benjamin, Inc., New York, (1965)
51. Seiden, L., Basolo, F. e Neumann, H. M.; J. Am. Chem. Soc., (1959), 81, 3809
52. Dickens, J. E., Basolo, F. e Neumann, H. M.; J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, 1286
53. Burgess, J.; J. Chem. Soc. (A), (1968), 1085
54. Ibid., (1969), 1899
55. Ibid., (1970), 2351
56. Burgess, J.; J. Chem. Soc. Dalton, (1973), 1335
57. Jensen, A., Basolo, F. e Neumann, H. M.; J. Am. Chem. Soc., (1958), 80, 2354
58. Holyer, R. H., Hubbard, C. D., Kettle, S. F. A. e Wilkins, R. G.; Inorg. Chem., (1965), 4, 929

59. Burgess, J.; J. Chem. Soc., (1967), 431
60. Irving, H., Cabell, M. J. e Mellor, D. H.; J. Chem. Soc., (1953), 3417
61. Irving, H. e Williams, R. J. P.; Nature, (1948), 162, 746
62. Irving, H. e Mellor, D. H.; J. Chem. Soc., (1962), 5222
63. Irving, H. e Williams, R. J. P.; J. Chem. Soc., (1953), 3192
64. Ellis, P. e Wilkins, R. G.; J. Chem. Soc., (1959), 299
65. Twigg, M. V.; Inorg. Chim. Acta, (1974), 10, 17
66. Burgess, J. e Prince, R. H.; J. Chem. Soc., (1963), 5752
67. Basolo, F. e Dwyer, J.; J. Am. Chem. Soc., (1954), 76, 1454
68. Burgess, J. e Prince, R. H.; J. Chem. Soc. (A), (1967), 434
69. Lange, N. A.; "Handbook of Chemistry", 10a. ed., McGraw Hill Book Company, (1967), p 911
70. Findlay, A.; "Practicas de Fisicoquimica", Editorial Médico Cirurgica, Buenos Aires, (1955)
71. Richards, T. W. e Yngve, V.; J. Am. Chem. Soc., (1918), 40, 89
72. Pascal, P.; "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Mason et Cie Editeurs, (1958), 4, 629
73. Kolthoff, I. M. e Stenger, V. A.; "Volumetric Analysis", 2a. ed., Interscience Publishers, Inc., New York, (1964), 2, 80
74. Gunter, W. A.; "Quantitative Chemistry", Addison-Wesley Publishing Company, (1968), 41
75. Galembeck, F.; "Tese de Doutorado", Inst. Quím., Univ. São Paulo (1970)
76. Pearson, R. G. e Moore, J. W.; Inorg. Chem., (1966), 5, 1523
77. Ibid., (1966), 5, 1528
78. West, R. C. editor, "Handbook of Chemistry and Physics", 53a. ed., The Chemical Rubber Co., (1972-1973)
79. Krumholz, P.; Proc. 8th Int. Conf. Coord. Chem. Wien, (1964), 89
80. Danon, J.; "Nuclear Isomer Shift and Quadrupole Splitting in ⁵⁷Fe- Lectures on Mössbauer Effect", Gordon and Breach, New York, (1968)
81. Shulman, R. G. e Sugano, S.; J. Chem. Phys., (1965), 42, 39
82. Krumholz, P.; Proc. 7th Int. Conf. Coord. Chem. Stockholm, (1962), 280