

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

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

SOBRE A HIDRÓLISE ÁCIDA DO COMPLEXO  
TRIS - (2,2'-BIPYRIDINA) FERRO (II)  
EM PRESENÇA DE CLORETOS DE METAIS  
ALCALINOS E ALCALINO - TERROSOS

Irma Krüger Lauff

- 1981 -

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho  
a meus pais e amigos...  
e a todos aqueles  
que entraram na minha história  
e me ajudaram  
a completar esta obra

## AGRADECIMENTOS

- À Universidade Federal do Espírito Santo - UFES - e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior - CAPES - , pela bolsa concedida.
- Ao Instituto de Química e à Comissão de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.
- Ao Professor Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi, pela dedicada orientação.
- Ao Professor Dr. Matthieu Tubino, pela dedicada colaboração.
- Aos colegas que conosco trabalharam e aos demais professores deste Instituto que de alguma maneira colaboraram na realização deste trabalho.
- Aos funcionários: José Aparecido de Carvalho, Neusa Maria Couto de Moraes e Leontina de Matos, pelos serviços prestados em contribuição a este trabalho.
- A todos aqueles que de algum modo contribuíram na realização deste trabalho.

## ÍNDICE

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMO.....                                                                                                   | 1a |
| SUMMARY . . . . .                                                                                             | 1b |
| 1 - INTRODUÇÃO                                                                                                |    |
| 1.1 - Complexos Ferro(II)- $\alpha$ -diiminas ou Ferro(II) azodienos . . . . .                                | 2  |
| 1.2 - Cinética e mecanismo de dissociação de complexos ferro(II)- $\alpha$ -diiminas . . . . .                | 3  |
| 1.3 - Papel da água na dissociação de complexos de ferro(II)- $\alpha$ -diiminas. . . . .                     | 6  |
| 1.4 - Efeitos de sais sobre a hidrólise ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ . . . . .                    | 9  |
| 1.5 - Influência de cátions                                                                                   |    |
| 2 - PARTE EXPERIMENTAL                                                                                        |    |
| 2.1 - Aparelhagem utilizada . . . . .                                                                         | 14 |
| 2.2 - Material volumétrico. . . . .                                                                           | 14 |
| 2.3 - Preparação e padronização das soluções. . . . .                                                         | 15 |
| 2.4 - Medidas cinéticas . . . . .                                                                             | 16 |
| 2.5 - Cálculo das Constantes de velocidade experimentais. . . . .                                             | 17 |
| 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO                                                                      |    |
| 3.1 - Introdução. . . . .                                                                                     | 18 |
| 3.2 - Cinética da hidrólise ácida do complexo tris-(2,2'-bipiridina) Ferro II em soluções salinas . . . . .   | 19 |
| 3.3 - Mecanismo geral da reação da hidrólise de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ em presença de sais . . . . . | 38 |
| 4 - CONCLUSÃO . . . . .                                                                                       | 50 |
| 5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS. . . . .                                                                       | 52 |
| 6 - APÊNDICE.....                                                                                             | 54 |

## RESUMO

Apresentamos neste trabalho um estudo de hidrólise ácido do cátion complexo tris (2,2'-bipiridina) ferro (II),  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , em soluções de cloretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Observamos que a velocidade de hidrólise aumenta em soluções de  $\text{Cl}^-$  até 1,0 molal, diminuindo a seguir, com o aumento da concentração do  $\text{Cl}^-$ . Demonstramos que a hidrólise é catalizada por  $\text{Cl}^-$  e que o retardamento da sua velocidade para  $[\text{Cl}^-] > 3,0$  molal é provocado pelos cátions. O retardamento na velocidade de hidrólise do complexo pode ser determinado quantitativamente quando se trabalha com mistura  $\text{MCl-KCl}$  e  $\text{MCl}_2\text{-KCl}$  (M= Metal alcalino ou alcalino-terroso) de molalidade em  $\text{Cl}^-$  constante (3,0m). Nestas condições a constante de velocidade de hidrólise depende apenas da natureza e da concentração do cátion  $\text{M}^{n+}$  (n=1 ou 2). A influência dos cátions no processo de hidrólise se deve a modificações na "estrutura da água líquida induzidas por esses cátions. Os cátions presentes em solução "controlam" a concentração de "água livre ou ativa" através de efeitos de hidratação que dependem exclusivamente da relação carga/raio.

Os resultados nos levaram a propor um mecanismo geral de hidrólise e a dedução de equações que possibilitam estimar a concentração de "água livre ou ativa" em soluções salinas de cloreto de metais alcalinos e alcalino-terrosos em diferentes concentrações. A consistência entre o mecanismo proposto e os resultados obtidos das equações deduzidas a partir desse mecanismo nos permitiram concluir que o mecanismo é essencialmente correto.

## SUMMARY

In this work a study of the acid-hydrolysis of the complex cation tris-(2,2'-bipyridine)iron (II),  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , in solutions of alkaline and alkaline-earth chlorides, is presented. The rate of hydrolysis increases in solutions of  $\text{Cl}^-$  up to 1,0 molal and decreases as the concentration of  $\text{Cl}^-$  is further increased. The hydrolysis process is catalyzed by  $\text{Cl}^-$  and the retardation in the rate observed in solutions with  $\text{Cl}^-$  3,0 m is promoted by the counter cations. The retardation effect is determined quantitatively working in  $\text{MCl}-\text{KCl}$  and  $\text{MCl}_2-\text{KCl}$  mixtures ( $\text{M} =$  alkaline or alkaline-earth metal) in which the concentration of  $\text{Cl}^-$  is constant (3,0 m). In these systems the rate constant of hydrolysis depends only on the nature and concentration of the cations, which "control" the concentration of "active" water molecules through hydration effects. These effects depend only on the charge/radius ratio of the cation.

The results led us to a general mechanism for the hydrolysis process and to equations for estimating the "active" water concentrations in salt solutions of alkaline and alkaline-earth chlorides. The consistency of the mechanism proposed and the results obtained from the equations derived is a strong evidence for the correctness of such mechanism.

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. COMPLEXOS FERRO (II)- $\alpha$ -DIIMINAS OU FERRO (II)-AZODIENOS

São chamados ferro II- $\alpha$ -diiminas ou ferro II-azodienos, os complexos que contêm o anel insaturado de cinco membros representados na fig.1.1, chamado por Busch e Bailar (1) de grupo ferro (II)-metino.

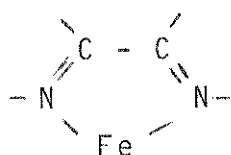
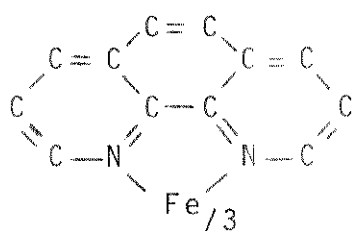
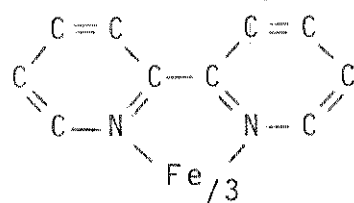


fig.1.1

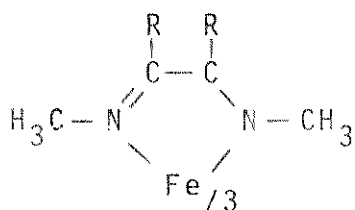
A presença desse grupo é responsável pela coloração intensa, que varia de vermelho a violeta, apresentada por esses complexos. Essa classe de compostos inclui os cátions complexos cujos ligantes são bases heteroaromáticas, fig.1.2 como por exemplo, (1,10-fenantrolina) ferro (II),  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , (I), e (2,2'-bipiridina) ferro(II),  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  (II);  $\alpha$ -diiminas alifáticas como glioxalbismetilimina,  $\text{Fe}(\text{gmi})_3^{2+}$  (III, R=H) e biacetilbismetilimina,  $\text{Fe}(\text{bmi})_3^{2+}$  (III, R=CH<sub>3</sub>) e os ligantes mistos 2-piridinaliminas (IV, R=H) e 2-piridilcetiminas (IV, R=CH<sub>3</sub>).



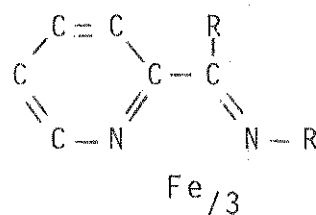
(I)



(II)



(III)



(IV)

fig.1.2

## 1.2. CINÉTICA E MECANISMO DE DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS

### FERRO(II)- $\alpha$ -DIIMINAS

A dissociação e racemização de complexos Ferro(II)- $\alpha$ -diiminas têm sido estudadas extensivamente nos últimos 30 anos. Os primeiros trabalhos cinéticos foram realizados por Lee, Kolthoff e Leussing (2,3) que estudaram a hidrólise ácida de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ . Logo em seguida, Krumholz (4), e Baxendale e George (5) estudaram, independentemente, a hidrólise ácida da  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ . Esses estudos foram extendidos por Krumholz (6) a  $\text{Fe}(\text{gmi})_3^{2+}$ , por Murmann e Healy (7) e Vichi e Krumholz (8) aos complexos com ligantes 2-piridinaliminas e por Krumholz (9) e Tubino e Vichi (10) aos complexos com ligantes 2-piridilcetiminas.

De um modo geral, observou-se que a hidrólise desses complexos é catalizada por ácido, obedecendo a uma lei cinética do tipo:

$$-\frac{d[\text{FeL}_3^{2+}]}{dt} = \frac{k_0 k_c + k_\infty [\text{H}^+]}{k_c + [\text{H}^+]} [\text{FeL}_3^{2+}] \quad \text{eq.1.1}$$

onde  $k_0$  e  $k_\infty$  são as constantes de velocidade limites para  $[\text{H}^+]$  zero e infinito, respectivamente. A única exceção a esse comportamento é a  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , para a qual não se observa catálise por prótons, sendo que um aumento na concentração hidrogeniônica provoca, inclusive, um pequeno retardamento na velocidade de hidrólise (11,12).

A catálise ácida observada na hidrólise desses complexos foi interpretada através de um mecanismo proposto originalmente por Basolo, Hayes e Neumann (13) para  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e confirmado

posteriormente para os complexos dos ligantes mistos: 2-piridina-  
liminas (7,8) e 2-piridilcetiminas (9,10).

Nesse mecanismo que se encontra esquematizado na figura 1.3, as ligações entre o metal e o ligante são rompidas sucessivamente. O passo determinante de hidrólise é a ruptura da primeira ligação Ferro-Nitrogênio e a catálise ácida é uma consequência de protonação do átomo de nitrogênio no intermediário estacionário semi-ligado.

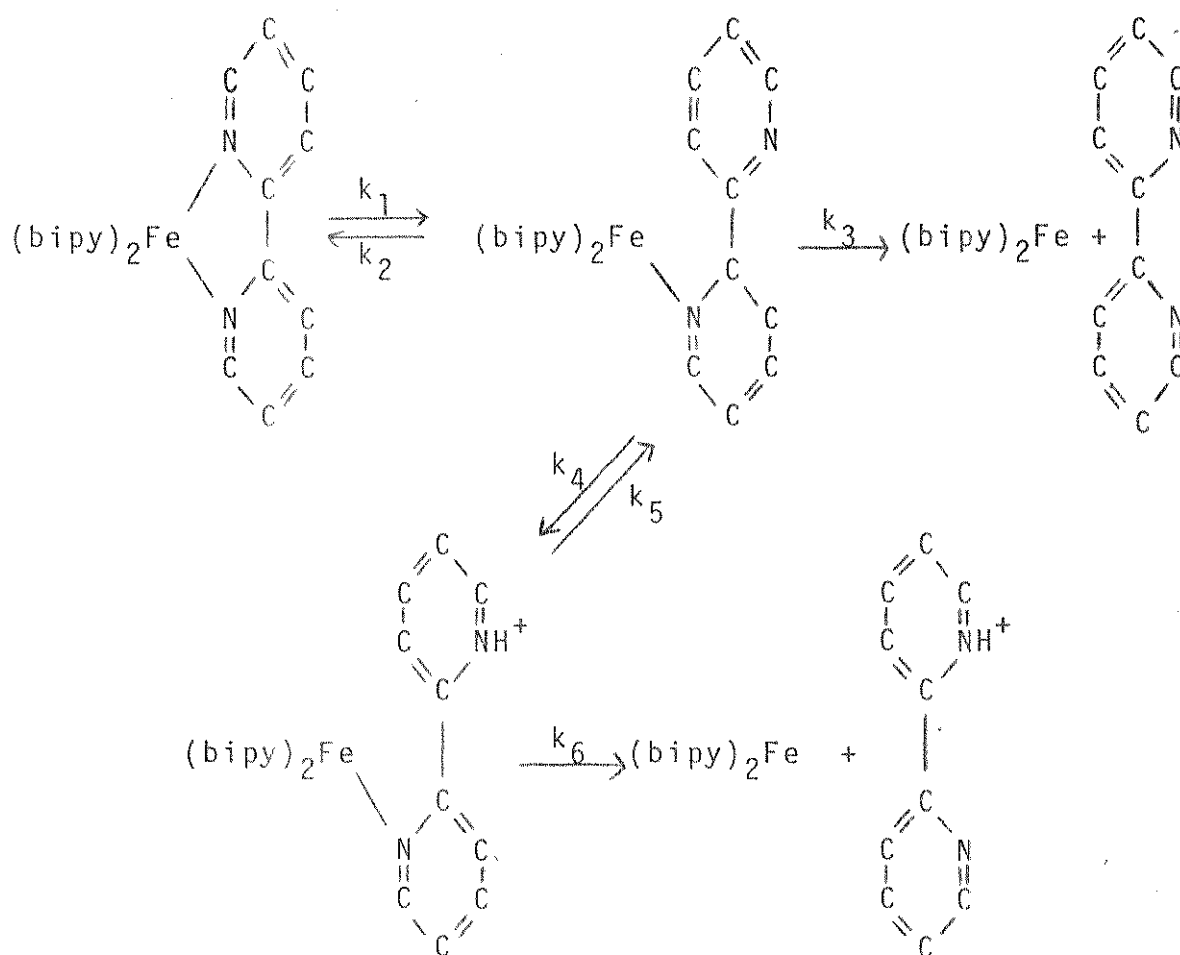


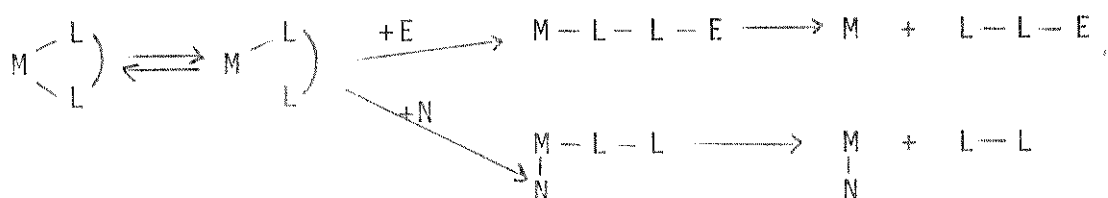
Fig. 1.3

Como vimos, a catálise ácida não é observada no caso da  $Fe(phen)_3^{2+}$ . Explica-se esse fato com base na estrutura rígida da fenantrolina, que dificulta seriamente a formação do intermediário semi-ligado. É discutível se a dissociação ocorre através

de ruptura sucessiva das ligações entre o metal central e os dois nitrogênios de uma molécula do ligante, ou se ocorre a ruptura simultânea das duas ligações ferro-nitrogênio. Admitindo-se como correta a primeira hipótese, o nitrogênio livre no intermediário semi-ligado, devido à rigidez do ligante, não pode se afastar suficientemente do átomo central para possibilitar a adição do próton. Neste caso,  $k_4=0$  e a equação 1.2 (14) se reduz a:

$$k = k_1 k_3 / (k_2 + k_3) = k_0 \quad \text{Eq. 1.2}$$

O mecanismo de Basolo, Hayes e Neumann (13) sugere um tipo muito geral de comportamento para complexos de ligantes bi ou multidentados. Se os ligantes são removidos do complexo pelo mecanismo descrito, cada etapa é, em geral, facilmente reversível em virtude do átomo ligante permanecer nas proximidades da esfera de coordenação do metal. O restabelecimento de ligação pode ser dificultado, ou por um eletrófilo (E) que reaja com a extremidade livre do grupo quelato, ou por um nucleófilo (N) que ocupe o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal. Isso provoca um aumento na velocidade de hidrólise do complexo. O esquema geral é o seguinte:



Os resultados cinéticos obtidos para acetilacetonatos de Níquel, oxovanádio e berílio (14), e de complexos de Níquel com EDTA (14) confirmaram a generalidade desse mecanismo. Inúmeros exemplos de aplicação desse mecanismo a reações de substituição de ligantes em complexos octaédricos de Ni(II) com ligantes

bi e multidentados foram relacionados por Wilkins em um artigo de revisão (15).

### 1.3. PAPEL DA ÁGUA NA DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS DE FERRO(II)-< -DIIMINAS

Estudos comparativos de dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  em mistura água-metanol (16) permitiram verificar que o caminho catalizado por ácido depende, de modo crítico, da presença de água ou de outro agente nucleófilo (cloreto, por exemplo). Uma vez formado o intermediário semi-ligado, a velocidade de saída da primeira molécula do ligante depende, de um lado, da ocupação do lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal por um nucleófilo (por exemplo,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Cl}^-$ ), e de outro lado, da coordenação do nitrogênio livre a um eletrófilo (por exemplo,  $\text{H}^+$ ). Basolo e colaboradores (16) verificaram que a velocidade de dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  em misturas metanol-água depende de modo irregular das proporções relativas dos solventes. Essas e outras anomalias foram racionalizadas, pelo menos em parte, em termos de um modelo estrutural no qual os três ligantes rígidos, perpendiculares entre si, formam três bolsões principais, cabendo em cada um, duas moléculas de água. Estudos de raios X (17) mostram que esse modelo é essencialmente correto.

A existência das moléculas de água, orientadas para a coordenação, nos bolsões do complexo, torna provável a ocupação imediata de qualquer posição deixada vaga na esfera de coordenação do metal, pela ruptura de uma ou mais ligações Ferro-Nitrogênio. Assim, de acordo com Wilkins (15) é pouco provável que ocorra a substituição direta da phen por outro ligante sem a assistência da água e qualquer fenômeno que venha a afetar as águas

contidas nos bolsões do complexo irá influir sobre a velocidade da reação.

Basolo e Neumann (16) verificaram um aumento nas velocidades de racemização e hidrólise de  $\text{Fe(phen)}_3^{2+}$  e  $\text{Fe(bipy)}_3^{2+}$  com aumento da fração de metanol na mistura. O aumento da constante de hidrólise com o aumento de metanol é explicada pela retirada da água dos bolsões do complexo. Os mesmos autores verificaram que em presença de ácido canforsulfônico ou de seu sal sódico a constante de racemização de  $\text{Fe(phen)}_3^{2+}$  aumenta enquanto que a constante de hidrólise aumenta inicialmente, diminuindo em seguida. Tais resultados são explicados como conseqüentes da substituição das moléculas de água nos bolsões do complexo (16), pelo ânion canforsulfonato. Como a racemização e hidrólise são competitivas, a saída de águas dos bolsões facilita a primeira reação, dificultando a segunda.

A hipótese da ocupação dos bolsões por moléculas de água e sua ligação parcial ao metal central é corroborada por estudos infra-vermelho realizados por Burchett e Meloan (18). Esses autores concluíram que pode haver moléculas de água ligadas ao metal pela observação de duas bandas distintas de estiramento OH. O metal teria a sua densidade eletrônica diminuída pela retrodoação metal-ligante, podendo assim aceitar elétrons da água (18). Burgers (19) considera que a ligação metal-água no estado de transição na aquação de complexos, será tanto mais intensa quanto maiores forem os efeitos de atração dos elétrons dos substituintes nos anéis dos ligantes. Isto diminuiria a densidade eletrônica no átomo central tornando-o mais susceptível ao ataque nucleofílico. Raman (20), em artigo sobre a hidrólise ácida de  $\text{Fe(bipy)}_3^{2+}$  considera a possibilidade de um ataque nucleofilo da água na posição deixada vaga pelo nitrogênio, na formação do intermediário semi-ligado, sugerindo uma possível pon-

te entre esta molécula de água e o nitrogênio liberado.

Gillard e colaboradores (21) propuseram um mecanismo alternativo para a participação da água na dissociação de complexos  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ . Segundo esses autores ocorreria um ataque nucleofílico pela água nos carbonos das posições 2 e 9 de 1,10-phen, já que a reatividade destes carbonos é aumentada com a quaternização do ligante (ligação do N de phen ao metal).

O único efeito dos íons de metal é discutido em termos de equilíbrio, mostrado na figura 1.4, onde  $k_s$  é o equilíbrio entre o complexo solvatado (I) e seu aduto covalente (II) e  $k_A$  corresponde à constante de dissociação ácida do aduto covalente, dando a sua base conjugada (III).

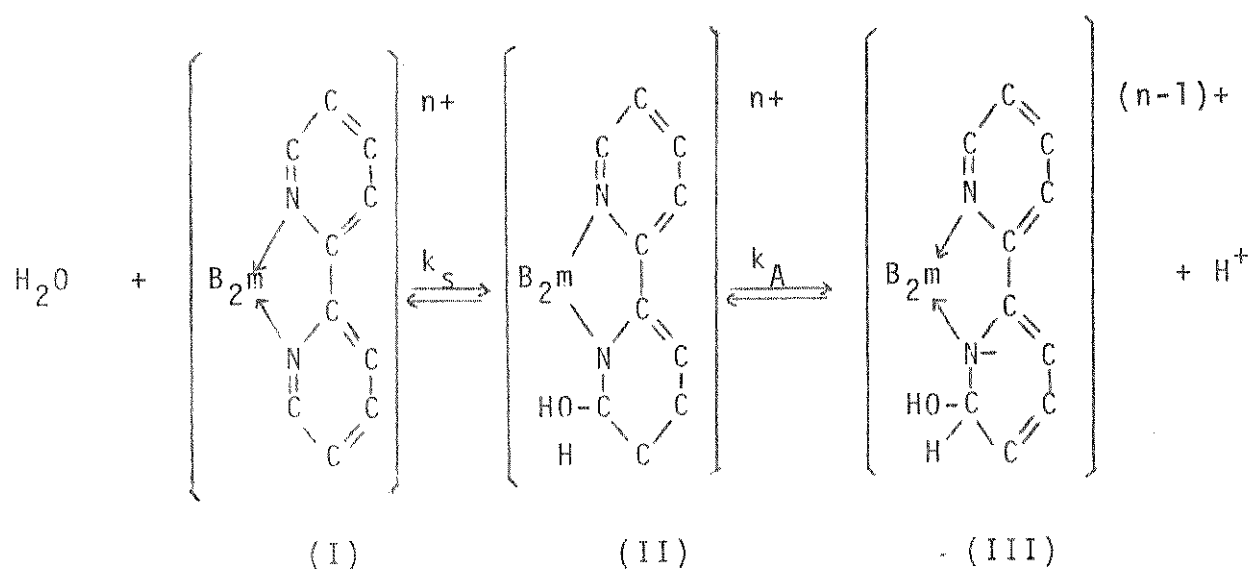


fig.1.4

Como os sais  $\text{ML}_3(\text{X}_3)$ , onde  $\text{HX}$  é um ácido forte, dão soluções neutras, também ocorre com os sais de N-heterocíclicos quaternizados de  $\text{HX}$ ; mas quando se aumenta a basicidade do meio, forma uma pseudo-base, mas o produto  $k_s \cdot k_A$  não é grande e depende do íon metálico central, já que quanto maior for a carga deste íon, maior será a polarizabilidade da ligação C-N, no heterociclo.

Impedimento por substituintes alquil foram usados em

ções heterocíclicas para testar a hidratação covalente e como meio de identificar a posição onde ocorre o ataque. É possível que em complexos metálicos estericamente impedidos, a compensação da compressão estérica possa estimular a reação nas posições de carbono substituído.

#### 1.4 EFEITOS DE SAIS SOBRE A HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$

Baxendale e George (5) trabalhando em meio ácido ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HClO}_4$ ) por não terem tentado manter constante a força iônica, ofereceram a primeira oportunidade para observar possíveis efeitos de ânions sobre a dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ . Observou-se que com  $\text{HClO}_4$  o complexo precipita, o que não ocorre com  $\text{HCl}$ . Supõe-se que seja porque a interação do complexo com o perclorato é mais forte do que com o cloreto. Os autores encontraram que, para uma mesma concentração de ácido, a constante de hidrólise observada aumenta na ordem  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ . A constante de hidrólise atinge um mesmo máximo para qualquer ácido utilizado, clorídrico ou sulfúrico. A curva de  $\text{HCl}$  atinge um máximo em concentrações menores de ácido. Tubino (12) verificou que se considerarmos  $\text{HSO}_4^-$  como ácido suficientemente fraco para desprezar a concentração de prótons que dele provém e dividirmos graficamente, por dois, a concentração hidrogeniônica de ácido sulfúrico, ocorre a sobreposição das duas curvas. Baxendale e George (5) observaram em seu trabalho a aceleração da reação ao adicionar  $\text{NaCl}$  em solução de  $\text{HCl}$ , mas não se preocuparam com o efeito salino.

Dickens, Basolo e Neumann (11) mostraram a influência de ânions sobre a racemização e dissociação de complexos de ferro. Estes autores consideram que os ânions podem ter dois efeitos distintos. Um direto e resultante do campo negativo for

mado ao redor do íon complexo, e o outro indireto causado pelo decréscimo da atividade da água. Os mesmos autores observaram que a efetividade em retardar a reação foi:  $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$  e procuraram explicar tal fenômeno pela formação de pares-iônicos menos estáveis que o "complexo livre". Em solução de metanol verifica-se que a dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  em presença de ânions é acelerada, segundo Seiden, Basolo e Neumann (16). A opinião destes autores é que a aceleração da dissociação dos complexos em questão, em meio metanol, por ânions, contrasta com o meio aquoso onde ocorre o inverso (11,16) e os autores consideram este contraste como formação de pares-iônicos que se dissociam mais rapidamente que o "complexo livre".

Consideram-se dois tipos de pares-iônicos. Um se formando com a retirada de solvente dos bolsões do complexo (chamado de par-iônico interno) e outro sem a saída das moléculas do solvente (chamado par-iônico externo). Tubino (12) classifica estes dois tipos de pares-iônicos como sendo de incrustação e mistura de incrustação e esfera externa. Nestas condições, admite-se que em meio metanol, a importância do mecanismo por intermédio semi-ligado, no caso do complexo bipy (13, 22) perde a sua importância (16).

A suposição da formação de pares-iônicos foi reforçada por Johanson (23,25) e Yamamoto et al. (26). Estes observaram que os complexos  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  formam pares-iônicos (ou complexos de esfera externa) com  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

Lars Johanson (23,25) estudou por meio de solubilidade, envolvendo as espécies  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ . Este autor afirma que para a formação do par-iônico é preciso considerar o tamanho e a carga dos íons integrantes, e a distribuição de cargas, sua simetria e estruturas moleculares. Considera também a importância da solvatação dos ânions. O autor chega a admitir a

formação de pares-iônicos com carga negativa, que corresponde ao par-iônico de incrustação de Tubino (12).

Dois tipos de interação são importantes (24): atração eletrostática entre  $\text{Fe}^{2+}$  e os ânions, e interação van der Waals entre estes e os ligantes 1,10-phen e 2,2'-bipy. A força de atração eletrostática depende da distância que os ânions podem alcançar dentro dos bolsões. Isto favorece íons menos hidratados como  $\text{ClO}_4^-$ , comparados com  $\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$ . Como os bolsos do  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  são menos profundos, os pares-iônicos deste são mais fortes que os de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  e isto indica ser o efeito de aceleração, na reação, por ânions. A interação dos ânions com os sistemas eletrônicos  $\pi$  de phen e bipy tende a favorecer a phen, e  $\text{I}^-$  forma espécie mais estável com  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  que  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ .

Neumann e van Meter (22) confirmam a idéia da formação de pares-iônicos e estimam em dois o número de percloratos ligados ao complexo  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ . Soroja Raman (20) publicou resultados sobre dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  em presença de cloreto, sulfato, nitrato e ácido clorídrico, sulfúricos e perclórico, onde observou que a variação na constante de dissociação dependia da concentração e da espécie presente, que pode, tanto aumentar como diminuir. O autor se preocupou em estudar o efeito dos ânions na dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ . O mesmo autor sugere que os ânions ocupam o sítio de coordenação deixado vago pela saída de um nitrogênio, conduzindo a uma posterior dissociação. Considera este autor que o retardamento provocado por  $\text{SO}_4^{--}$  não pode ser interpretado sem ambigüidade, já que a sua adição leva a mudanças simultâneas em concentração de próton e bissulfato, além de aparecer a possibilidade de formação de par-iônico.

Segundo Werner (27), Bushra e Johnson (28) Ray e Dutt (29), o retardamento na constante de recemização pode ocorrer como resultado da modificação do caráter da ligação metal-ligante,

ou pela alteração na diferença na entropia entre os estados inicial e ativado (30).

Embora não se tenha encontrado evidências de formação de pares-iônicos por espectroscopia, Tubino (12) observou que, em experiências preliminares, obteve resultados onde há deslocamento nos máximos de absorção no ultra-violeta, tanto nas soluções de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  como de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  em presença de sais. Com estes resultados fica claro que é provável a formação de pares-iônicos, e também, a possibilidade dos ânions interagirem com os ligantes.

São poucas as informações que temos sobre a influência dos cátions na hidrólise dos complexos de ferroII, embora a influência de íons adicionados à solução sobre a velocidade de hidrólise destes complexos tem sido notada desde os primeiros trabalhos (3,4,31,32).

Como indicação direta temos o trabalho de Dickens, Basolo e Neumann (11) que se refere a mecanismo de racemização e hidrólise de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ , e o trabalho de Tubino (12), sobre o estudo do efeito de íons na hidrólise ácida de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ .

A partir dos dados dos trabalhos de Krumholz (4,32, 35) pode-se tirar algumas conclusões indiretas, quando este autor muda o sistema de  $\text{KCl} + \text{HCl}$  para  $\text{LiCl} + \text{HCl}$ , a fim de melhorar o controle das condições do meio de reação. O autor atribuiu a não correspondência das constantes calculadas com as constantes observadas ao fato de  $\text{K}^+$  afetar a atividade das espécies reagentes diferentemente do  $\text{H}^+$  (31) e com a mudança do meio obteve a correspondência esperada entre os valores calculados e os experimentais. Recentemente, os efeitos de alguns cátions adicionados à solução sobre a cinética de dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , água (20) e de tris-(5-nitro-1,10-fenantrolina) ferroII, em soluções

aquosas binárias (34), têm sido atribuídas à habilidade desses cátions de alterar a "estrutura da água líquida".

Segundo o modelo estrutural de Basolo (35), a água dirige os elétrons livres em direção dos bolsos do complexo. Quando em presença de cátion, este faz com que a molécula de água dirija os elétrons livres para o lado do cátion, devido à sua hidratação, fazendo assim, com que as moléculas de água "dêem as costas para o complexo". Assim teremos então, segundo dados estatísticos, uma diminuição na constante de hidrólise do complexo, já que esta depende de quanto o cátion prende a molécula de água, ou seja, do tempo que a molécula leva para tomar a posição inicial. (fig.1.5)

Este efeito do cátion se propaga a toda água através das pontes de hidrogênio, e este mesmo efeito está relacionado com a carga e o tamanho do cátion e, conseqüentemente, com a hidratação do cátion.

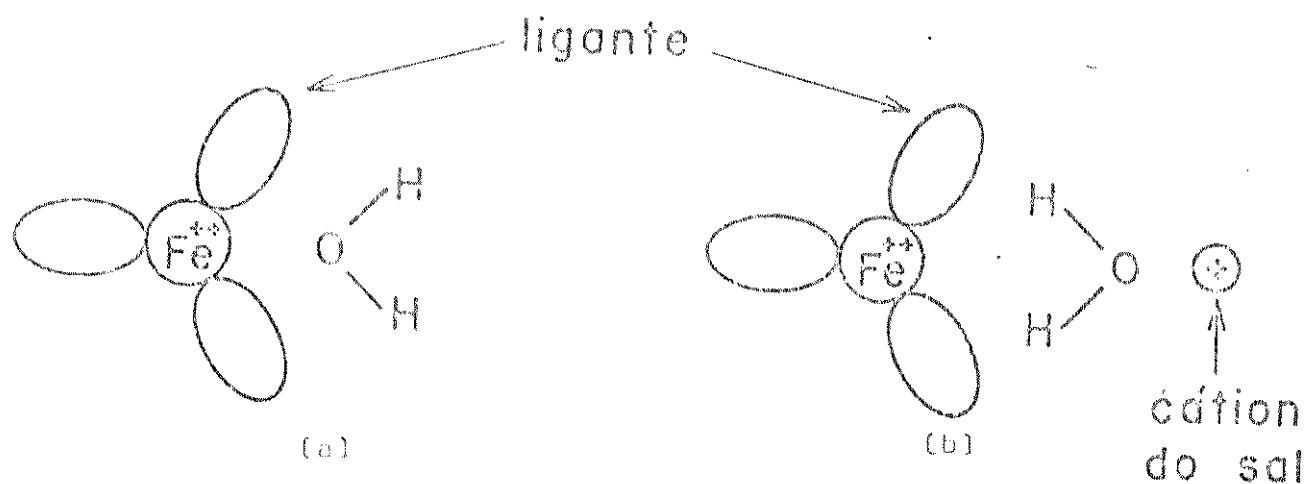


Fig.1.5

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. APARELHAGEM UTILIZADA

Equipamento fotométrico - As medidas cinéticas foram feitas em um espectrofotômetro ZEISS Modelo PM 2D, de cela fixa, de pequeno volume (0,40 ml), que é esvaziada com auxílio de uma bomba. As medidas de transmitância foram feitas com uma precisão de 0,1% no máximo da escala.

Termostato - Foi utilizado um termostato Masterline 2095, para manter constante a temperatura em que a reação ocorre. A variação da temperatura de reação foi de  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ , no máximo. As temperaturas de reação foram lidas no próprio banho, utilizando um termômetro de imersão total, marca JUMO, com faixa de temperatura de 0 a  $50^{\circ}\text{C}$  e graduado em  $0,1^{\circ}\text{C}$ ; calibrado segundo referência 36.

Cronômetro - Foi utilizado um cronômetro graduado em 1/5 de segundo, de marca HEUER.

Potenciômetro - Para as titulações potenciométricas foi utilizado um potenciômetro automático Metrohm, modelo E 536/E 535, equipado com um eletrodo Metrohm EA 246 de Ag/AgCl, conjugado.

### 2.2. MATERIAL VOLUMÉTRICO

Pipetas e balões volumétricos - Foram calibrados com água destilada, após entrar em equilíbrio térmico com o ambiente. O número de medidas foi em média de cinco, apresentando desvios de no máximo 0,03%.

Buretas e pipetas graduadas - Não houve necessidade de calibração, já que o erro não implicava em alteração perceptível dos resultados obtidos. E como erro não era perceptível passamos a usar as pipetas graduadas em lugar de pipetas volumétricas.

### 2.3. PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

#### Preparação:

Solução do complexo: foi preparada, a partir do sal do complexo já preparado e purificado por Tubino (12), de tal forma que a concentração final ficou na ordem de  $10^{-4}M$ . Dissolveu-se o complexo em água e filtrou-se em papel de filtro, lista branca - Whatman (42), para eliminar a parte que possivelmente não tenha sido dissolvida.

Solução de ácido clorídrico: foi diluído um volume necessário de ácido clorídrico concentrado - RPE - Carlo Erba - em água destilada, num balão volumétrico de um litro, anteriormente calibrado (998,2 ml). A seguir foi padronizada com solução padrão de Nitrato de Prata.

Solução de nitrato de prata: dissolveu-se um Tritisol (16,987 g de Nitrato de Prata) (Merck) em água destilada, num balão volumétrico calibrado (998,2 ml), obtendo-se assim, uma solução de concentração 0,1002M. Esta solução foi usada para padronizar as soluções de cloreto utilizadas no trabalho.

Solução de sais (cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos): foram preparadas por pesagem direta do sal e dissolvidos em água destilada, em quantidade necessária para obter o volume e concentração de solução desejado. A seguir fez-se a filtração em papel de filtro e, posteriormente, a padroni-

zação potenciométrica.

#### Padronização:

A padronização das soluções usadas foi feita com auxílio do Potenciômetro automático e do eletrodo de Ag/AgCl conjugado, usando solução de nitrato de prata como solução padrão. Os resultados obtidos foram com erros na ordem de 0,1 a 0,2%. Obteve-se as concentrações molares que foram transformadas em molalidade, segundo referência 12.

#### 2.4. MEDIDAS CINÉTICAS

As soluções necessárias para desenvolver o trabalho, após terem sido preparadas e tituladas, foram medidas e colocadas diretamente nos recipientes de reação.

A seguir foram colocadas no termostato e após estabelecer equilíbrio térmico na temperatura em que se processou a reação, acrescentou-se a solução do complexo. As amostras foram retiradas dos frascos de reação com auxílio de uma seringa plástica de 1,0 ml, em intervalos de tempo adequados e transportadas para a cela do aparelho, fazendo-se logo a seguir, a leitura da transmitância. O controle do tempo de leitura foi suficiente para evitar grandes erros, mesmo a temperatura em que se processava a reação ter sido acima da temperatura do ambiente de trabalho. A cada série de medidas foi verificado o 100% de transmitância do aparelho, com uso de água destilada, uma vez que não se notou nenhuma diferença entre a absortividade desta e das soluções de sais nos comprimentos de onda utilizados.

A concentração do complexo no recipiente de reação foi da ordem de  $10^{-5}$  M, possibilitando que a reação fosse seguida na faixa de transmitância de 20 a 75%. Isto implica em cerca de seis meias vidas.

Para estabilizar o termostato, as medidas foram feitas em sala com ar condicionado, evitando variações na temperatura. E esta ficou estável dentro de  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ , o que foi suficiente para a finalidade do trabalho.

## 2.5. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE EXPERIMENTAIS

As constantes de velocidade foram calculadas, segundo referência 12, a partir das transmitâncias obtidas, utilizando-se uma calculadora de mesa HEWLETT-PACKARD, 9820 A, programável.

Para cada constante foram obtidos experimentalmente de 4 a 5 valores e tirado a média. A reprodutibilidade dos valores das constantes experimentais obtidas em ocasiões diferentes mostrou-se ao redor de 1,0%.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Tubino e Vichi (12,37) estudaram a cinética de hidrólise ácida de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  em presença de cloretos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos. O sistema  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  apresenta uma dependência praticamente linear entre a constante de pseudo-primeira ordem e a concentração molal dos sais como na figura 3.1. O coeficiente angular  $E$  das retas médias foi usado, como uma medida da efetividade do cátion em retardar o processo de hidrólise. Foram encontradas as correlações entre  $E$  e parâmetros do cátion tais como: número de hidratação, raio de hidratação,

$\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  de hidratação, etc., indicando que a hidratação dos cátions é um fator muito importante na dissociação desses complexos. Foi sugerido pelos autores a transferência de uma molécula de água de atmosfera iônica dos cátions no passo determinante da hidrólise. Como consequência, a hidratação do cátion, cuja reatividade depende em última análise da relação carga/raio, diminui a concentração da água livre, disponível para o ataque ao complexo.

No sistema  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , ao contrário de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , a constante aumenta com a molalidade do sal até concentração 1,0 molal em  $\text{Cl}^-$ , diminuindo a seguir, com aumento posterior da concentração do sal, como se pode ver na figura 3.2.

Para explicar a parte ascendente da curva, os autores sugeriram um efeito catalítico do  $\text{Cl}^-$  que atacaria o átomo de ferro no intermediário semi-ligado, auxiliando a dissociação. Tal efeito não ocorreria na  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , no qual o ligante é rígido e não há formação de intermediário semi-ligado.

Tanto no caso de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  como  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , observou-se que o efeito de retardamento do cátion  $\text{K}^+$  é relativamente muito menor, quase desprezível. Assim, a curva para hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , em presença de KCl representa exclusivamente a catálise por  $\text{Cl}^-$ .

Em vista desses resultados, decidimos estudar a hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , em presença de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, mantendo constante a concentração de  $\text{Cl}^-$  através da adição de KCl, com as seguintes finalidades:

- a) Comprovar a catálise de Cloreto na hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ .
- b) Isolar o efeito dos cátions na hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ .
- c) Propor um mecanismo geral para a hidrólise em presença de sais.
- d) Determinar as "concentrações" de água livre nas soluções salinas.

### 3.2. CINÉTICA DA HIDRÓLISE ÁCIDA DO COMPLEXO

#### TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA) FERRO II EM SOLUÇÕES SALINAS

Foi demonstrado por Tubino e Vichi (12,37), que a constante de dissociação de pseudo-primeira ordem da hidrólise ácida de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , aumenta com o aumento da concentração do sal até cerca de 1,0 molal. Aumentando a concentração do sal além dessa molalidade, a constante passa a decrescer. Os autores atribuem o aumento inicial da constante a um efeito catalítico do íon  $\text{Cl}^-$ , que ocuparia o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal pela ruptura de uma ligação Fe-N. O decréscimo posterior observado no valor da constante, com aumento na concentração do sal foi atribuído ao efeito de retardamento do cátion. O objetivo inicial deste trabalho foi o de verificar a correção destas hipóteses. A idéia inicial foi trabalhar em concentrações constantes de  $\text{Cl}^-$ , variando a concentração do cátion. Para isso, utilizamos mis

turas  $MCl-KCl$  ou  $MCl_2-KCl$ , de molalidade constante em  $Cl^-$ . Utilizamos  $KCl$  para manter a concentração de  $Cl^-$  constante, porque o efeito de retardamento do cátion  $K^+$ , como vimos, é muito pequeno.

Seguindo a observação dos mesmos autores, que o máximo da curva atingido é aproximadamente igual para todos os cloretos, e que para os sais de cátions monovalentes o máximo ocorre em concentrações que são aproximadamente o dobro da concentração de sais de cátions bivalentes, procuramos trabalhar com concentração de cloreto de cátion monovalente igual ao dobro da concentração de cloreto de cátion bivalente.

As medidas cinéticas de dissociação do complexo  $Fe(bipy)_3^{2+}$  foram realizadas em solução 0,012 molal em  $HCl$  e 3,00 molal em  $Cl^-$ , variando a concentração do cátion de 0 a 3,0 molal para os monovalentes e de 0 a 1,50 molal para os bivalentes.

Foram feitas três séries de medidas: a 20,0 ; 25,0 e 30,0°C, para cada cátion, para um total de seis cátions diferentes, totalizando 18 séries de experiências. Para cada série foram repetidas várias experiências, sendo que as constantes calculadas apresentam uma reprodutibilidade dentro de 1,0%.

Os resultados experimentais são apresentados nas tabelas e gráficos que seguem.

As tabelas 3.1 a 3.7 referem-se à hidrólise do complexo  $Fe(bipy)_3^{2+}$  em presença de misturas  $MCl-KCl$  e  $MCl_2-KCl$ .

As figuras 3.1 e 3.2 referem-se aos dados obtidos por Tubino (12), da hidrólise ácida dos complexos  $Fe(phen)_3^{2+}$  e  $Fe(bipy)_3^{2+}$ .

As figuras 3.3 a 3.18 referem-se aos dados das tabelas 3.1 a 3.7, onde tentamos mostrar a influência da temperatura e a influência que o ânion e o cátion exercem na hidrólise ácida do complexo tris- (2,2'-bipiridina)ferro II.

O gráfico da figura 3.2 representa a variação da constante de velocidade com o aumento de concentração de  $Cl^-$ , no com-

plexo  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ . O valor da constante aumenta quando a concentração de cloreto aumenta de 0 (zero) até 1,00 molal. As concentrações maiores de  $\text{Cl}^-$ , até 3,0 molal, a constante de velocidade é praticamente independente da concentração de cloreto. Os resultados obtidos em misturas  $\text{MCl-KCl}$  e  $\text{MCl}_2\text{-KCl}$ , nas quais a molalidade total de  $\text{Cl}^-$  é constante (3,0 molal), representados nas figuras 3.3 a 3.12, indicam que a constante de velocidade decresce linearmente com um aumento da concentração do cátion M. Esses resultados nos levam imediatamente às seguintes conclusões:

- a) que a região da curva  $k$  versus  $[\text{Cl}^-]$  (figura 3.1) realmente representa o efeito catalítico do ânion  $\text{Cl}^-$  e que o efeito de  $\text{K}^+$  sobre a velocidade de hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  é desprezível;
- b) que, admitindo que o  $\text{K}^+$  não tem nenhum efeito de retardamento sobre a velocidade de hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , os coeficientes angulares das retas  $k_{\text{obs.}}$  versus  $[\text{M}^{n+}]$  ( $n=1$  ou  $2$ ) obtidas a  $[\text{Cl}^-]$  constante, são uma medida do efeito de retardamento do cátion M sobre a velocidade de hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ .

Admitindo a primeira conclusão como correta, a dissociação da  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  catalizada por  $\text{Cl}^-$  pode ser representada pela lei de velocidade expressa na equação

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}] = \frac{k_0 k_c + k_{\infty} [\text{Cl}^-]}{k_c + [\text{Cl}^-]} [\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}]$$

eq. 3.1

onde  $k_0$  e  $k_{\infty}$  são, respectivamente, as constantes limites a  $[\text{H}^+]$  zero e infinito. Os valores das constantes  $k_{\infty}$  e  $k_0$  podem

ser obtidas transformando a expressão para  $k_{obs}$  na expressão (eq.3.1), onde  $k_x = k_{\infty} - k_0$ .

$$k = k_{obs} - k_0 = \frac{k_x [Cl^-]}{k_c + [Cl^-]} \quad (eq.3.2)$$

Para  $[Cl^-] = 0$  a equação 3.2 se reduz a  $k_{obs} - k_0 = 0$  e, portanto  $k_0 = k_{obs}$ .

Para  $[Cl^-]$  elevada (3,0 mola1, por exemplo), a equação 3.2 se reduz a  $k_{obs} - k_0 = k_x$ . Como  $k_x = k_{\infty} - k_0$ ,  $k_{\infty} = k_{obs}$ . Assim, os valores para  $k_0$  e  $k_{\infty}$ , obtidos da tabela 3.1 são respectivamente,  $1,32 \times 10^{-4}$  e  $1,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (a  $25^{\circ}\text{C}$ ) e  $2,94 \times 10^{-4}$  e  $3,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (a  $30^{\circ}\text{C}$ ). Esses valores englobam o efeito "catalítico" da água, constante nestas condições.

Consideremos agora os resultados obtidos para as misturas  $MCl-KCl$  e  $MCl_2-KCl$  a concentração de  $Cl^-$  constante (3,0 mola1). Como para  $[Cl^-] > 1,0$  mola1 não há mais aceleração por  $Cl^-$ , os valores obtidos para a constante devem refletir exclusivamente o efeito de retardamento do cátion M. Para testar essa hipótese, construímos os gráficos das figuras 3,13 a 3,16, onde a linha pontilhada reproduz a curva de catálise por  $Cl^-$ , e traçamos as retas  $k_{obs}$  versus  $[M^{n+}]$  a partir do ponto da curva onde não há mais aceleração. Os pontos representam as constantes obtidas por Tubino (12) em soluções de  $MCl$  e de  $MCl_2$ ; Como se pode observar, a concordância é bastante razoável em todos os casos.

Segundo Tubino e Vichi (37), o retardamento na velocidade de hidrólise causada pelo cátion adicionado deve estar relacionado com a sua hidratação, o que causaria uma diminuição de "água disponível" para a hidrólise do complexo. Os autores obtiveram, trabalhando com  $Fe(phen)_3^{2+}$ , correlações bastante boas entre o valor absoluto do coeficiente angular das

retas  $k_{\text{obs}} \times \left[ M^{n+} \right]$ , que é uma medida de efetividade de retardar o processo de hidrólise, e diversos parâmetros de hidratação dos cátions, tais como número de hidratação, raio de hidratação, entalpias e entropias de hidratação, etc. Os autores definiram ainda uma constante de retardamento  $k_r = \xi/k_0$ , onde  $k_0$  representa a constante de hidrólise na ausência de sal (água pura). Foram obtidas ainda boas correlações entre  $k_r$  e os raios cristalográficos dos cátions. Uma comparação entre os resultados obtidos para metais alcalinos e alcalinos-terrosos permite obter a equação geral (eq. 3.3) onde a constante de velocidade de hidrólise está relacionada com a carga e com o raio do cátion. Nesta equação:

$$k_{\text{obs}} = k_0 \left[ 1 - (k_{r_0} \cdot z - \alpha r)c \right] \quad (\text{eq. 3.3})$$

$k_{\text{obs.}}$  = constante de hidrólise observada

$k_0$  = constante de hidrólise na ausência de sal

$k_{r_0} \cdot z$  = coeficiente linear da reta  $k_r$  x raio cristalográfico

$z$  = carga do cátion

$\alpha$  = valor absoluto do coeficiente angular da reta  $k_r$  x raio cristalográfico

$r$  = raio cristalográfico

$c$  = concentração molal do cátion

$k_{r_0} \cdot z - \alpha r = k_r$  = constante de retardamento

Assim sendo, as correlações obtidas entre  $k_r$  e números de hidratação, raios de hidratação, entalpias e entropias de hidratação são possíveis desde que todos estes parâmetros, são, em última análise, função da carga e do raio dos cátions.

As mesmas correlações foram por nós observadas para  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e estão apresentadas nas figuras 3.17 e 3.18. É

interessante, neste ponto, compararmos as constantes de retardamento de diferentes cátions, para  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ . Seus valores estão reunidos na tabela 3.7.

Uma análise dos dados dessa tabela nos mostra que os valores das constantes de retardamento para  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  são, em média, apenas cerca de 20% menores que os valores para  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ . Como os mecanismos de dissociação desses complexos são muito diferentes, esses resultados indicam que o efeito de retardamento depende exclusivamente da natureza do cátion, isto é, da sua relação carga-raio, e portanto da sua hidratação. A diferença de cerca de 20% nas constantes pode ser atribuída ao efeito catalítico dos íons  $\text{Cl}^-$  que operam apenas na  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , contrabalançando, em parte, o efeito dos cátions.

# HIDRÓLISE ÁCIDA DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO II

## Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 3.1

CLORETO DE SÓDIO

| N | conc.sal<br>/mol.kg. <sup>-1</sup> | 20°C<br>k/10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> | 25°C<br>k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> | 30°C<br>k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> | E <sub>a</sub> /10 <sup>2</sup> .<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|---|------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 | 0                                  | 6,40                                       | 1,46                                       | 3,25                                       | 1,20                                                      |
| 2 | 0,50                               | 6,37                                       | 1,42                                       | 3,19                                       | 1,19                                                      |
| 3 | 1,00                               | 6,23                                       | 1,40                                       | 3,10                                       | 1,18                                                      |
| 4 | 1,50                               | 6,06                                       | 1,38                                       | 3,01                                       | 1,18                                                      |
| 5 | 2,00                               | 6,01                                       | 1,43                                       | 2,95                                       | 1,17                                                      |
| 6 | 2,50                               | 5,91                                       | 1,32                                       | 2,88                                       | 1,17                                                      |
| 7 | 3,00                               | 5,85                                       | 1,29                                       | 2,80                                       | 1,16                                                      |

TABELA 3.2

CLORETO DE LÍTIO

|   |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
| 1 | 0    | 6,40 | 1,46 | 3,25 | 1,20 |
| 2 | 0,50 | 6,35 | 1,41 | 3,11 | 1,17 |
| 3 | 1,00 | 6,23 | 1,37 | 3,00 | 1,16 |
| 4 | 1,50 | 6,04 | 1,35 | 2,90 | 1,16 |
| 5 | 2,00 | 5,78 | 1,31 | 2,79 | 1,16 |
| 6 | 2,50 | 5,75 | 1,29 | 2,65 | 1,13 |
| 7 | 3,00 | 5,50 | 1,27 | 2,54 | 1,13 |

# HIDRÓLISE ÁCIDA DE TRIS-(2,2'-BIPYRIDINA)FERRO II

## Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 3.3

CLORETO DE CÁLCIO

| N | conc.sal<br>/mol.kg <sup>-1</sup> | 20°C<br>k/10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> | 25°C<br>k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> | 30°C<br>k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> | E <sub>a</sub> /10 <sup>2</sup> .<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|---|-----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 | 0                                 | 6,40                                       | 1,46                                       | 3,25                                       | 1,20                                                      |
| 2 | 0,25                              | 6,20                                       | 1,39                                       | 3,09                                       | 1,19                                                      |
| 3 | 0,50                              | 5,86                                       | 1,35                                       | 2,96                                       | 1,20                                                      |
| 4 | 0,75                              | 5,59                                       | 1,28                                       | 2,83                                       | 1,20                                                      |
| 5 | 1,00                              | 5,35                                       | 1,23                                       | 2,70                                       | 1,20                                                      |
| 6 | 1,25                              | 5,14                                       | 1,16                                       | 2,57                                       | 1,19                                                      |
| 7 | 1,50                              | -                                          | 1,11                                       | 2,44                                       | -                                                         |

TABELA 3.4

CLORETO DE MAGNÉSIO

|   |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
| 1 | 0    | 6,40 | 1,46 | 3,25 | 1,20 |
| 2 | 0,25 | 6,22 | 1,38 | 3,10 | 1,19 |
| 3 | 0,50 | 5,91 | 1,33 | 2,90 | 1,17 |
| 4 | 0,75 | 5,60 | 1,26 | 2,80 | 1,19 |
| 5 | 1,00 | 5,20 | 1,18 | 2,64 | 1,20 |
| 6 | 1,25 | 4,88 | 1,11 | 2,50 | 1,21 |
| 7 | 1,50 | 4,80 | 1,05 | 2,34 | 1,17 |

# HIDRÓLISE ÁCIDA DE TRIS-(2,2'-BIPIRIDINA)FERRO II

## Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 3.5

CLORETO DE ESTRÔNCIO

| N | conc.sal<br>/mol.kg <sup>-1</sup> | 20 <sup>0</sup> C<br>k/10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> | 25 <sup>0</sup> C<br>k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> | 30 <sup>0</sup> C<br>k/10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup> | E <sub>a</sub> /10 <sup>2</sup> .<br>kJ.mol <sup>-1</sup> |
|---|-----------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 1 | 0                                 | 6,40                                                    | 1,46                                                    | 3,25                                                    | 1,20                                                      |
| 2 | 0,25                              | 6,30                                                    | 1,41                                                    | 3,12                                                    | 1,18                                                      |
| 3 | 0,50                              | 6,04                                                    | 1,37                                                    | 2,98                                                    | 1,18                                                      |
| 4 | 0,75                              | 5,81                                                    | 1,32                                                    | 2,89                                                    | 1,18                                                      |
| 5 | 1,00                              | 5,58                                                    | 1,26                                                    | 2,79                                                    | 1,19                                                      |
| 6 | 1,25                              | 5,24                                                    | 1,22                                                    | 2,66                                                    | 1,20                                                      |
| 7 | 1,50                              | 5,06                                                    | 1,17                                                    | 2,54                                                    | 1,19                                                      |

TABELA 3.6

CLORETO DE BÁRIO

|   |      |      |      |      |      |
|---|------|------|------|------|------|
| 1 | 0    | 6,40 | 1,46 | 3,25 | 1,20 |
| 2 | 0,25 | 6,25 | 1,41 | 3,14 | 1,19 |
| 3 | 0,50 | 6,16 | 1,39 | 3,05 | 1,18 |
| 4 | 0,75 | 6,05 | 1,36 | 2,98 | 1,18 |
| 5 | 1,00 | 5,96 | 1,32 | 2,91 | 1,17 |
| 6 | 1,25 | 5,82 | 1,27 | 2,80 | 1,16 |

CONSTANTE DE RETARDAMENTO DE  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  E  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$

TABELA 3.7

| CATION           | $K_r$ 25°C |       | $K_r$ 30°C |       |
|------------------|------------|-------|------------|-------|
|                  | phen       | bipy  | phen       | bipy  |
| $\text{Li}^+$    | 0,100      | 0,042 | 0,085      | 0,072 |
| $\text{Na}^+$    | 0,059      | 0,038 | 0,052      | 0,045 |
| $\text{Mg}^{++}$ | 0,229      | 0,188 | 0,228      | 0,184 |
| $\text{Ca}^{++}$ | 0,171      | 0,160 | 0,198      | 0,164 |
| $\text{Sr}^{++}$ | 0,159      | 0,133 | 0,167      | 0,142 |
| $\text{Ba}^{++}$ | 0,130      | 0,098 | 0,132      | 0,109 |

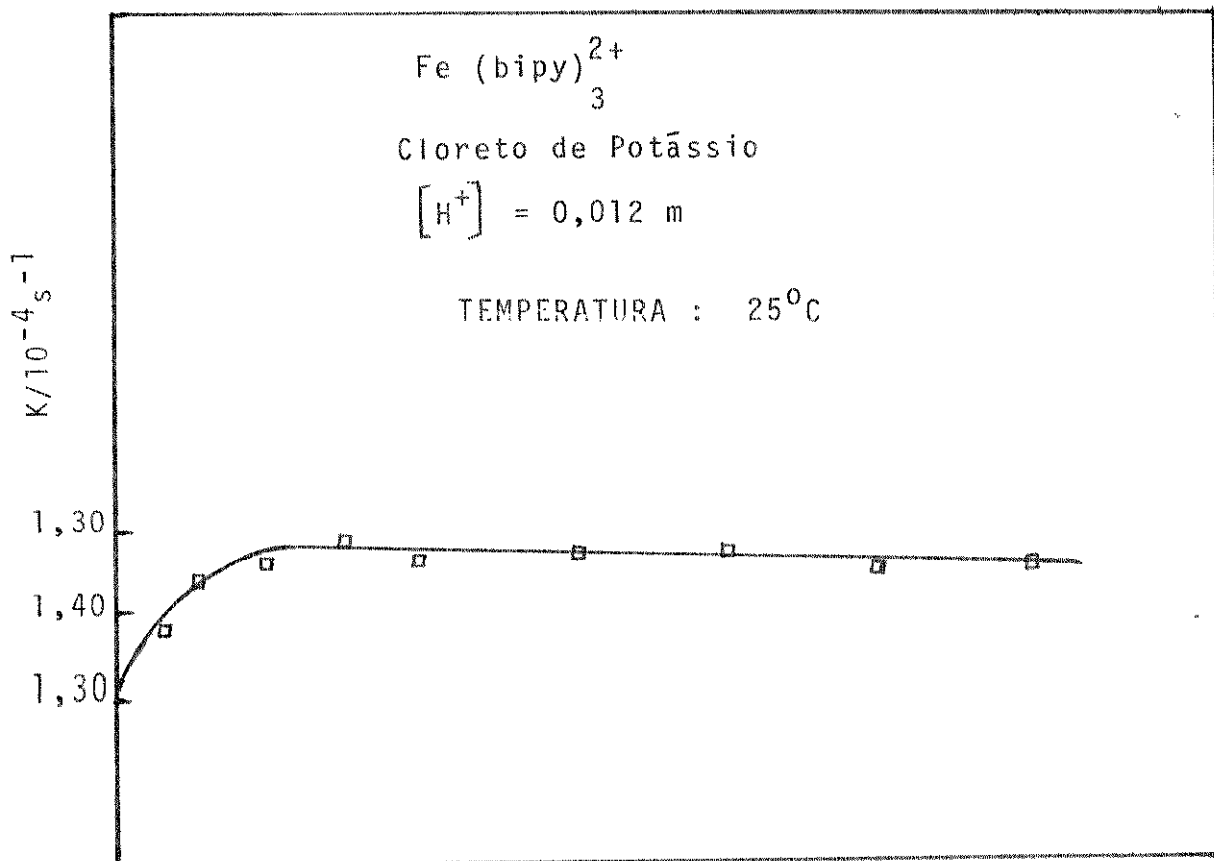


Fig. 3.1

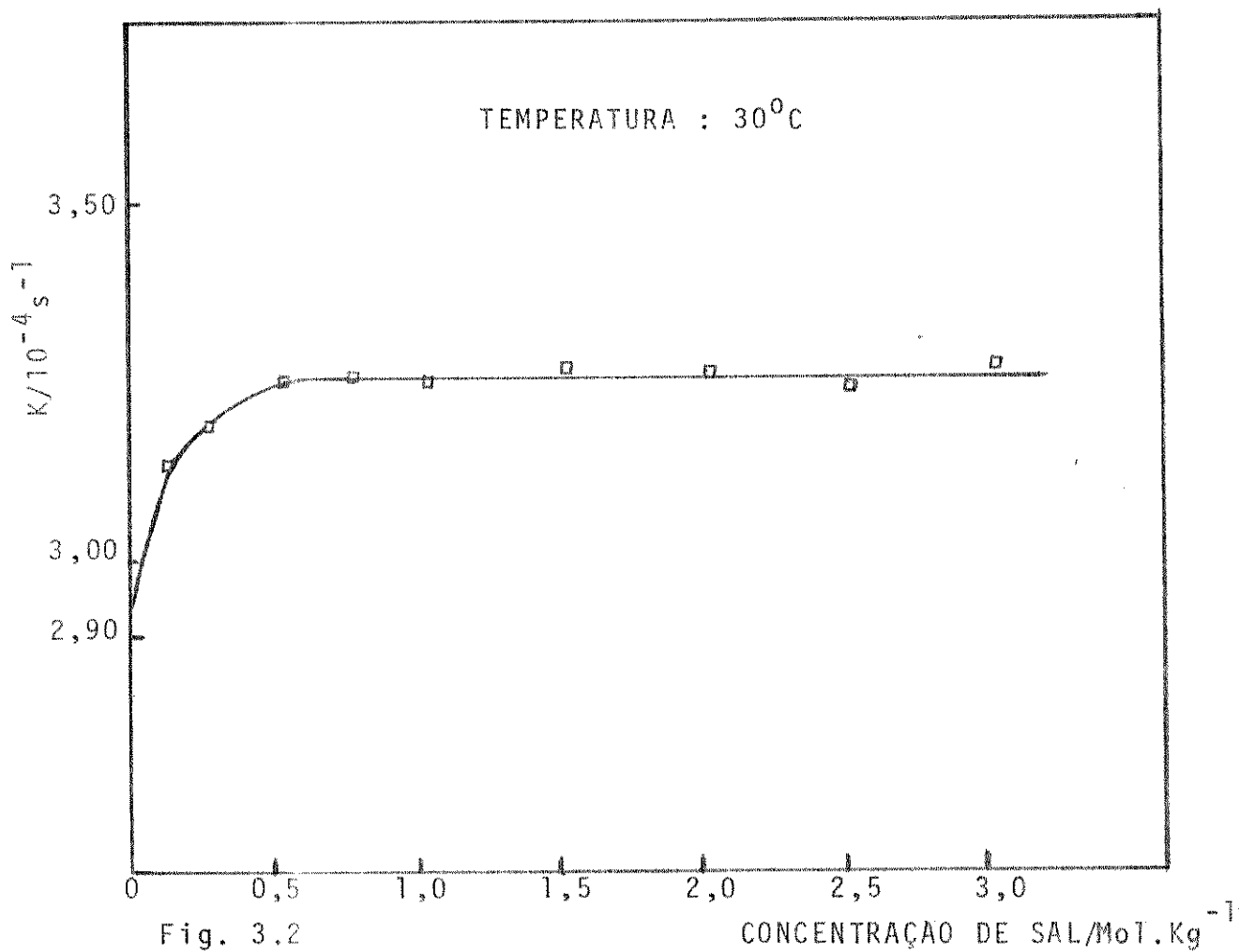


Fig. 3.2

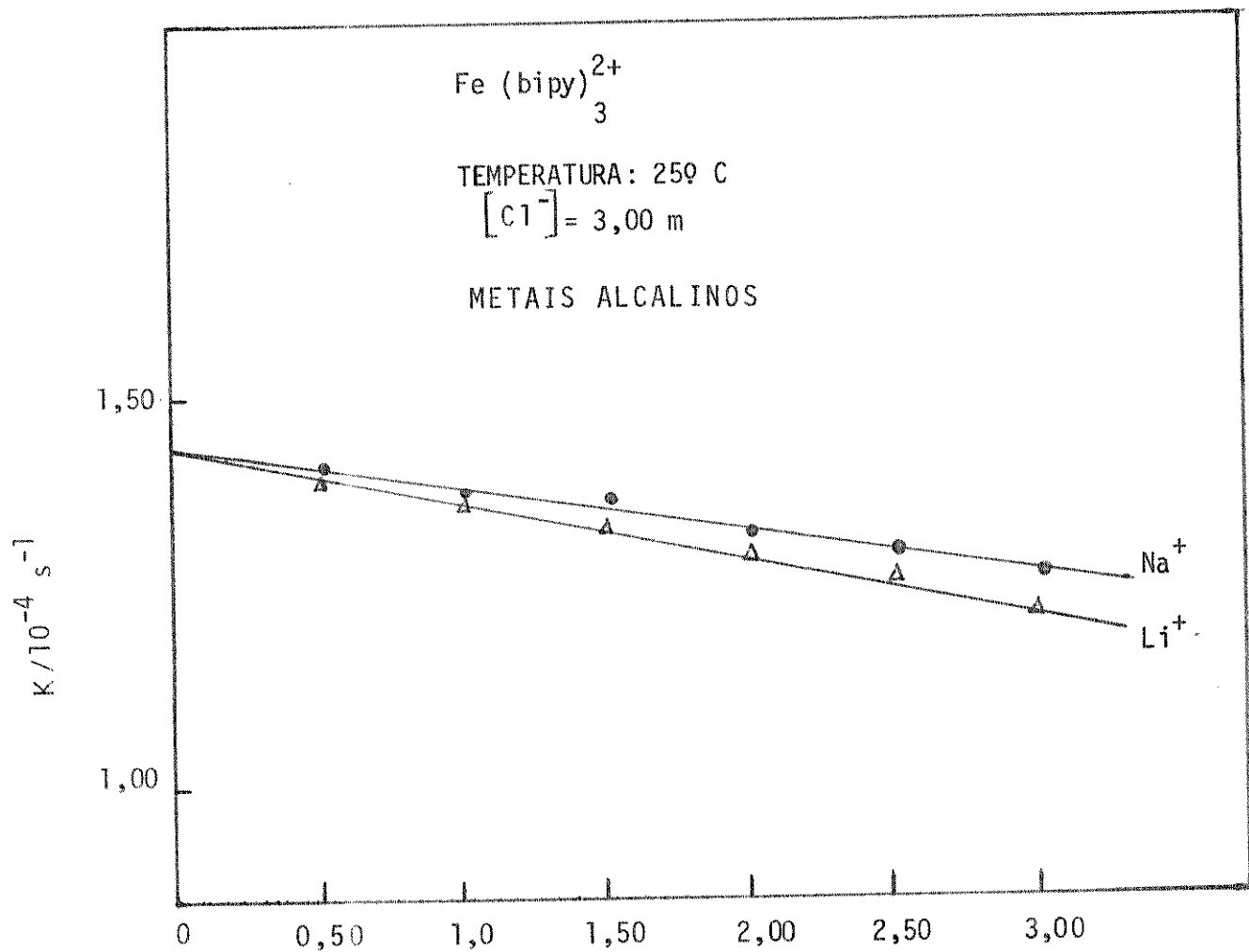


Fig. 3.3

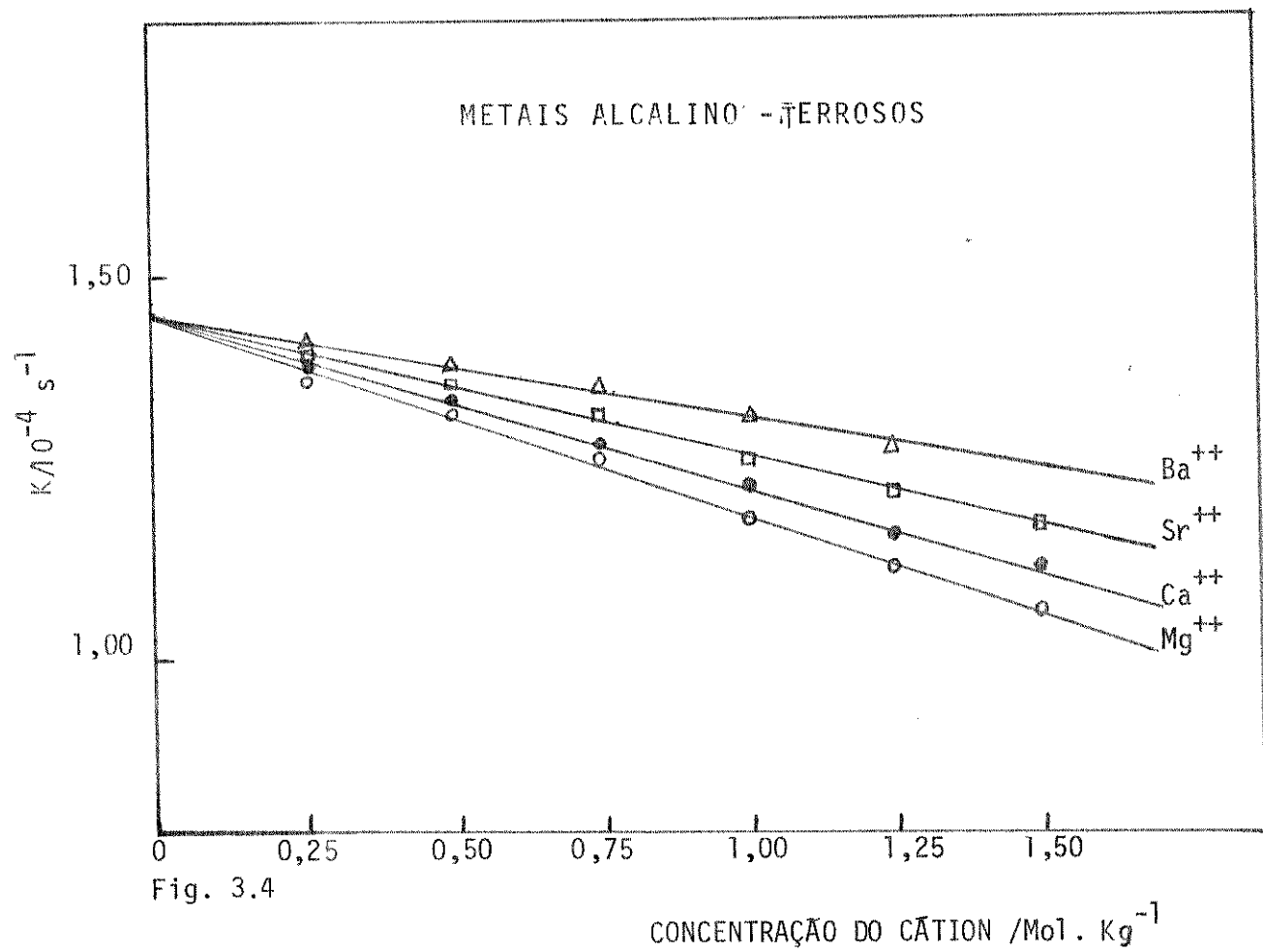


Fig. 3.4

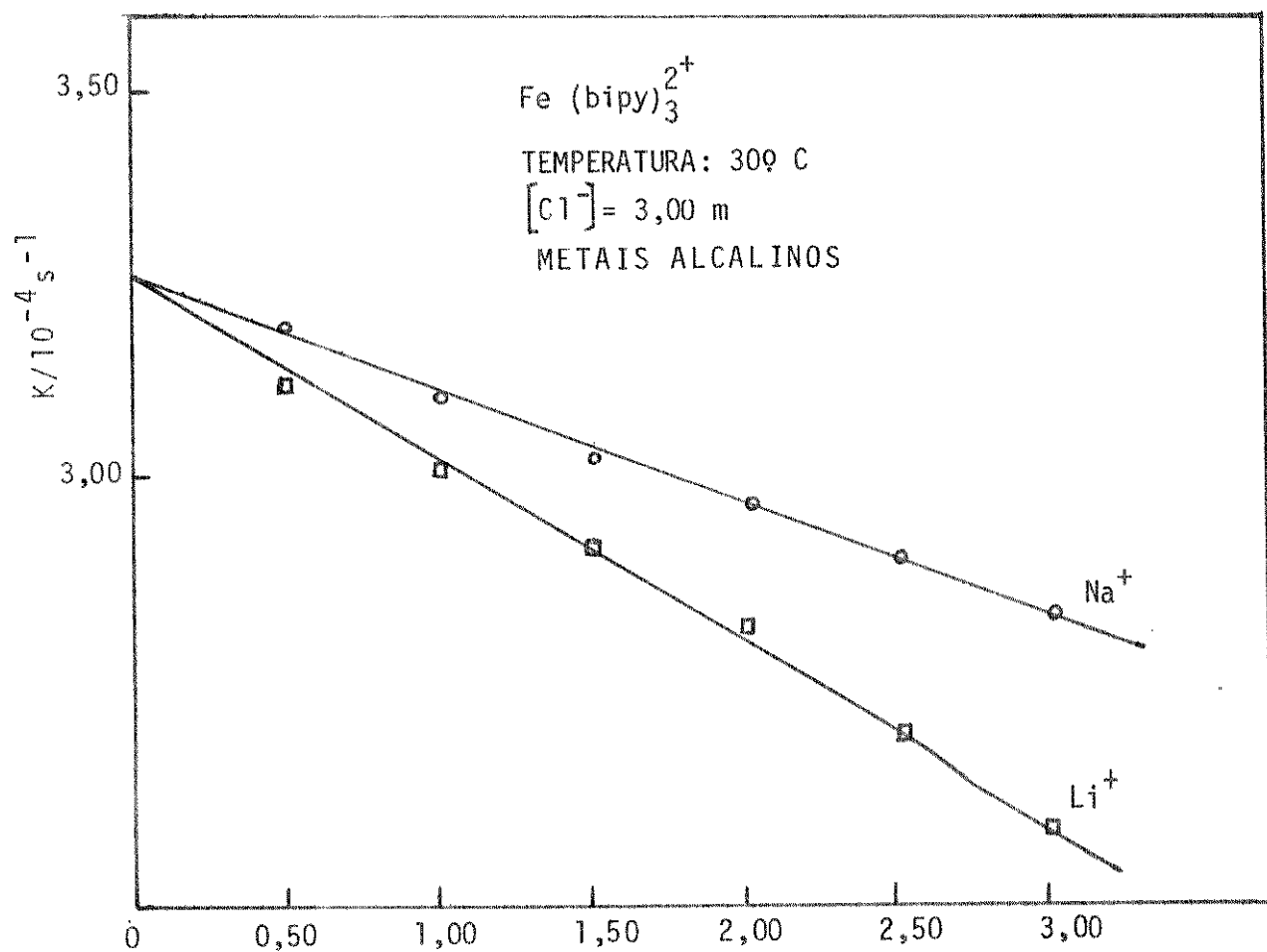


Fig. 3.5

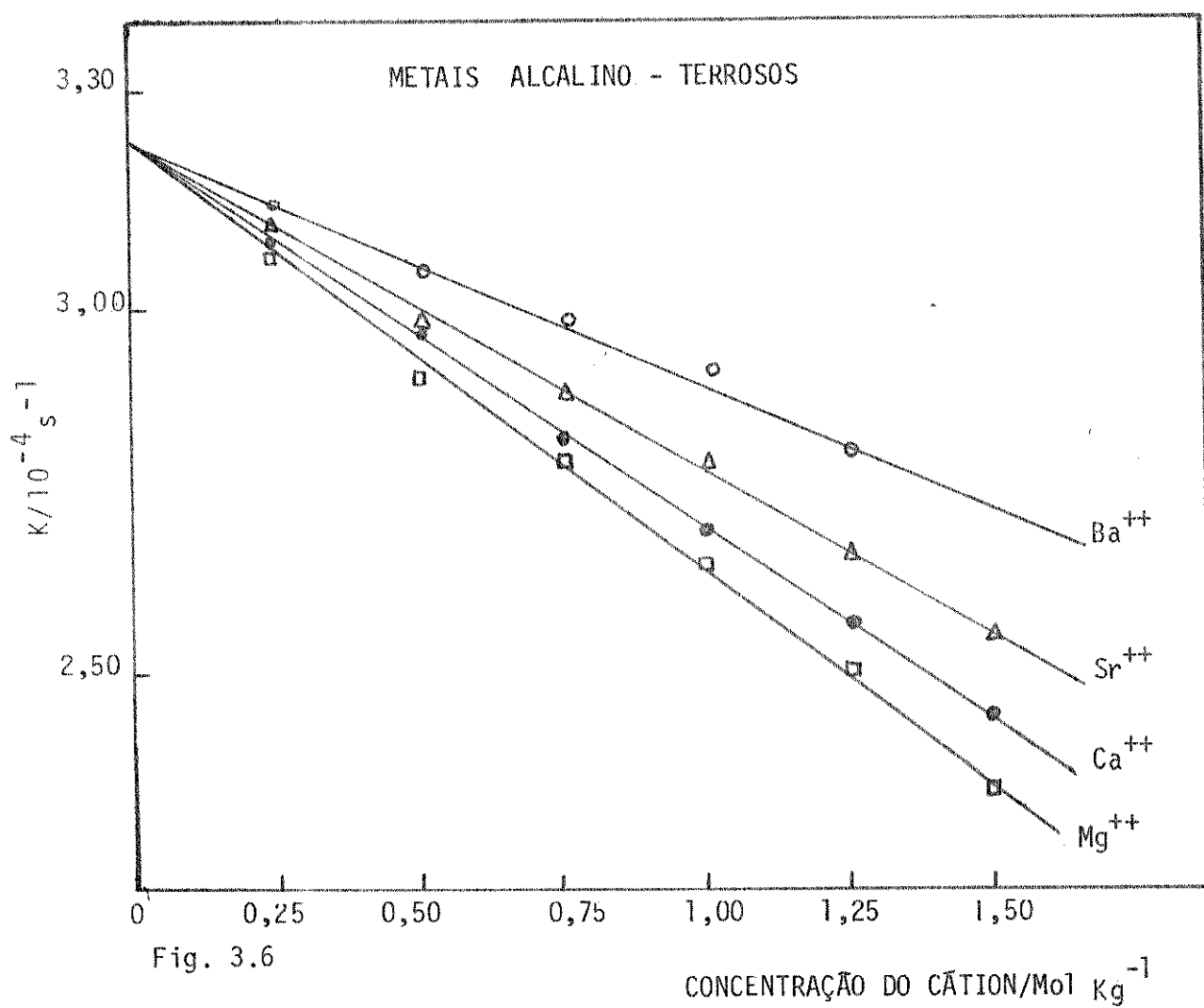


Fig. 3.6

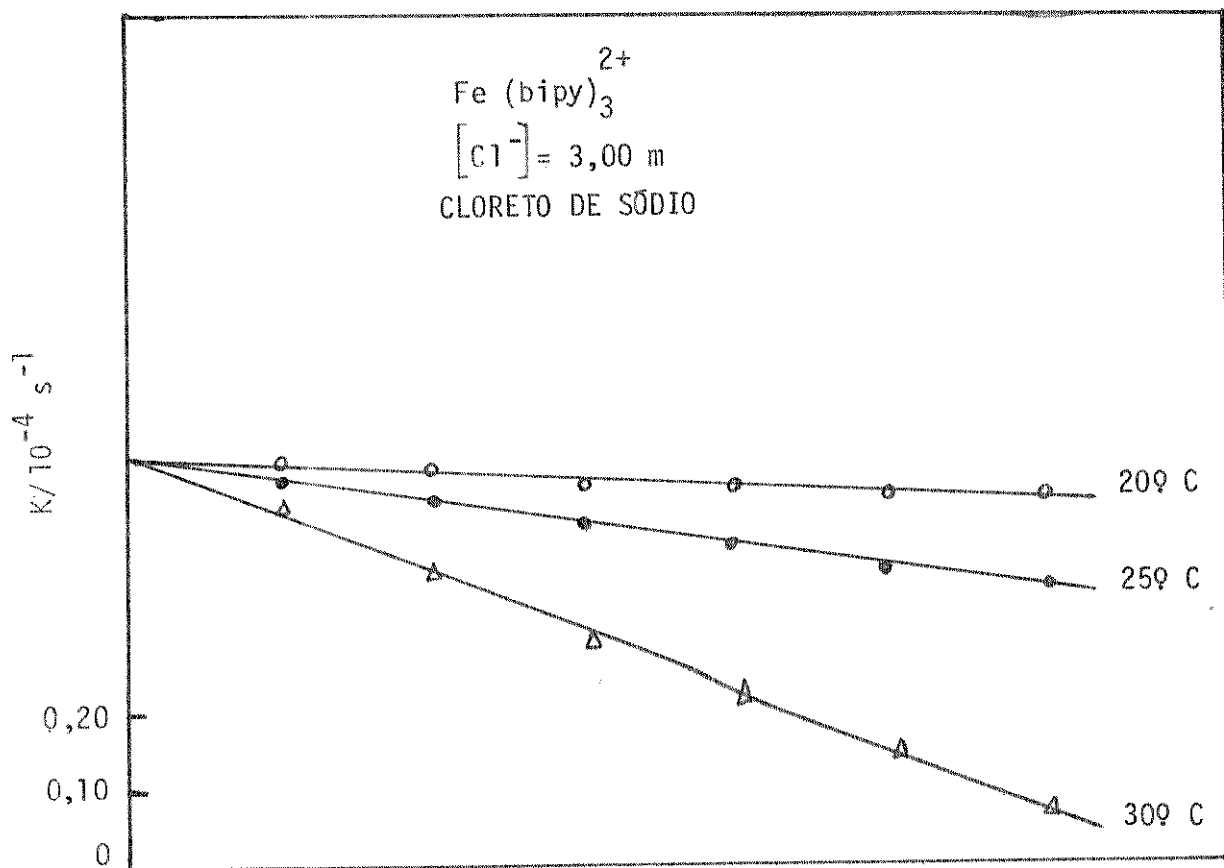


Fig. 3.7

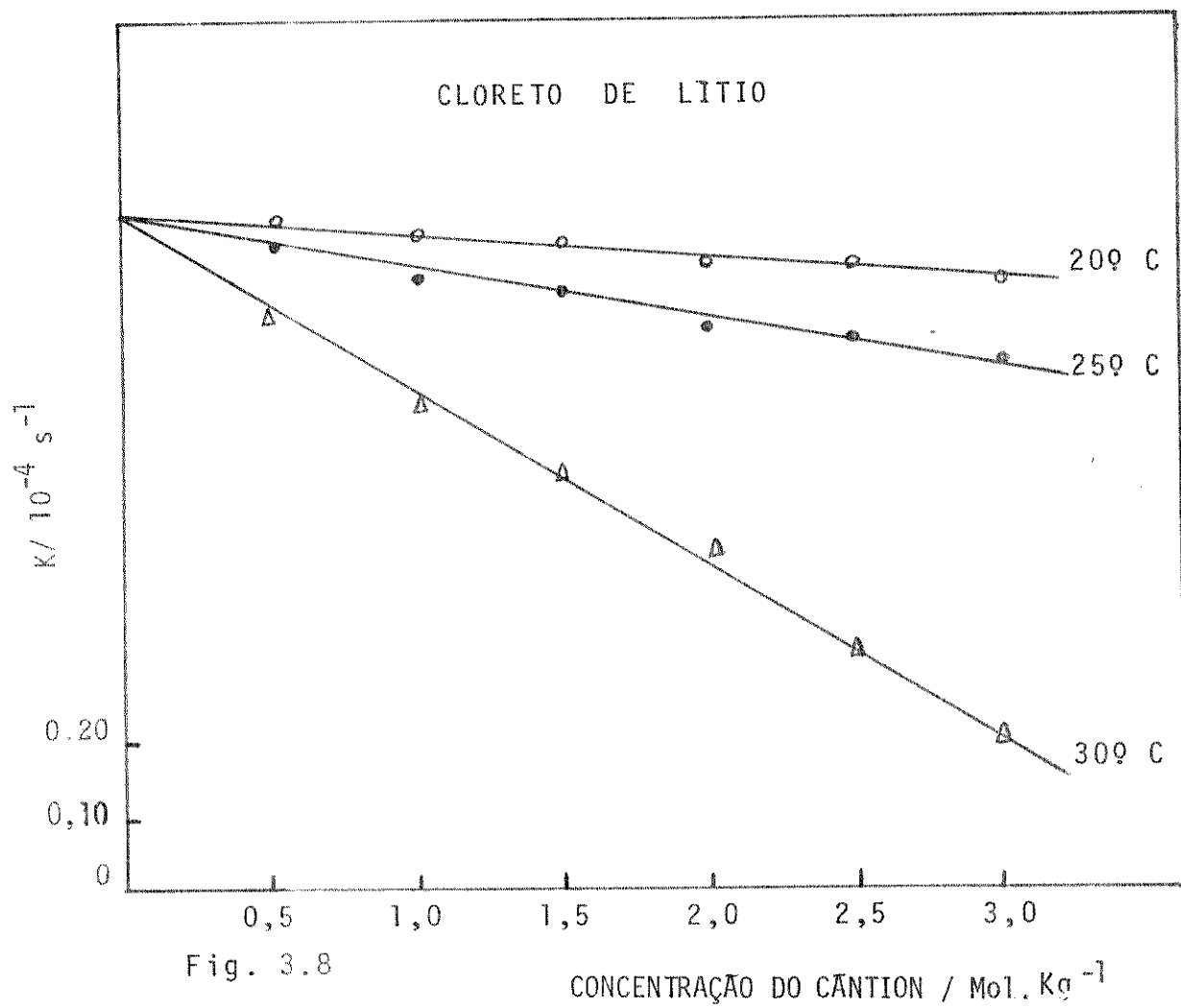


Fig. 3.8

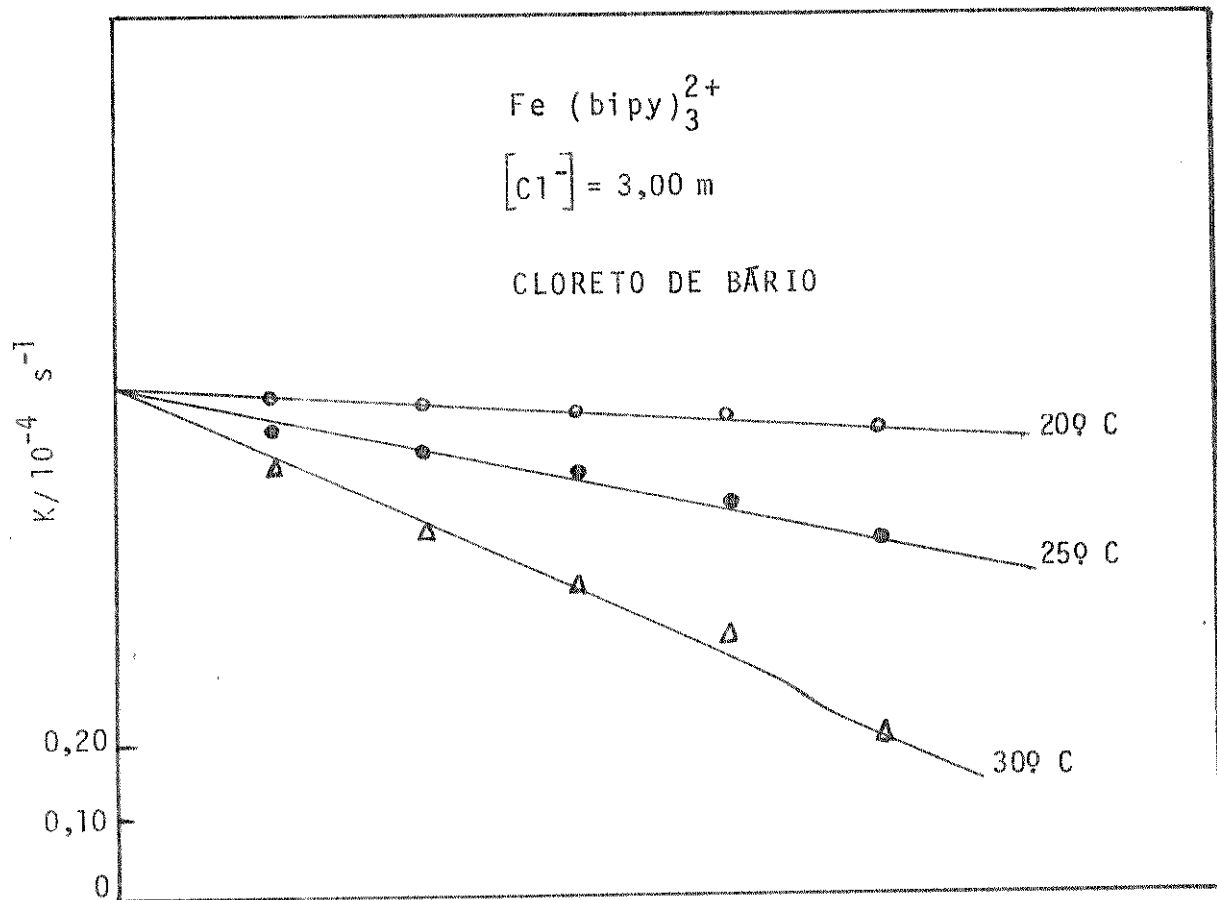


Fig. 3.9

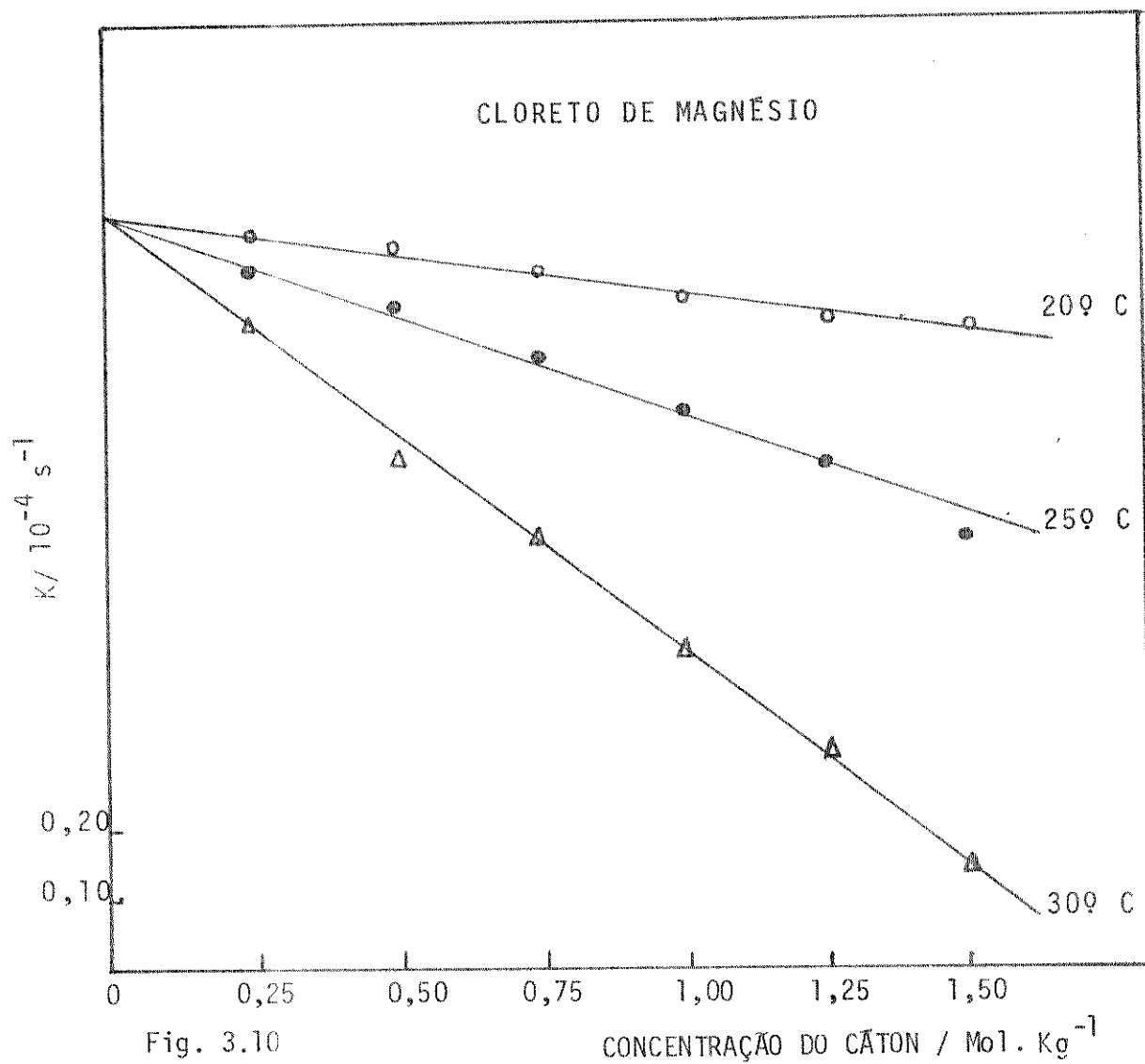


Fig. 3.10

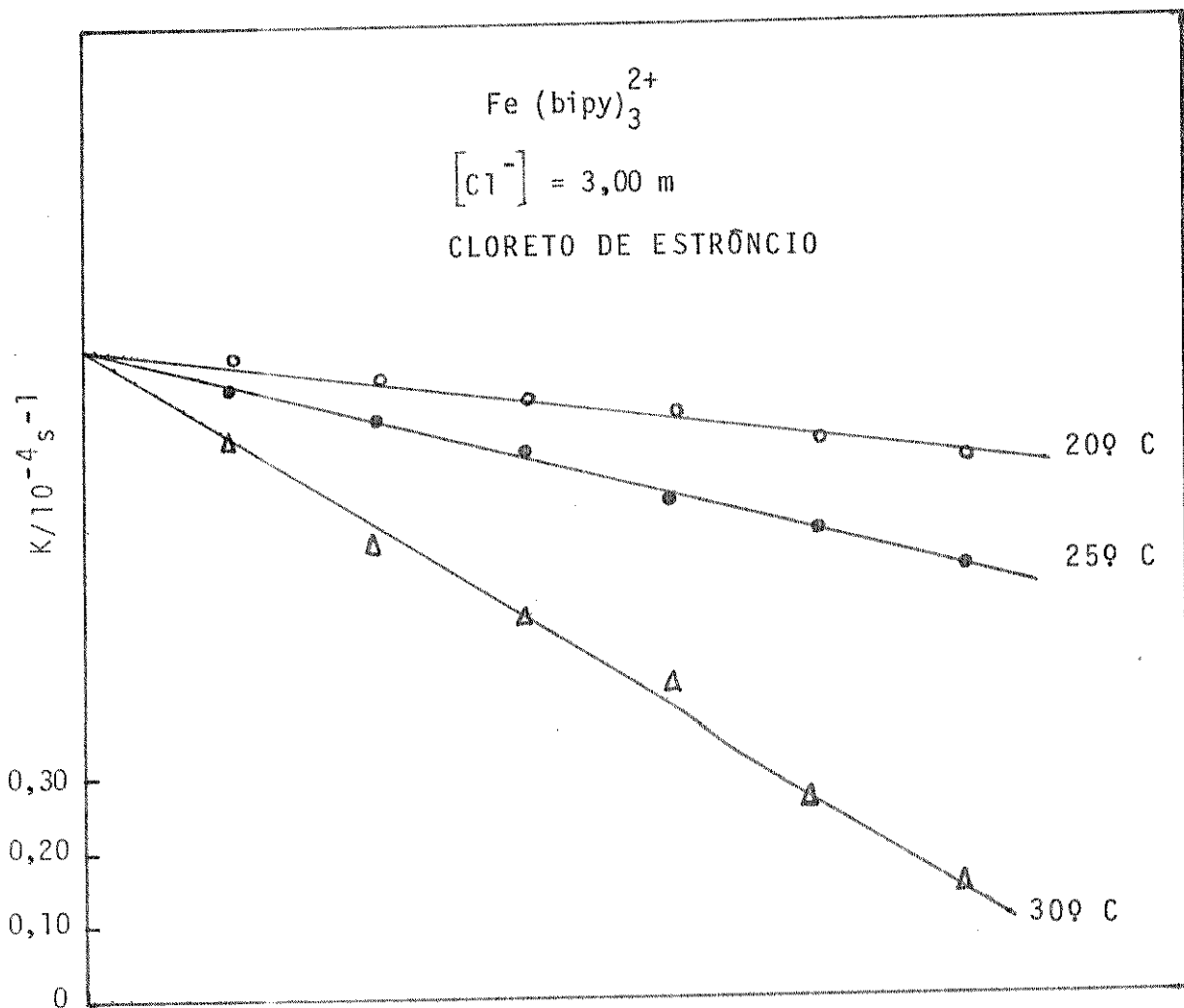


Fig. 3.11

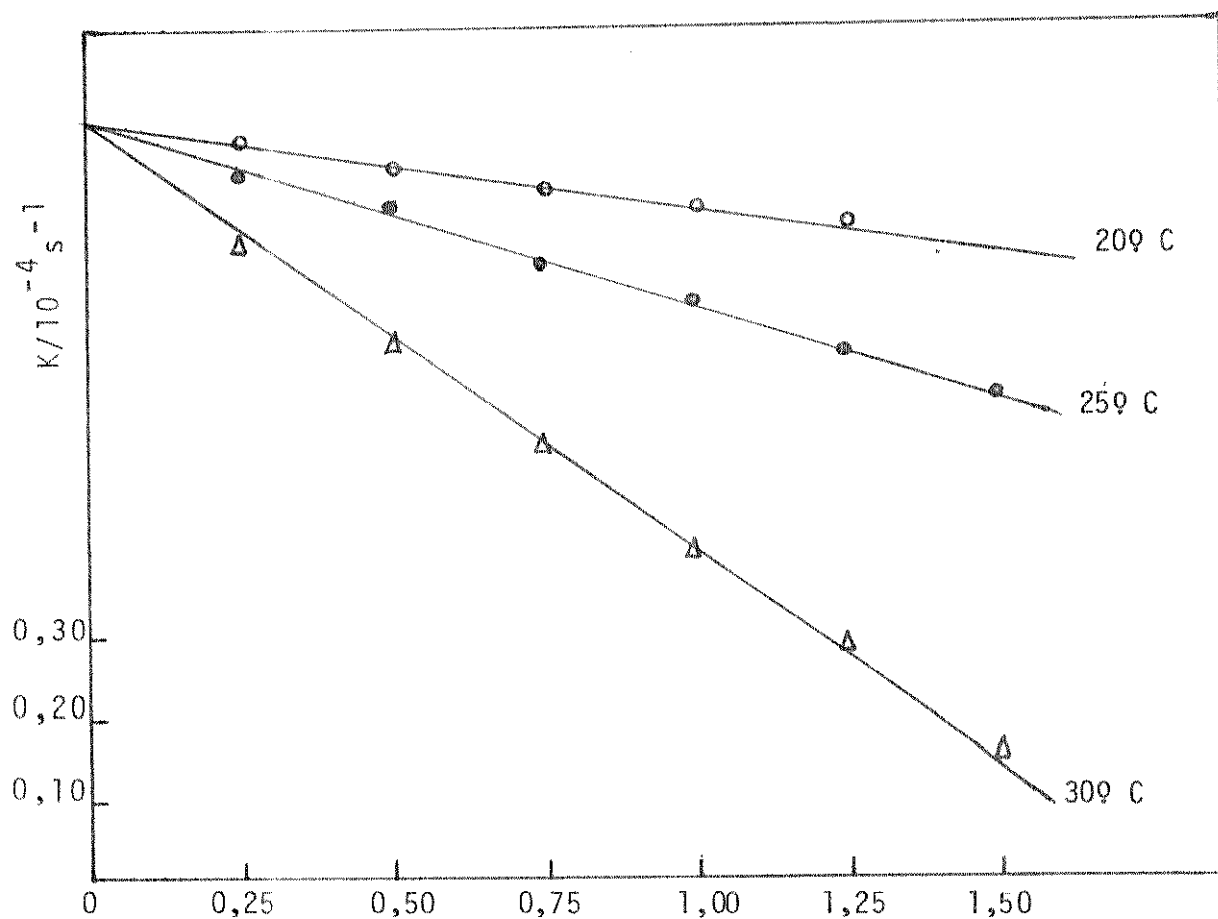


Fig. 3.12

CONCENTRAÇÃO DO CÂTION /  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

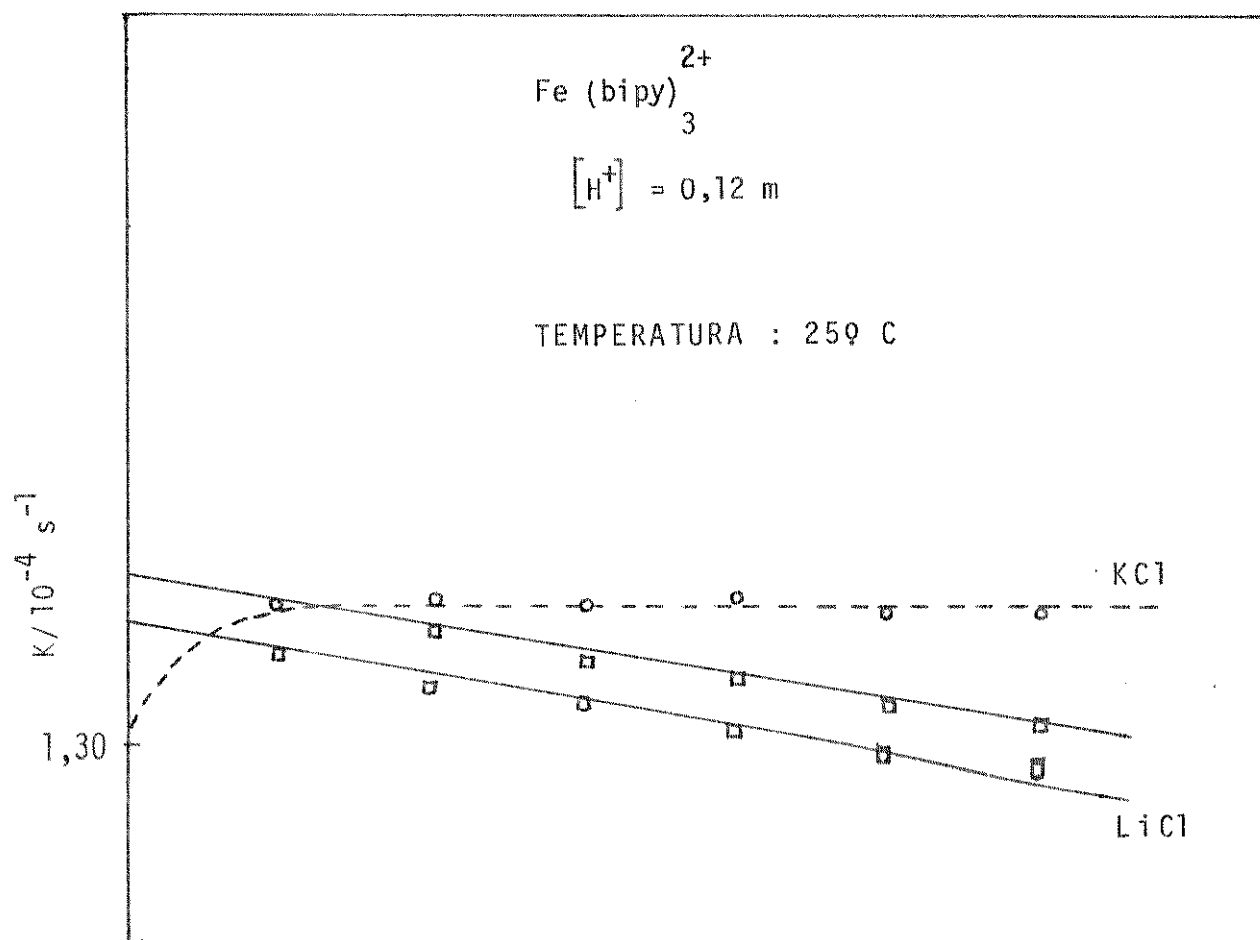


Fig. 3.13

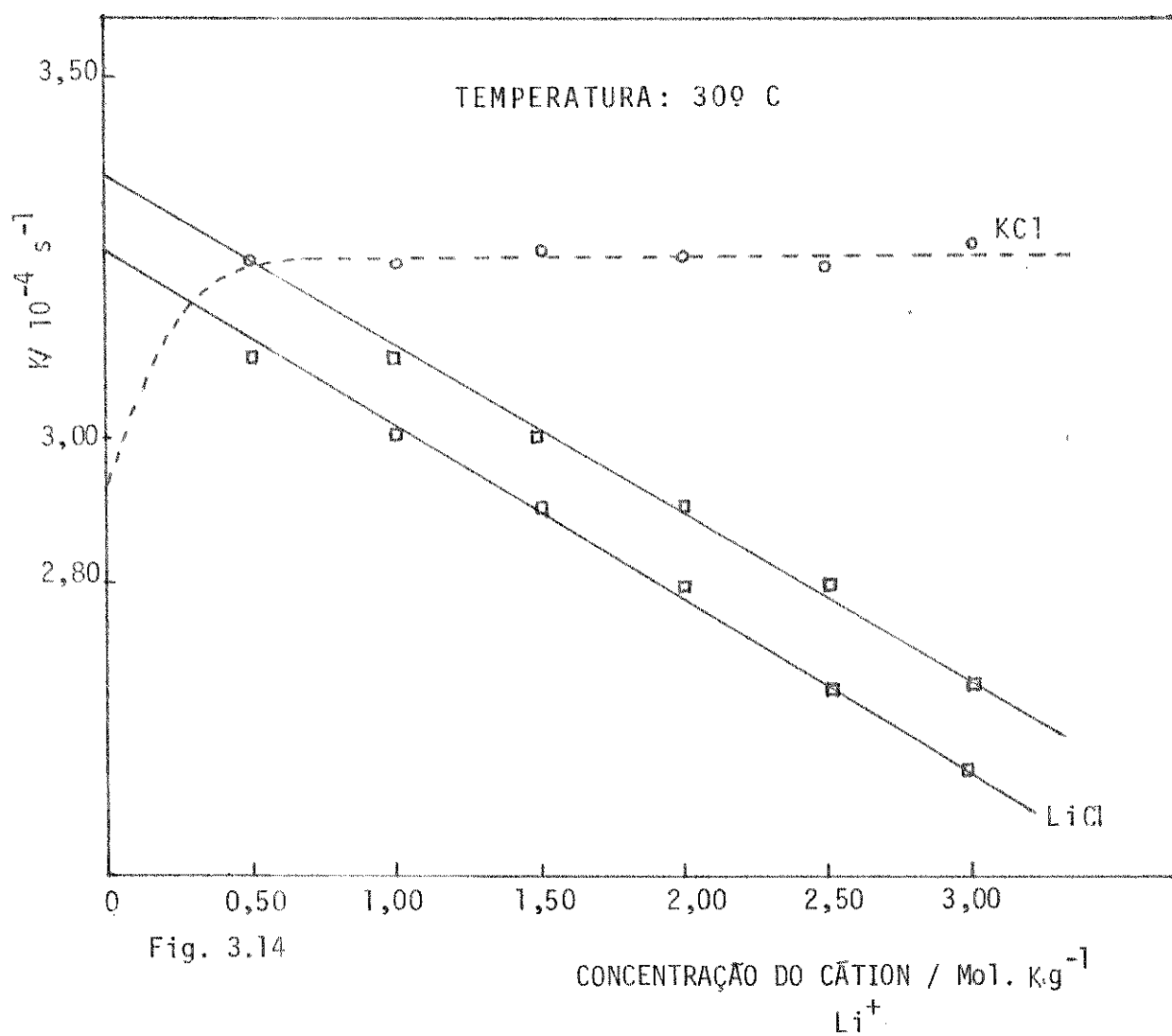


Fig. 3.14

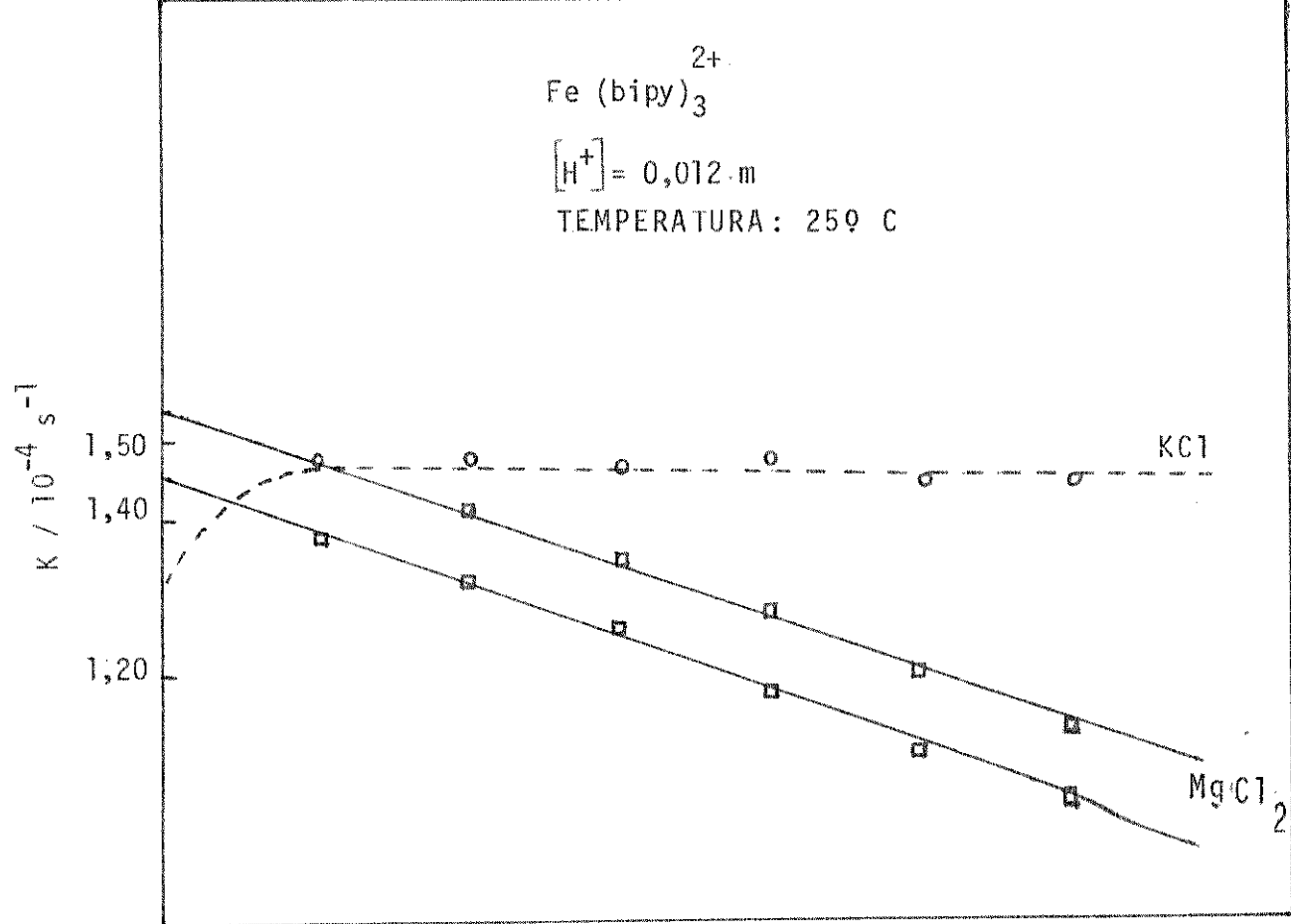


Fig. 3.15

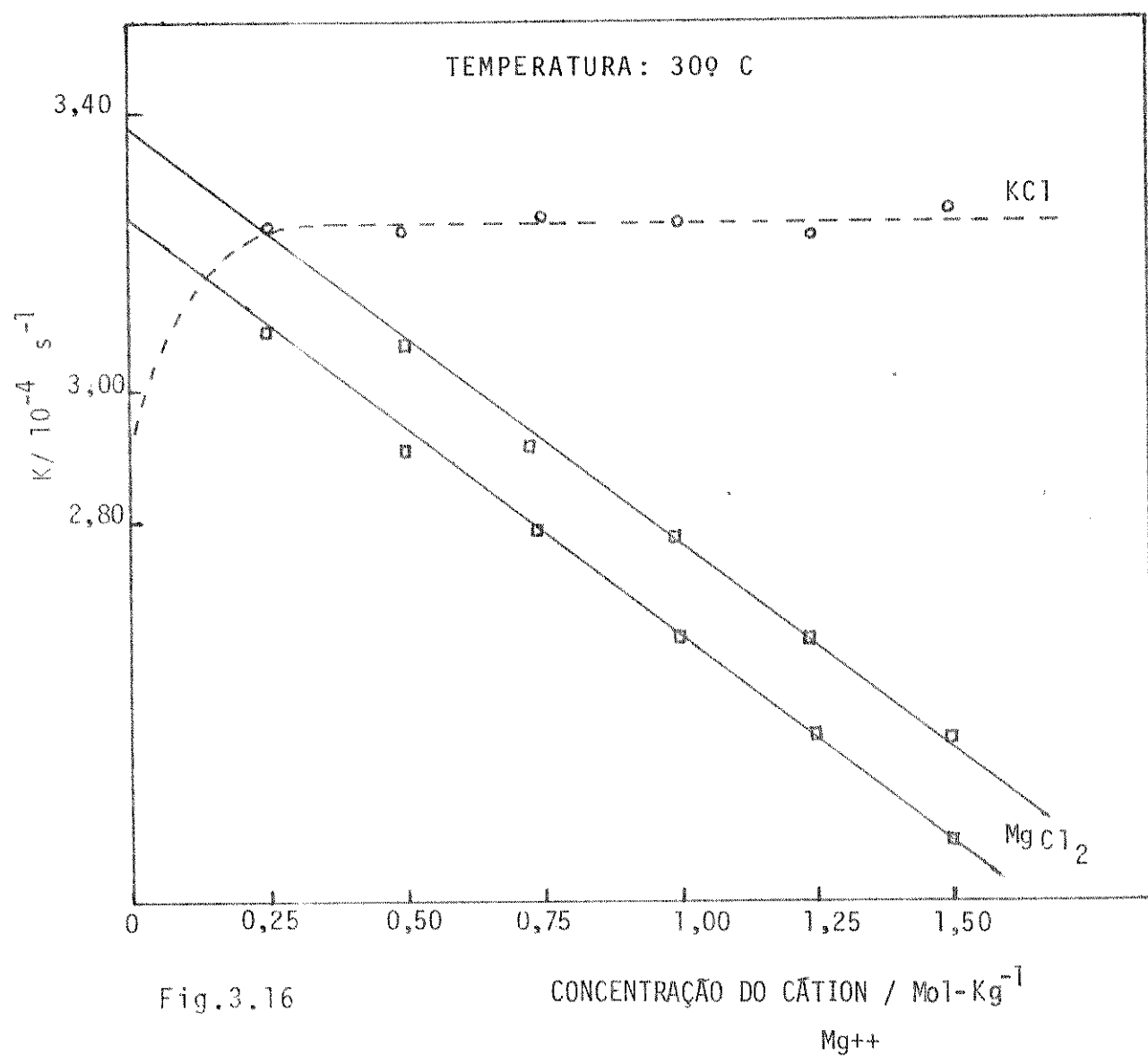


Fig.3.16

$-\Delta H^\circ_{\text{Hidr.}}/10^3 \text{ KJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$   
1,00 1,3 1,5

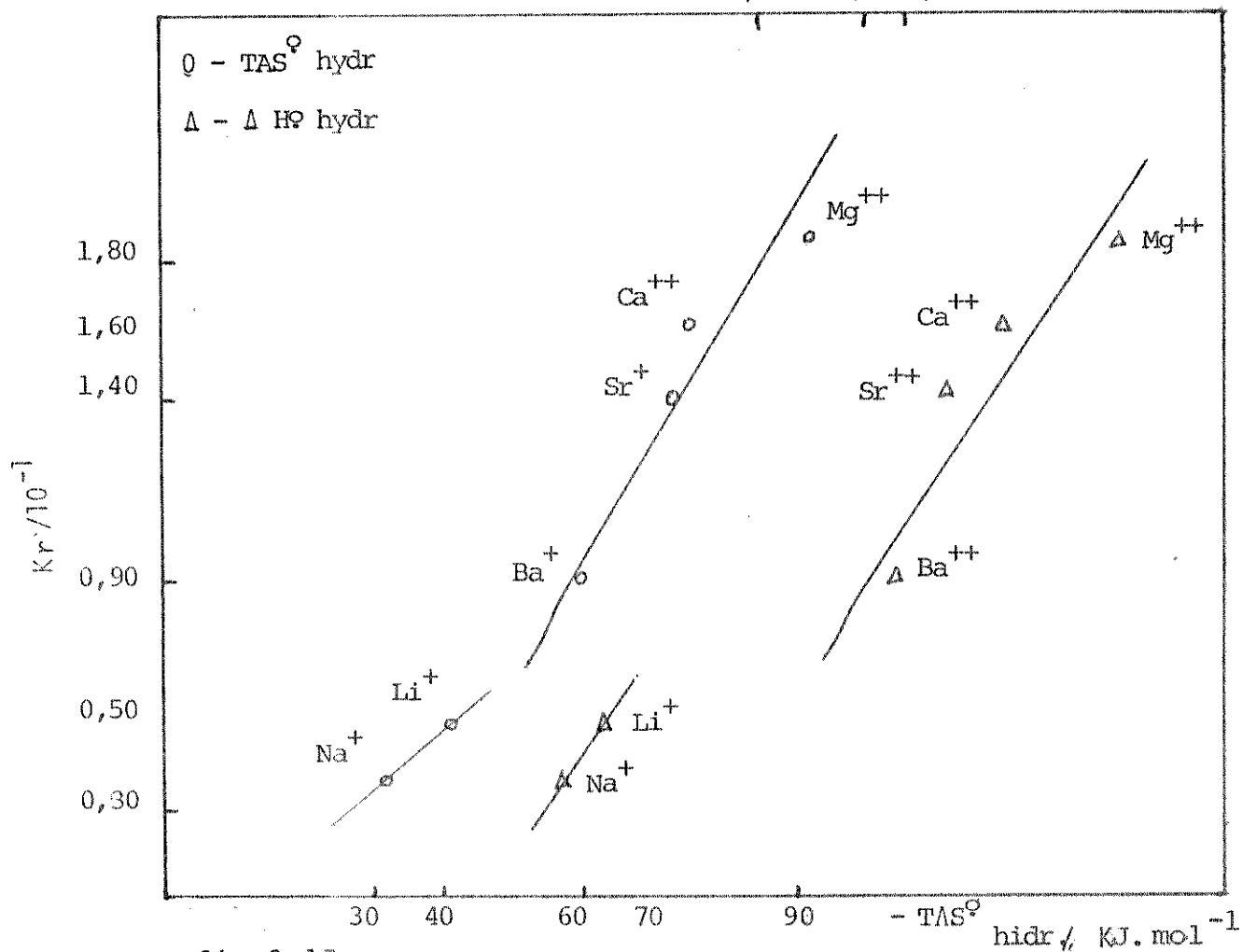


fig.3.17

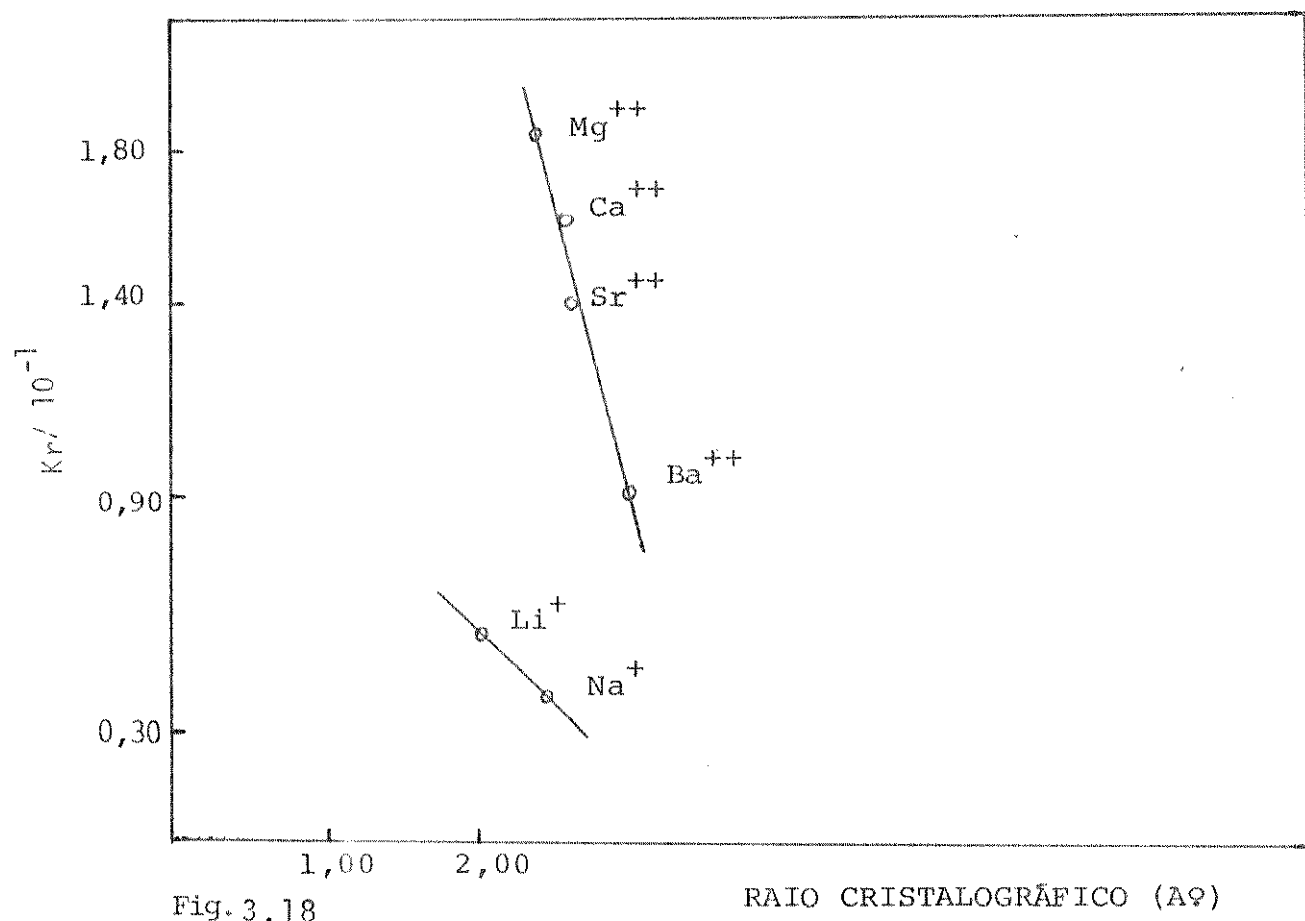


Fig. 3.18

### 3.3. MECANISMO GERAL DA REACÃO DA HIDRÓLISE DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ EM PRESENÇA DE SAIS

Fois proposto por Tubino (12), um mecanismo geral para a hidrólise do complexo  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ .

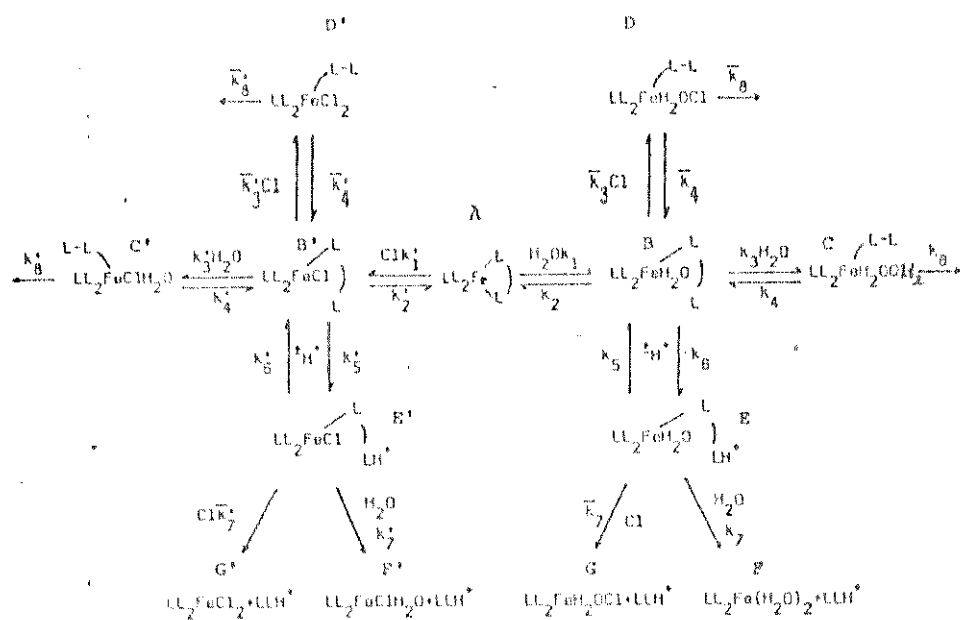


Fig.3.19 Esquema do mecanismo de dissociação do tris-(2,2'-bipiridinal)ferro(II) em meio ácido.

Baseado neste mecanismo o autor deduziu uma equação para a constante de hidrólise observada experimentalmente, levando em consideração todas as reações possíveis. A expressão final foi:

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{H}_2\text{O}] \left[ 1 - \frac{k_2}{k_e + k_g [\text{H}_2\text{O}] + k_f [\text{Cl}^-]} \right] +$$

$$k_1' [\text{Cl}^-] \left[ 1 - \frac{k_2}{k_e + k_g [\text{H}_2\text{O}] + k_f [\text{Cl}^-]} \right] = A + B$$

(eq. 3.4)

(Ver Apêndice)

Quando a hidrólise do complexo ocorre em baixa concentração de cátion, (isto é, de sal), a  $k_{\text{obs}}$  aumenta com o aumento da concentração do ânion cloreto presente. Isto porque a concentração de água disponível para a hidrólise permanece praticamente constante. À medida que aumenta a concentração do cátion, a concentração da água disponível para hidrólise diminui devido à solvatação deste cátion; no caso de o cátion presente ser  $\text{K}^+$ , a variação na concentração da água disponível será muito pequena e pode ser desprezada.

Numa primeira aproximação podemos desprezar o termo B da equação, uma vez que a concentração da "água livre" é muito maior que a concentração de  $\text{Cl}^-$ , e reduzir a equação 3.4 à equação 3.5.

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{H}_2\text{O}] \left[ 1 - \frac{k_2}{k_e + k_g [\text{H}_2\text{O}] + k_f [\text{Cl}^-]} \right] \quad (\text{eq. 3.5})$$

Para o caso de  $\text{KCl}$ , onde a concentração de "água livre" ou "ativa",  $[\text{H}_2\text{O}]_a$ , é praticamente independente da concentração de  $\text{K}^+$ , e portanto, constante,  $k_1 [\text{H}_2\text{O}] = k_{\text{H}_2\text{O}}$ . Do mesmo modo,  $k_e + k_g [\text{H}_2\text{O}] = k_i$ . Neste caso a equação 3.5 se transforma nas equações 3.6 e 3.7.

$$k_{\text{obs.}} = k_{\text{H}_2\text{O}} \left( 1 - \frac{k_2}{k_i + k_f [\text{Cl}^-]} \right) \quad (\text{eq. 3.6})$$

ou

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}} k_i + k_{\text{H}_2\text{O}} k_f [\text{Cl}^-] - k_{\text{H}_2\text{O}} k_2}{k_i + k_f [\text{Cl}^-]} \quad (\text{eq.3.7})$$

Fazendo  $k_{\text{H}_2\text{O}} k_i - k_{\text{H}_2\text{O}} k_2 = k_j$ , a equação 3.7 se transforma na equação 3.8 ou 3.9

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_j + k_{\text{H}_2\text{O}} k_f [\text{Cl}^-]}{k_i + k_f [\text{Cl}^-]} = \frac{k_j/k_f + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Cl}^-]}{k_i/k_f + [\text{Cl}^-]} \quad (\text{eq.3.8})$$

ou

$$k_{\text{obs.}} = \frac{k_m + k_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Cl}^-]}{k_n + [\text{Cl}^-]} \quad (\text{eq.3.9})$$

Esta equação é equivalente à equação 3.1, que representa a lei de velocidade da hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  em presença de  $\text{Cl}^-$ . Comparando as duas equações verifica-se que:

$$k_n = k_c, \quad k_{\text{H}_2\text{O}} = k_\infty \quad \text{e} \quad \frac{k_m}{k_c} = \frac{k_m}{k_n} = k_o$$

Com base nos valores da tabela 3.1, os valores de  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  e  $k_o$  são os seguintes:

|                          | 25°C                                 | 30°C                                 |
|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| $k_{\text{H}_2\text{O}}$ | $1,46 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $3,25 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |
| $k_m/k_n$                | $1,32 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ | $2,94 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ |

Como  $k_{H_2O} = k_1 [H_2O]$ , pode-se estimar em 0,12 molar a concentração de "água ativa" nestas condições, utilizando-se o valor de  $k_1 = 1,26 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ , obtido por Krumholz (38).

Mantendo constante a concentração de Cloreto, a concentração de água disponível para a hidrólise diminuirá com o aumento da concentração do cátion presente no meio. E como a concentração de cloreto é relativamente alta e constante, podemos reduzir a equação 3.4 para

$$k_{\text{obs.}} = k_1 [H_2O] + k_1' [Cl^-] \quad (\text{eq.3.10})$$

Como  $Cl^-$  é constante,  $k_1' [Cl^-]$  também o é, e a equação 3.10 pode ser escrita na forma:

$$k_{\text{obs.}} = k_1 [H_2O] + C \quad (\text{eq.3.11})$$

No caso de  $Fe(phen)_3^{2+}$  não há catálise por  $Cl^-$ ,  $k_1 [Cl^-] = 0$ , e a equação 3.11 transforma-se na equação 3.12

$$k_{\text{obs.}} = k_{\text{phen}} [H_2O] \quad (\text{eq.3.12})$$

Para a hidrólise de  $Fe(bipy)_3^{2+}$  em água pura,  $[Cl^-] = 0$  e a equação 3.11 se transforma na equação 3.13

$$k_{\text{obs.}} = k_1 [H_2O] \quad (\text{eq.3.13})$$

A concentração de "água ativa" na ausência de sal pode ser então calculada a partir da eq. 3.13, utilizando os valores de  $k_1 = 1,26 \times 10^{-3}$  (a  $25^\circ\text{C}$ ) e  $6,60 \times 10^{-3}$  (a  $30^\circ\text{C}$ ) obtidos por Krumholz (34). A partir dos valores da concentração de "água ativa" podemos calcular os valores de  $k_{\text{phen}}$  a  $25^\circ\text{C}$  e  $30^\circ\text{C}$ , utilizando os valores de  $k_{\text{obs.}}$  para  $Fe(phen)_3^{2+}$  obtidas por Tubino (12).

De posse dos valores de  $k_{phen}$  podemos estimar as concentrações de "água ativa" em todas as soluções salinas. Esses valores, reunidos nas tabelas 3.8 a 3.14 serão os mesmos para a  $Fe(bipy)_3^{2+}$ , pois dependem apenas da concentração e da natureza dos íons adicionados. Assim, utilizando os valores de  $k_{obs.}$  para  $Fe(bipy)_3^{2+}$  por nós obtidos (tabelas 3.1 a 3.6), calculamos valores para a constante C, para todos os cátions adicionados, utilizando a equação 3.11. Os resultados estão reunidos na tabela 3.15. A constância relativamente boa nos valores de C para todos os cátions, confirma a correção da equação 3.11 e do mecanismo proposto por Tubino (12).

TABELA 3.8

CLORETO DE POTÁSSIO

| N  | CONC. SAL<br>/mol.kg <sup>-1</sup> | K <sub>obs</sub> (phen)/10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> |      | [H <sub>2</sub> O] /Mol.Kg <sup>-1</sup> 10 <sup>-3</sup> |      |
|----|------------------------------------|----------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------|------|
|    |                                    | 25°C                                                     | 30°C | 25°C                                                      | 30°C |
| 1  | 0                                  | 0,782                                                    | 1,82 | 100                                                       | 44   |
| 2  | 0,25                               | 0,767                                                    | 1,82 | 98                                                        | 44   |
| 3  | 0,50                               | 0,766                                                    | 1,82 | 98                                                        | 44   |
| 4  | 0,75                               | 0,758                                                    | 1,79 | 97                                                        | 44   |
| 5  | 1,00                               | 0,760                                                    | 1,81 | 97                                                        | 44   |
| 6  | 1,25                               | 0,759                                                    | 1,78 | 97                                                        | 43   |
| 7  | 1,50                               | 0,755                                                    | 1,79 | 97                                                        | 44   |
| 8  | 2,00                               | 0,749                                                    | 1,79 | 96                                                        | 44   |
| 9  | 2,50                               | 0,742                                                    | 1,77 | 95                                                        | 43   |
| 10 | 3,00                               | 0,740                                                    | 1,78 | 95                                                        | 43   |

TABELA 3.9

CLORETO DE SÓDIO

| N | CONC. SAL<br>/Mol.Kg <sup>-1</sup> | K <sub>obs</sub> (phen)/10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> |      | [H <sub>2</sub> O]/ Mol.Kg <sup>-1</sup> .10 <sup>-3</sup> |      |
|---|------------------------------------|----------------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------------|------|
|   |                                    | 25°C                                                     | 30°C | 25°C                                                       | 30°C |
| 1 | 0                                  | 0,782                                                    | 1,82 | 100                                                        | 44   |
| 2 | 0,50                               | 0,758                                                    | 1,77 | 97                                                         | 43   |
| 3 | 1,00                               | 0,737                                                    | 1,73 | 94                                                         | 42   |
| 4 | 1,50                               | 0,713                                                    | 1,67 | 91                                                         | 41   |
| 5 | 2,00                               | 0,689                                                    | 1,61 | 88                                                         | 39   |
| 6 | 2,50                               | 0,666                                                    | 1,58 | 85                                                         | 39   |
| 7 | 3,00                               | 0,642                                                    | 1,53 | 82                                                         | 37   |

TABELA 3.10

CLORETO DE LÍTIO

|   |      |       |      |     |    |
|---|------|-------|------|-----|----|
| 1 | 0    | 0,782 | 1,82 | 100 | 44 |
| 2 | 0,50 | 0,745 | 1,74 | 95  | 42 |
| 3 | 1,00 | 0,710 | 1,67 | 91  | 41 |
| 4 | 1,50 | 0,664 | 1,59 | 85  | 39 |
| 5 | 2,00 | 0,627 | 1,50 | 80  | 37 |
| 6 | 2,50 | 0,685 | 1,44 | 75  | 35 |
| 7 | 3,00 | 0,548 | 1,36 | 70  | 33 |

TABELA 3.11

## CLORETO DE MAGNÉSIO

| N | CONC. SAL<br>/Mol.Kg <sup>-1</sup> | K <sub>obs</sub> (phen) / 10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> |      | [H <sub>2</sub> O] / Mol.Kg <sup>-1</sup> . 10 <sup>3</sup> |      |
|---|------------------------------------|------------------------------------------------------------|------|-------------------------------------------------------------|------|
|   |                                    | 25°C                                                       | 30°C | 25°C                                                        | 30°C |
| 1 | 0                                  | 0,782                                                      | 1,82 | 100                                                         | 44   |
| 2 | 0,25                               | 0,735                                                      | 1,73 | 94                                                          | 42   |
| 3 | 0,50                               | 0,690                                                      | 1,64 | 88                                                          | 40   |
| 4 | 0,75                               | 0,642                                                      | 1,53 | 82                                                          | 37   |
| 5 | 1,00                               | 0,596                                                      | 1,42 | 76                                                          | 35   |
| 6 | 1,25                               | 0,550                                                      | 1,32 | 70                                                          | 32   |
| 7 | 1,50                               | 0,506                                                      | 1,21 | 65                                                          | 30   |

TABELA 3.12

## CLORETO DE CÁLCIO

|   |      |       |      |     |    |
|---|------|-------|------|-----|----|
| 1 | 0    | 0,782 | 1,82 | 100 | 44 |
| 2 | 0,25 | 0,746 | 1,72 | 95  | 42 |
| 3 | 0,50 | 0,710 | 1,62 | 91  | 40 |
| 4 | 0,75 | 0,675 | 1,52 | 86  | 37 |
| 5 | 1,00 | 0,640 | 1,43 | 82  | 35 |
| 6 | 1,25 | 0,605 | 1,33 | 77  | 32 |
| 7 | 1,50 | 0,570 | 1,24 | 73  | 30 |

TABELA 3.13

## CLORETO DE ESTRÔNCIO

| N | CONC. SAL<br>/Mol.Kg <sup>-1</sup> | K <sub>obs</sub> (phen)/10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> |      | [H <sub>2</sub> O] /Mol.Kg <sup>-1</sup> .10 <sup>3</sup> |      |
|---|------------------------------------|----------------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------|------|
|   |                                    | 25°C                                                     | 30°C | 25°C                                                      | 30°C |
| 1 | 0                                  | 0,782                                                    | 1,82 | 100                                                       | 44   |
| 2 | 0,25                               | 0,742                                                    | 1,74 | 95                                                        | 42   |
| 3 | 0,50                               | 0,708                                                    | 1,67 | 91                                                        | 41   |
| 4 | 0,75                               | 0,676                                                    | 1,60 | 86                                                        | 39   |
| 5 | 1,00                               | 0,642                                                    | 1,52 | 82                                                        | 37   |
| 6 | 1,25                               | 0,610                                                    | 1,45 | 78                                                        | 35   |
| 7 | 1,50                               | 0,575                                                    | 1,38 | 74                                                        | 34   |

TABELA 3.14

## CLORETO DE BÁRIO

|   |      |       |      |     |    |
|---|------|-------|------|-----|----|
| 1 | 0    | 0,782 | 1,82 | 100 | 44 |
| 2 | 0,25 | 0,752 | 1,73 | 96  | 42 |
| 3 | 0,50 | 0,723 | 1,65 | 92  | 40 |
| 4 | 0,75 | 0,694 | 1,57 | 89  | 38 |
| 5 | 1,00 | 0,666 | 1,48 | 85  | 36 |
| 6 | 1,25 | 0,637 | 1,40 | 81  | 34 |

TABELA 3.15

| CATION           | 25°C          |                         | 30°C          |                         |
|------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|
|                  | $C / 10^{-5}$ | $k_1' / 10^{-6} s^{-1}$ | $C / 10^{-5}$ | $k_1' / 10^{-5} s^{-1}$ |
| Li <sup>+</sup>  | 2,7           | 9,0                     | 3,4           | 1,13                    |
| Na <sup>+</sup>  | 2,3           | 7,6                     | 3,4           | 1,13                    |
| Mg <sup>++</sup> | 2,5           | 8,3                     | 3,4           | 1,13                    |
| Ca <sup>++</sup> | 2,2           | 7,2                     | 3,8           | 1,30                    |
| Sr <sup>++</sup> | 2,3           | 7,6                     | 3,3           | 1,09                    |
| Ba <sup>++</sup> | 2,3           | 7,6                     | 4,5           | 1,50                    |

Lembrando que  $C = k_1' [Cl^-]$  e que  $[Cl^-] = 3,0 \text{ m}$ , podemos estimar os valores de  $k_1'$  reunidos na tabela 3.15. Os valores médios são  $(7,9 \pm 0,7) \times 10^{-6}$ , a 25°C, e  $(1,2 \pm 0,2) \times 10^{-5}$  a 30°C. Esta constante é cerca de 180 vezes menor que  $k_1$ , confirmando que a hidrólise é muito mais importante que a dissociação catalizada por Cloreto.

Os gráficos das figuras 3.20 e 3.21 foram construídos utilizando-se os valores de  $k_{obs.}$  e os da "contribuição efetiva" de água obtidas para todos os cátions. Observa-se uma correlação muito boa entre os valores de  $k_{obs.}$  para  $Fe(bipy)_3^{2+}$  e os valores calculados para as "concentrações efetivas" de água utilizando os dados das tabelas 3.8 a 3.14.

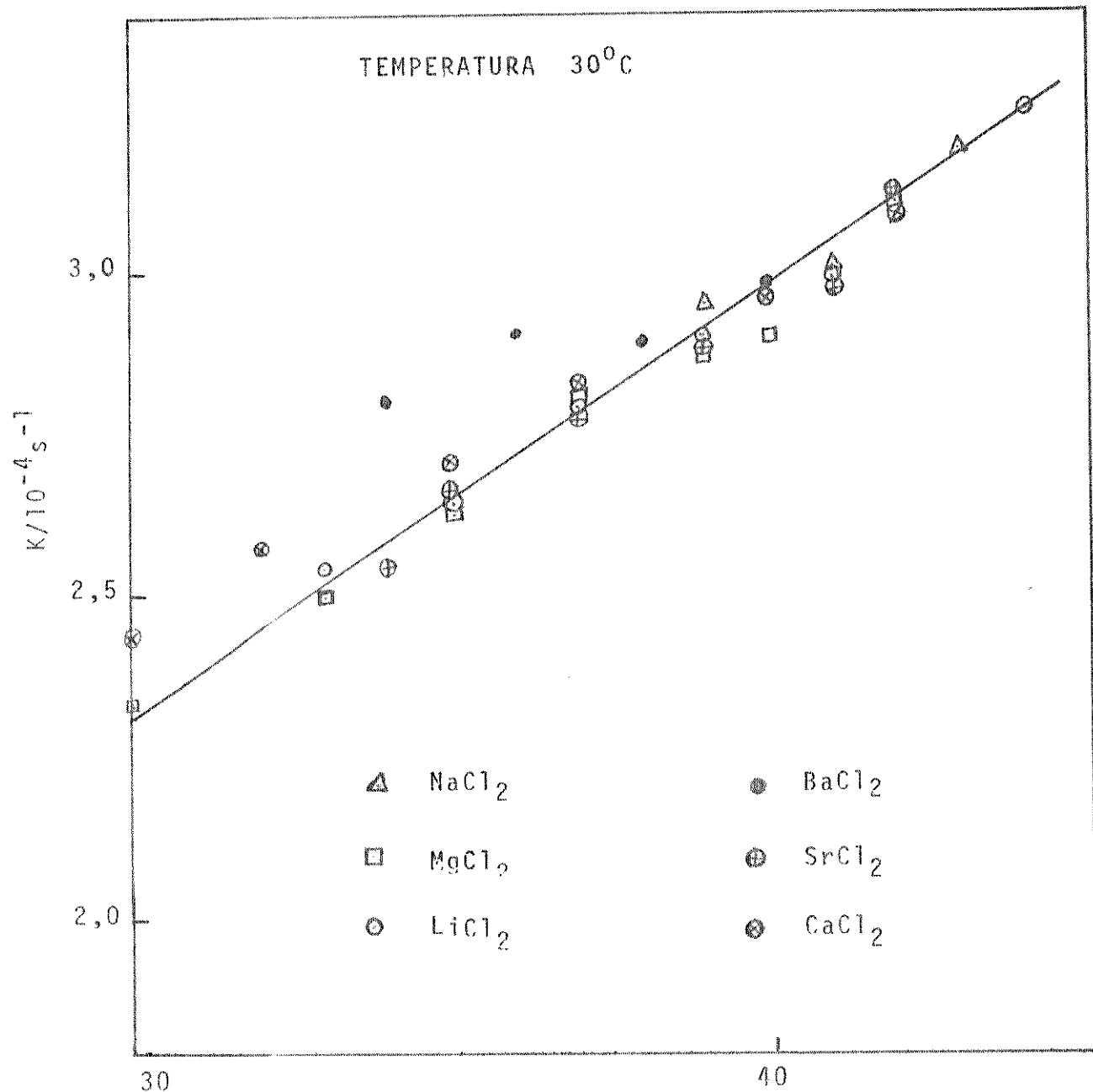


fig.3.20

Concentração de  $H_2O$ / Mol. $kg^{-1}$

O resultado confirma amplamente a hipótese de que o efeito de retardamento dos cátions sobre a velocidade de  $Fe(bipy)_3^{2+}$  e  $Fe(phen)_3^{2+}$  deve-se a uma diminuição da concentração de água livre provocada pela hidratação do cátion. Esta conclusão é extremamente importante porque nos fornece um meio de controlar a concentração de água livre em soluções aquosas pela adição de eletrólitos. Até agora, o único meio de que se dispõe

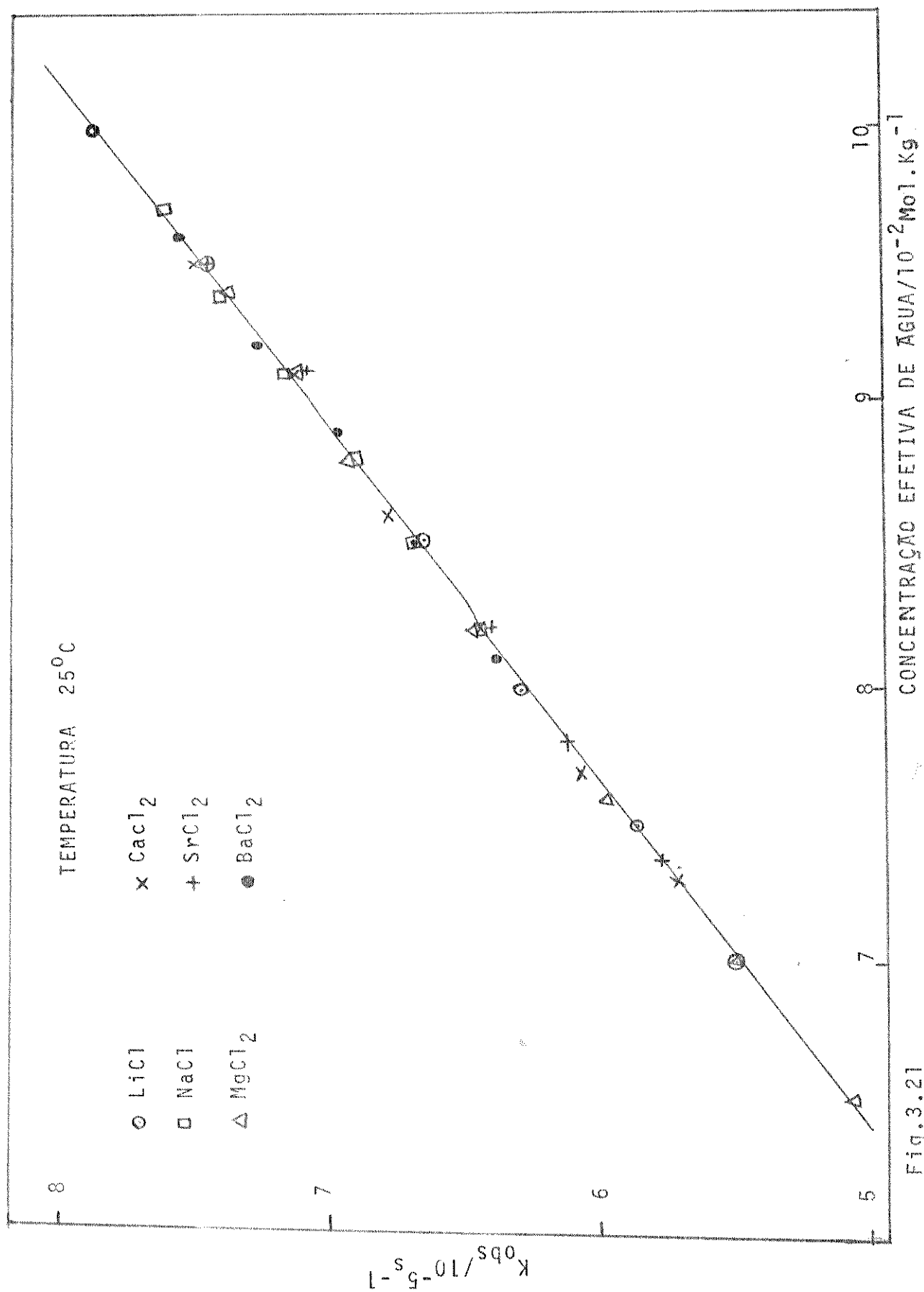


Fig.3.21

para isso é através da utilização de soluções binárias água-solvente orgânico, nas quais as interações entre as moléculas de água são perturbadas pela presença das moléculas do solvente orgânico.

Os resultados obtidos das experiências em solução de KCl, nos quais se variam a concentração de  $\text{Cl}^-$  e das experiências em soluções de  $\text{MCl-KCl}$  e  $\text{MCl}_2\text{-KCl}$ , nas quais se variam as concentrações de cátion M, mantendo-se a concentração de  $\text{Cl}^-$  constante ( $3,0 \text{ m}$ ), nos permite concluir que o mecanismo geral proposto por Tubino (12) é essencialmente correto. Portanto, os efeitos observados sobre a velocidade de hidrólise de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  em função de eletrólitos, no caso cloretos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, resulta da combinação do efeito catalítico de  $\text{Cl}^-$  e do controle exercido pelo metal sobre a concentração de água disponível para a hidrólise do complexo.

## CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho nos permitem esclarecer alguns detalhes finos do mecanismo da dissociação de Ferro- $\alpha$ -diiminas em soluções aquosas.

1) Enquanto a hidrólise ácida de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  não depende da presença de ânions  $\text{Cl}^-$ , a mesma reação, no caso de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  é catalizada por  $\text{Cl}^-$ . Isso mostra a importância da estrutura do complexo para o mecanismo de dissociação. O ataque de  $\text{Cl}^-$  ao átomo de Fe na  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  é facilitado pela abertura do anel Fe-N-metino com subsequente rotação do ligante no intermediário semi-ligado. No caso de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , a formação do intermediário semi-ligado é dificultado devido à rigidez da molécula do ligante que protege o átomo de Fe do ataque dos íons  $\text{Cl}^-$ .

2) A influência dos cátions no processo de hidrólise de ambos os complexos se deve à modificação na estrutura da água líquida induzida por esses cátions. Assim, o retardamento observado na velocidade de hidrólise deve-se a um melhor organização da estrutura de água líquida. Deste modo, os cátions presentes em solução "controlam" a concentração de "água ativa" através de efeitos que dependem quantitativamente apenas da relação carga/raio.

3) A partir da compreensão do mecanismo geral de hidrólise em presença de sais produzido pela análise e racionalização dos resultados cinéticos, foi possível deduzir equação que permitiram avaliar as concentrações de "água ativa". Assim, podemos propor um método de controle dessas concentra-

ções utilizando soluções salinas.

4) Finalmente, a consistência observada entre o mecanismo proposto e os resultados obtidos das equações deduzidas a partir desse mecanismo nos permitem concluir que o quadro geral da hidrólise ácida de Ferro- $\alpha$ -diiminas por nós apresentada é bastante realista. Tais conclusões podem ser estendidas a reações de hidrólise de outros sistemas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Bush, D.H. e Bailar, J.C.; J.Am.Chem.Soc., 1956, 78, 1137
- 2 - Lee, T.S.; Kolthoff, I.M. e Leussing, D.L.; J.Am.Chem.Soc., 1948, 70, 2348
- 3 - Lee, T.S.; Kolthoff, I.M. e Leussing, D.L.; ib., 1948, 70, 3596
- 4 - Krumholz, P.; Nature, 1949, 163, 724
- 5 - Baxendale, J.H. e George, P.; ibid , 1948, 162, 777
- 6 - Krumholz, P.; Proc. 7 th. Int. Conf. Coord. Chem., 1962, 28
- 7 - Murmann, R.K. e Healy, E.A.; J.Am.Chem.Soc., 1961, 83, 2092
- 8 - Vichi, E.J.S. e Krumholz, P.; J.Chem.Soc. Dalton 1975, 1543
- 9 - Krumholz, P.; Inorg. Chem., 1965, 4, 609
- 10 - Tubino, M.; Vichi, E.J.S.; Inorg.Chim. Acta, 1978, 28, 29-33
- 11 - Dickens, J.E.; Basolo, F. e Neumann, H.M.; J.Am.Chem.Soc., 1957, 79, 1286
- 12 - Tubino, M.; Tese de Doutorado, Inst.Química, UNICAMP, 1978
- 13 - Basolo, F.; Hayes, J.C. e Neumann, H.M.; J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 3807
- 14 - Vichi, E.J.S.; Tese de Doutorado, Inst.Química, USP, 1972
- 15 - Wilkins, R.G.; Accounts Chem. Res., 1970, 3 , 408
- 16 - Seiden, L.; Basolo, F. e Neumann, H.M.; J. Am.Chem.Soc., 1959, 81, 3809
- 17 - Zalkin, A.; Templenton, D.H. e Ueki, T.; Inorg.Chem., 1973, 12, 1641
- 18 - Burchett, S. e Meloon, C.E.; J.Inorg.Nucl. Chem., 1972, 34, 1207
- 19 - Burgess, J.; J. Chem.Soc.A, 1969, 1899

- 20 - Raman, S.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 781
- 21 - Gillard, R.D.; Kane-Maguire, L.A.P.; Williams, P.A.; J.C. S. Dalton, 1977, 1972 e referências incluídas
- 22 - Van Meter, F.M. e Neumann, H.M.; J.Am. Chem.Soc., 1958, 80, 2354
- 23 - Johansson, L.; Chemica Scripta, 1976, 9, 30
- 24 - Johansson, L.; Chemica Scripta, 1976, 10, 72
- 25 - Johansson, L.; Chemica Scripta, 1976, 10, 149
- 26 - Ywamoto, E.; Yamamoto, M. e Yamamoto, Y; Inorg.Nucl.Chem. Letters, 1974, 10, 1069
- 27 - Werner, A.; Ber., 1912, 64, 3001
- 28 - Bushra, E. e Johnson, C.H.; J. Chem.Soc., 1939, 1937
- 29 - Ray, P.C. e Dutt, N.K.; J. Indian Chem.Soc., 1941, 18, 289
- 30 - Davies, N.R. e Dwyer, F.P.; Trans.Faraday Soc., 1954, 50, 24
- 31 - Krumholz, P.; Ann.Acad. Brasil. Cienc.(1950), 22, 263
- 32 - Baxendale, J.H. e George, P.; Trnas.Faraday Soc.(1950), 46, 736
- 33 - Krumholz, P.; J. Am.Chem.Soc.(1950), 46, 736
- 34 - Dwyer, F.P.; Gill, N.S.; Gyarfás, E.C. e Lions, F.; J.Am.Chem. Soc.(1953), 75, 3834
- 35 - Jensen, A.; Basolo, F.; Neumann, H.M.; J.Amer.Chem.Soc., 1958, 80, 2354
- 36 - Tubino, M.; Tese de Mestrado, Inst.Química, UNICAMP, 1975
- 37 - Tubino, M.; Vichi, E.J.S.; Chagas, A.P.; Inorg.Chim.Acta, 1978, 28, L 137 - L 138
- 38 - Krumholz, P.; Ann.Acad.Brasil.Cienc., 1950, 22, 263

Dedução da equação 3.4 a partir do esquema da figura 3.19, através da hipótese do estado estacionário.

$$\frac{-dA}{dt} = k_1 H_2 O A - k_2 B$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 H_2 O A - k_2 B + k_4 C - k_3 H_2 O B + k_6 E - \underbrace{k_5 H^+ B}_{k_h} + \bar{k}_4 D + \bar{k}_3 C1B = 0$$

$$\frac{dE}{dt} = k_h B - k_6 E - \bar{k}_7 EC1 - k_7 E H_2 O = 0 \quad E = \frac{k_h B}{k_6 + \bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O}$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3 H_2 O B - k_4 C - k_8 C = 0 \quad C = \frac{k_3 H_2 O B}{k_4 + k_8}$$

$$\frac{dD}{dt} = \bar{k}_3 C1B - \bar{k}_4 D - \bar{k}_8 D = 0 \quad D = \frac{\bar{k}_3 C1B}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8}$$

$$k_1 H_2 O A - k_2 B + k_4 \left[ \frac{k_3 H_2 O B}{k_4 + k_8} \right] - k_3 H_2 O B + \frac{k_6 k_h B}{k_6 + \bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O} - k_h B - \bar{k}_4 \frac{\bar{k}_3 C1B}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8} - \bar{k}_3 C1B = 0$$

$$k_1 H_2 O A - B \left\{ k_2 - \left[ k_3 H_2 O \left( \frac{k_4}{k_4 + k_8} \right) + 1 \right] - k_h \left[ \frac{k_6}{k_6 + \bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O} - 1 \right] + \bar{k}_3 C1 \left[ \frac{\bar{k}_4}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8} + 1 \right] \right\} = 0$$

$$k_1 H_2 O A - B \left\{ k_2 + \underbrace{\left[ k_3 H_2 O \frac{-k_8}{k_4 + k_8} \right]}_{-k_a} - k_h \left[ \frac{-\bar{k}_7 C1 - k_7 H_2 O}{k_6 + \bar{k}_7 C1 + k_4 H_2 O} \right] + \bar{k}_3 C1 \underbrace{\left[ \frac{\bar{k}_8}{\bar{k}_4 + \bar{k}_8} \right]}_{-k_b} \right\} = 0$$

$$k_1 H_2 O A - B \left\{ k_2 + (k_3 H_2 O k_a) - k_h \left[ \frac{\bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O}{k_6 + \bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O} \right] + \bar{k}_3 C1 k_b \right\} = 0$$

$$B = \frac{k_1 H_2 O A}{k_2 + k_3 H_2 O k_a - k_h \left( \frac{\bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O}{k_6 + \bar{k}_7 C1 + k_7 H_2 O} \right) + \bar{k}_3 C1 k_b}$$

$$k_7 \gg k_6$$

$$\frac{\bar{k}_7 \text{Cl} + k_7 \text{H}_2\text{O}}{k_6 + \bar{k}_7 \text{Cl} + k_7 \text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\theta = \frac{k_1 \text{H}_2\text{O} \Delta}{k_2 + k_3 \text{H}_2\text{O} k_a - k_h + \bar{k}_3 \text{Cl} k_b}$$

$$\frac{-dA_1}{dt} = k_1 \text{H}_2\text{O} \Delta \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 \text{H}_2\text{O} k_a - k_h + \bar{k}_3 \text{Cl} k_b} \right) \quad \text{caminho 1}$$

$$\frac{-dA_2}{dt} = k_1' \text{Cl} \Delta \left( 1 - \frac{k_2'}{k_2' + k_3' \text{H}_2\text{O} k_a' - k_h' + \bar{k}_3' \text{Cl} k_b'} \right) \quad \text{caminho 2}$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 \text{H}_2\text{O} \left| 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 \text{H}_2\text{O} k_a - k_h + \bar{k}_3 \text{Cl} k_b} \right| + k_1' \text{Cl} \left| 1 - \frac{k_2'}{k_2' + k_3' \text{H}_2\text{O} k_a' - k_h' + \bar{k}_3' \text{Cl} k_b'} \right|$$

$$k_2 - k_h = k_e$$

$$\bar{k}_3 k_b = k_f$$

$$k_3 k_a = k_g$$

$$k_2' - k_h' = k_e'$$

$$\bar{k}_3' k_b' = k_f'$$

$$k_3' k_a' = k_g'$$

$$k_{\text{obs}} = k_1 [\text{H}_2\text{O}] \left| 1 - \frac{k_2}{k_e + k_g [\text{H}_2\text{O}] + k_f [\text{Cl}]} \right| + k_1' [\text{Cl}] \left| 1 - \frac{k_2'}{k_e' + k_g' [\text{H}_2\text{O}] + k_f' [\text{Cl}]} \right|$$

A

B