

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida  
e aprovada pela comissão julgadora.



Prof. Matthieu Tubino

INSTITUTO DE QUÍMICA <sup>→t</sup>

TESE DE MESTRADO

"DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE ATIVAÇÃO  
DE REAÇÕES DE HIDRÓLISE ÁCIDA  
DE COMPLEXOS DE ALFA-DIIMINAS  
NÃO SIMÉTRICAS COM FERRO(II)"

Iris Ney de Carvalho <sup>→t</sup>

ORIENTADOR : PROF. DR. Matthieu Tubino <sup>→t</sup>

Campinas 1990

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

" A ÚNICA VITÓRIA QUE PERDURA  
É A QUE SE CONQUISTA  
SOBRE A PRÓPRIA IGNORÂNCIA "

À minha família,  
ao Du.

## PREFÁCIO

O estudo da dissociação ácida, em meio aquoso, de complexos de ferro II com alfa-diiminas, foi iniciado há mais de quarenta anos. Um dos pioneiros no assunto, e que desempenhou importante papel na elucidação do mecanismo deste tipo de reação, foi o Professor Pawel Krumholz, que realizou as pesquisas no laboratório da Orquima, em São Paulo.

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre o assunto mas, ainda não há um consenso sobre o processo mecanístico, como poderá ser percebido na leitura desta tese, onde se procura contribuir para um melhor entendimento deste tipo de reação.

Os trabalhos publicados sobre o assunto, algumas vezes, em lugar de auxiliarem no esclarecimento, chegam a perturbar, devido aos desencontros de dados e de opiniões. Esta situação força a busca, no laboratório, de novos resultados extremamente precisos e detalhados, que tornem possível alguma argumentação segura a respeito do mecanismo.

O trabalho realizado pela Iris representa o resultado de muito esforço, realizado sob pressão. Sob pressão do orientador, do equipamento que por várias vezes apresentou problemas, do assunto, dos complexos estudados, etc.

Para se ter uma idéia das dificuldades experimentais inerentes a este tipo de trabalho, desenvolvido na realidade da pesquisa brasileira, lembramos aqui de um vazamento que apareceu no sistema de alta pressão. Durante três ou quatro meses não

se obteve nenhum resultado. Concertava-se um vazamento, aparecia outro. Parecia que se estava lidando com um velho barril de madeira.

Acreditamos que valeu o esforço. Os resultados obtidos são muito interessantes e, ao nosso ver, reforçam uma das idéias mecanísticas existentes, chegando, inclusive, a lançar um pouco mais de luz sobre a importância de efeitos eletrônicos e estéricos no processo dissociativo.

É sempre uma satisfação para o professor quando, num trabalho de tese sob sua orientação, são obtidos resultados desta qualidade.

Matthieu Tubino

## AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial é ao Prof. Dr. MATTHIEU TUBINO, a quem eu devo a conquista desta vitória. Sem a sua orientação, sem sua dedicação, amizade, exemplo de vida e, principalmente, paciência, eu não teria crescido tanto, quanto cresci nestes três anos de convivência com a Química.

À CODETEC, na pessoa da engenheira Maria do Carmo Gerez, pela concessão de horário para o término deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores do Instituto de Química, da UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP, pela colaboração na discussão de alguns temas.

Aos meus amigos :

- EDWIN M. LOBOSCHI
- ROBERTO MADACKI
- IVAN A. P. SILVA
- NILZA M. S. RODRIGUES
- OTAVIO MAMBRIM FILHO
- ROMEU VERGILI JR.
- ROSANA VENDRAME
- RONEI J. POPPI

pela ajuda, carinho, pelos "altos papos", e pela amizade de todos.

Aos amigos, de cujas colaborações eu não poderia prescindir :

- PAULO O. C. VAZ
- SÉRGIO B. SANTOS JR.
- MARIO S. TOMA
- DERNIVAL POMPEO
- ELIETE S. BRASSOLOTTO
- ELIENE F. P. NASCIBEM
- ELENICE M. SILVEIRA

- IARA A. DESORDE
- NORMÉLIA C. EGÍDIO
- M. PAULA N. CARVALHO
- LAURINDO B. GONÇALVES
- ROSEMARY A. FURTADO
- M. LOURDES P. OLIVEIRA
- IVERALDO RODRIGUES

Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP.

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

Muito grata .

## ÍNDICE

	PAGINA
1. ABREVIATURAS UTILIZADAS	1
RESUMO	2
SUMMARY	3
2. INTRODUÇÃO	5
2.1 - Classificação dos mecanismos de reação	7
2.2 - Ligantes diimínicos	10
3. MECANISMOS JÁ PROPOSTOS PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA DE COMPLEXOS FERRO - DIIMÍNICOS	11
4. CINÉTICA EM ALTA PRESSÃO	24
4.1 - Determinação de $\Delta V^\ddagger$	26
5. PARTE EXPERIMENTAL	
5.1 - Aparelhagem utilizada	28
5.1.1 - Equipamento fotométrico	28
5.1.2 - Geração e leitura de pressão	28
5.1.3 - Temperatura	30
5.1.4 - Cronômetro	30
5.1.5 - Microcomputador	30
5.2. - Preparação dos complexos	31
5.3 - Preparação das soluções e análise	34
5.3.1 - Solução de cloreto de lítio	34
5.3.2 - Solução de ácido clorídrico	34
5.3.3 - Solução de nitrato de prata	35
5.3.4 - Solução do complexo	35

5.4	- Técnicas das medidas cinéticas	36
5.4.1	- Cálculo e reprodutibilidade das constantes experimentais	37
5.4.2	- Cálculo dos volumes de ativação e dos coeficientes de compressibilidade de ativação	37
6.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	38
7.	CONCLUSÃO E DISCUSSÃO	44
8.	BIBLIOGRAFIA	51
	ANEXO I	55



## ABREVIATURAS UTILIZADAS

PMI - tris(piridina-2-carboxaldeído-N-metilimina)Ferro(II)

PEI - tris(piridina-2-carboxaldeído-N-etilimina)Ferro(II)

PPI - tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-propilimina)Ferro(II)

PBI - tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-butylimina)Ferro(II)

L - ligante

Bipy - 2,2'-bipiridina

Phen - 1,10-fenantrolina

$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  - cátion tris(1,10-fenantrolina) Ferro(II)

$\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  - cátion tris(2,2'-bipiridina) Ferro(II)

$k_{\text{diss}}$  - constante cinética de hidrólise ácida de pseudo - primeira ordem

$\Delta V^\ddagger$  - volume de ativação

P - pressão

Mecanismos :

- D - dissociativo
- A - associativo
- I - intertroca
- $I_A$  - intertroca associativo
- $I_D$  - intertroca dissociativo

## 1. RESUMO

A dissociação de complexos de Ferro(II) com alfa-diiminas é visualizada, atualmente, por dois mecanismos diferentes. Um deles, o mecanismo de BASOLO, considera o ataque nucleofílico no íon metálico central, enquanto que, o outro, sugerido por GILLARD, considera que o ataque se dá sobre a molécula do ligante.

Objetivando contribuir para o esclarecimento do mecanismo deste tipo de reação, estudamos, comparativamente, o volume de ativação da hidrólise ácida de complexos de Ferro(II) com alfa-diiminas não simétricas. Foram feitos experimentos sob alta pressão, entre 0,1 e 100 MegaPascal, (MPa). Os complexos estudados foram:

- Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-metilimina)Ferro(II), (PMI)
- Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-etilimina)Ferro(II), (PEI)
- Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-propilimina)Ferro(II), (PPI)
- Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-butilimina)Ferro(II), (PBI)

As reações foram realizadas nas temperaturas de 43,00°C para PMI; 40,02°C para PEI, e 35,02°C para PPI e PBI. As velocidades de reação de pseudo primeira ordem foram seguidas através da medição da variação, com o tempo, da transmitância dos complexos, em seus máximos de absorção, isto é, 551 nm (PMI), 556 nm (PEI), 560 nm (PPI e PBI).

Os resultados experimentais reforçam, aparentemente, a proposição mecanística de Basolo.

## SUMMARY

The dissociation of Iron(II) complexes with diimines can be visualized presently by two different mechanisms. Basolo's mechanism considers the nucleophilic attack on the metallic central ion. Gillard's suggestion supposes the attack on the molecule of the ligand.

To contribute for a better understanding of this kind of reaction we did a comparative study of the activation volumes of reaction of the aqueous acid dissociation of Iron(II) complexes with non-symmetric diimines. Experiments were done in the pressure range from 0,1 to 100 MPa. The studied complexes were:

- Tris(pyridine-2-carboxaldehyde-N-methylimine)Iron(II), (PMI)
- Tris(pyridine-2-carboxaldehyde-N-ethylimine)Iron(II), (PEI)
- Tris(pyridine-2-carboxaldehyde-N-n-propylimine)Iron(II), (PPI)
- Tris(pyridine-2-carboxaldehyde-N-n-butylimine)Iron(II), (PBI)

The reactions were performed at the following temperatures: 43.00°C (PMI), 40.02°C (PEI) and 35.02°C (PPI and PBI).

The pseudo first order rate constants were determined by measurements of the transmittance change with time at the maximum absorptions of the complexes, i.e., 551 nm (PMI), 556 nm (PEI), 560 nm (PPI and PBI).

In the our point of view, results favoured the mechanistic idea of BASOLD for the dissociation of this kind of complexes in aqueous acid solution.

## 2. INTRODUÇÃO

Désde a década de 1940, os estudos da cinética de reacões de substituição de complexos de ferro(II), de baixo spin, têm sido extensivos [1,2].

A cinética de aquação destes complexos é tida, usualmente, como sendo de natureza dissociativa.

Tanto em água, quanto em misturas de água-solventé orgânico, o processo de aquação do cátion  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , tem sido interpretado através de um mecanismo dissociativo, no qual o passo principal é a perda da primeira molécula de ligante quelato [3,4,18,21,25,26].

Algumas observações relacionadas com reacão de substituição de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  com  $\text{CN}^-$  em solventes aquosos mistos, sugeriram que esta poderia envolver significante caráter associativo. Entretanto, uma variação do grau de solvatação dos estados inicial e/ou de transição, de um mecanismo dissociativo [52] pode igualmente explicar estas observações [63].

Enquanto a dissociação ácida do cátion  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , (Fig. 2.1-B), se mostra pouco dependente da acidez do meio, em solução aquosa [18,21], a do complexo  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , (Fig. 2.1-A), mostra significante dependência da concentração de ácido [5,6,19,20]. Esta diferença pode ser racionalizada em termos da rigidez da o-fenantrolina em comparação com a relativa flexibilidade da 2,2'-bipiridina [25].

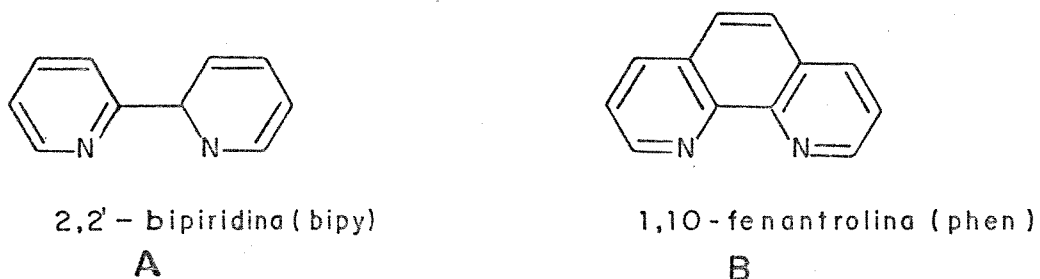


FIG.2.1 - (A) - cátion Ferro(bipiridina) $_3^{2+}$  ; (B) - cátion Ferro(fenantrolina) $_3^{2+}$

A habilidade da bipyridina, (A), em fazer uma rotação em torno de sua ligação inter-anel (2,2') - um processo inviável para a fenantrolina, (B) - é vista como a chave para a diferenciação do comportamento de aquação em meio ácido, destes dois cátions. A ruptura de apenas uma ligação Fe-N e, a rotação inicial da metade de um ligante bipyridínico em torno da ligação 2,2', permitiria a protonação do nitrogênio dissociado [25], com a consequente dissociação do complexo.

No presente trabalho estudou-se, comparativamente, o volume de ativação, ( $\Delta V^\ddagger$ ), na dissociação ácida de complexos de ferro (II) com alfa-diiminas não simétricas, a fim de contribuir para o esclarecimento do mecanismo deste tipo de reação. Deve-se salientar que estes ligantes, semelhantemente à 2,2'-bipyridina podem realizar a rotação ao redor da ligação C-C existente entre a parte aromática e a alifática.

O papel do volume de ativação na elucidação dos mecanismos de reação em complexos octaédricos foi revisto [8], e

estabeleceu-se como um guia mecanístico importante. Valores positivos de volume de ativação evidenciam um mecanismo dissociativo enquanto que, volumes negativos podem ser interpretados como indicação de processo associativo.

## 2.1. CLASSIFICAÇÃO DE MECANISMOS DE REAÇÕES

Os mecanismos de reação de troca de ligantes em compostos organometálicos são classificados por BASOLO e PEARSON [2], segundo proposição de Hughes e Ingold [10], para compostos orgânicos :

- a - SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE PRIMEIRA ORDEM (SN<sub>1</sub>) , onde o passo determinante da velocidade de reação é o rompimento de uma ligação, formando um complexo ativado com número de ligações reduzido;
- b - SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA DE SEGUNDA ORDEM (SN<sub>2</sub>) , onde o passo determinante na formação de um intermediário é a entrada de um ligante, concomitantemente à saída de outro ligante;
- c - SN<sub>1</sub> LIMITE , onde há evidências de um intermediário que, no passo determinante da velocidade tem o seu número de coordenação reduzido,

d - SN<sub>2</sub> LIMITE, onde o passo determinante da velocidade é a ocorrência da formação de uma ligação.

Segundo a proposição de LANGFORD e GRAY [11], a substituição de ligantes é visualizada em termos do estado de transição. Podem, então, ocorrer três tipos de mecanismos :

1 - DISSOCIATIVO, onde no primeiro passo ocorre a perda do grupo abandonador, produzindo um intermediário com número de coordenação reduzido; o intermediário pode ser detectado por sua reatividade seletiva.

2 - ASSOCIATIVO, onde ocorre primeiramente a adição do grupo que entra, produzindo um intermediário com número de coordenação maior.

3 - INTERTROCA, onde o grupo abandonador se move da esfera de coordenação interna para a externa, e o grupo que entra se move no sentido inverso. O intermediário não é, cineticamente, detectável.

(Vide figura 2.2 ).



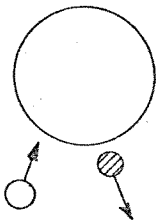
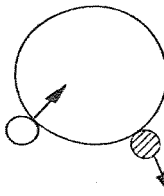
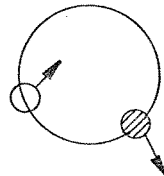
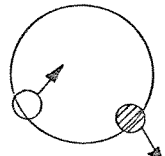
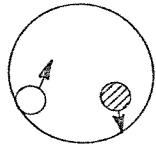

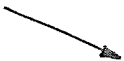

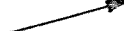



MECANISMO	D	I <sub>D</sub>	I	I <sub>A</sub>	A
ESTADO DE TRANSIÇÃO					
$\Delta V \neq$	$+ V_s^\circ$	$< + V_s^\circ$	$\sim \text{ZERO}$	$> - V_s^\circ$	$- V_s^\circ$
$k(P)$					
LEGENDA	 - GRUPO QUE ENTRA  - GRUPO ABANDONADOR				

FIG. 2.2 - Mecanismos de troca de ligantes, segundo proposição de Langford e Gray.

## 2.2. LIGANTES DIIMINICOS

As alfa-diiminas são definidas como compostos que contêm em sua estrutura, o grupo  $-N=C-C=N-$ , que, seguindo proposição de BAILAR e BUSCH [12], é referido como grupo metínico.

Esses ligantes podem ser classificados segundo três grupos distintos em (a) AROMATICOS, (b) MISTOS e (c) ALIFATICOS, conforme figura 2.3, a seguir:

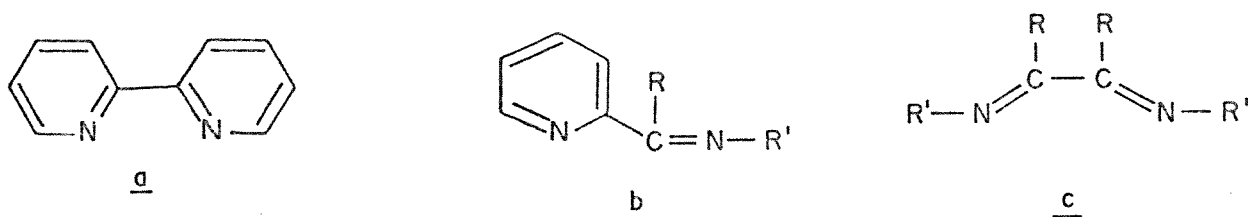


FIG. 2.3 - Classificação de ligantes : (a) aromático;  
(b) misto, (c) alifático

A delocalização eletrônica no grupo Ferro(II) diimina [13], sugerida por propriedades espectrais, foi descrita [14] como uma ressonância entre as estruturas I e II (vide figura 2.4), envolvendo duplas ligações metal-ligante.

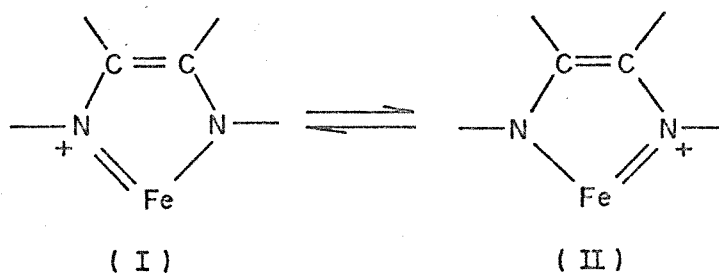


FIG. 2.4 - Estruturas de ressonância do grupo Fe(II)diimina.

Esta situação pode ser melhor descrita em termos de uma retrodoação de eletrons, de orbitais d cheios, do metal, para os orbitais  $\pi$  antiligantes vazios dos ligantes [15-17].

### 3. MECANISMOS JÁ PROPOSTOS PARA A HIDRÓLISE ÁCIDA DE COMPLEXOS FERRO-DIIMÍNICOS

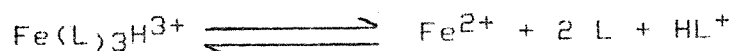
A cinética de dissociação ácida de complexos de ferro(II) com ligantes diimínicos foi motivo de inúmeros trabalhos, no intuito de esclarecer o mecanismo da dissociação.

Os estudos iniciais quantitativos sobre a dissociação destes compostos foram publicados em 1948, por LEE, KOLTHOFF e LEUSSING [18], que estudaram o cátion tris(1,10-fenantrolina) Ferro(II),  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , em meio aquoso com excesso de ácido. A hidrólise ácida deste cátion mostrou ser um processo cuja lei de velocidade é de primeira ordem, sendo pouco dependente da concentração de íons  $\text{H}^+$  [18]. Nessa reação, o passo principal seria a saída da primeira molécula de ligante.

KRUMHOLZ [19], em seguida, estudando a dissociação ácida do complexo tris(2,2'-bipiridina)ferro(II),  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , sugeriu a existência do intermediário  $\text{Fe}(\text{L})_3\text{H}^3+$ .

Neste caso, no entanto, diferentemente do  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , a constante de primeira ordem aumenta com o aumento

da acidez. Em valores baixos de acidez, a constante aumenta, inicialmente, rapidamente com  $[H^+]$ , tendendo a um valor limite em concentração maior de ácido. A dependência não linear entre  $k_{diss}$  e  $[H^+]$  é explicada em termos do intermediário protonado,  $Fe(bipy)_3H^3+$ , em pré-equilíbrio com  $Fe(bipy)_3^{2+}$  e  $H^+$ , cuja decomposição em  $Fe^{2+}$  e ligantes seria o passo determinante da reação, conforme equação abaixo :



Em 1950, KRUMHOLZ [19] demonstrou que, num meio iônico formado por HCl e LiCl, de molaridade total constante, a  $k_{diss}$  segue, com boa aproximação, a seguinte equação, nas condições de intervalo de acidez entre  $10^{-3}$  e 2,2 M em HCl :

$$k_{diss} = k_0 k_c + k_{\infty} [H^+] / k_c + [H^+] \quad \text{eq. (1)}$$

onde:

$k_0$  e  $k_{\infty}$  são constantes de velocidade de dissociação em limite de acidez tendendo a zero e infinita, respectivamente.

Segundo BAXENDALE e GEORGE [5], quando em acidez muito baixa, o complexo  $Fe(bipy)_3^{2+}$  se dissocia através de uma reação de primeira ordem, sendo  $k_{diss}$  independente da concentração de ácido. Com o aumento da acidez, há um aumento da constante de velocidade até um valor limite. Baseando-se no equilíbrio :



estes autores sugeriram que a espécie  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  reage mais lentamente do que  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}]^{3+}$ . A constante de velocidade limite seria alcançada em altas concentrações de ácido onde existiria, em solução, essencialmente a espécie protonada.

Em resumo, o processo de dissociação envolveria a troca de um ligante bipyridínico por duas moléculas de água. A energia de ativação deveria ser consequência, presumivelmente, da expansão da estrutura, o suficiente para acomodar estas moléculas de água no estado de transição.

Estes autores não concordaram com a proposição de KRUMHOLZ, da importância do efeito da concentração e espécie de sais presentes na solução, pois, usando ácidos diferentes, encontraram diferenças nos valores das constantes de dissociação. No entanto, confirmando a idéia deste autor, estas diferenças podem ser facilmente atribuídas a efeitos de íons presentes na solução [5, 6, 19-23].

Outro mecanismo proposto é o de BASOLO, HAYES e NEUMANN [2, 25] que, considerando a tese do intermediário protonado, estudaram o espectro das soluções de  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$  em concentrações elevadas de ácido, na tentativa de detectar a espécie protonada,  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}]^{3+}$ , o que não aconteceu. Sugeriram então um mecanismo para a dissociação do complexo, onde o rompimento de uma das ligações metal-nitrogênio, seria o passo determinante da reação (vide Fig. 3.1).

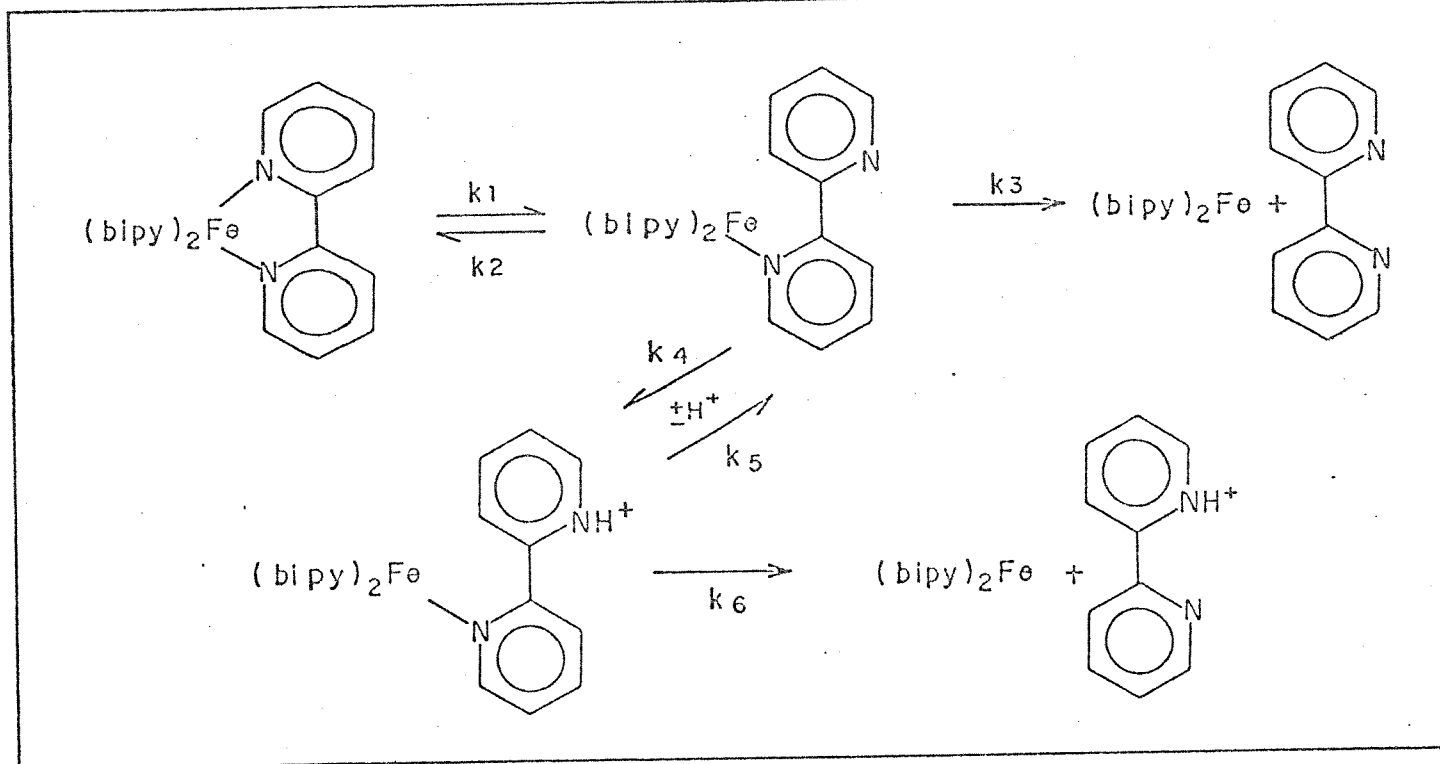


FIG.3.1 - Mecanismo de BASOLO

Nesse esquema, ao contrário do intermediário protonado [6,19,24],  $Fe(bipy)_3H^3+$ , supõe-se uma espécie semi-ligada, que deve existir em concentrações muito baixas para ser detectada. BASOLO e col. [2,25], supondo que a constante de reação de decomposição da espécie protonada é muito maior do que a da dissociação do próton ( $k_6 \gg k_5$ ), chegaram, através da aplicação da aproximação do estado estacionário, à expressão :

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

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

A relação existente entre  $k_0$  e  $k_{00}$ , para a bipyridina, a 25°C, é igual a 0,16, significando que, num determinado espaço de tempo, cada ligação Fe-N que se rompe, é refeita em 84% das vezes. Portanto, o rompimento definitivo da segunda ligação acontece nos 16% restantes, com dissociação total do ligante [26].

Se a aproximação  $k_6 \gg k_5$  não for feita, teremos [25]:

$$k = k_1 [k_3(k_5 + k_6) + k_4 k_6 [H^+]] / [(k_2 + k_3)(k_5 + k_6) + k_4 k_6 [H^+]] \quad \text{eq. (3)}$$

e, considerando :

$$k_c = (k_2 + k_3)(k_5 + k_6) / k_4 k_6 \quad \text{eq. (4)}$$

a equação (3), acima, se transforma na equação (1).

No caso de BASOLO,  $k_c = (k_2 + k_3) / k_4$ . Na dissociação, o intermediário formado, teria dois caminhos possíveis de reação sendo que, num deles, haveria a regeneração do complexo original, através do restabelecimento da ligação rompida e no outro caminho, aconteceria a libertação da primeira molécula do ligante, com o rompimento da segunda ligação. Na catálise ácida, a protonação do nitrogênio livre no intermediário semi-ligado dificulta, portanto, a recomposição da ligação Fe-N rompida e enfraquece as demais ligações Fe-N.

A protonação ocorre quando é permitida a rotação do ligante, facilitando o ataque do próton. No caso da fenantroli-

na, a constante de velocidade de dissociação não depende da concentração hidrogeniônica do meio, porque a molécula do ligante possui uma estrutura rígida que não permite a formação do intermediário semi-ligado.

Para ligantes bi ou multidentados, segundo o mecanismo de Basolo, deve-se esperar que, se o complexo se dissociar em passos distintos, haja uma reversibilidade no mecanismo, pois o átomo coordenante permanece nas vizinhanças da esfera de coordenação do metal, no lugar deixado vago pelo ligante. A presença de um grupo nucleofílico reagindo com o metal, ou de um grupo eletrofílico que possa reagir com o átomo livre do quelante, acelera a reação de dissociação e, ainda, dificulta a reversibilidade do processo dissociativo (Vide fig.3.2.).

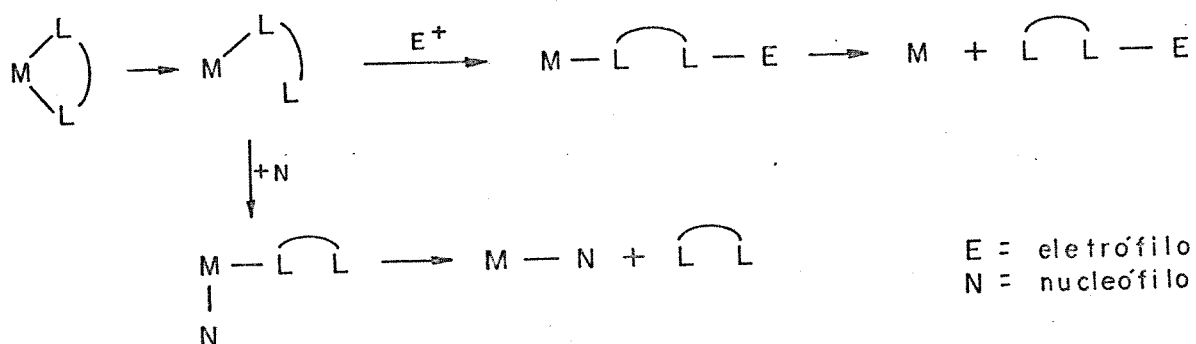


FIG.3.2 - Diagrama esquemático do processo de dissociação de ligantes.

No caso da dissociação ácida,  $\text{E} = \text{H}^+$  mas, poderia ser um metal [27-29].

O reagente nucleofílico N, pode ser qualquer li-



gante mais próximo, e, nesse caso, espera-se que seja a água, pois ela se encontra em grande concentração no meio [30]. Outros íons presentes na solução, como cloreto [21-24, 26, 31-33] podem desempenhar o mesmo papel. Resultados cinéticos obtidos para a dissociação de vários quelatos confirmam a generalidade do mecanismo [6, 21-24, 34-38, 44, 45, 64-66].

Foi demonstrado através de estudos de decomposição de  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , em solventes variados [24, 31-33, 39], e usando íons estranhos em solução, a importância do meio de reação, destacando a água no processo dissociativo.

BURGESS [40] mostrou, por meio de experimentos em água deuterada, a importância da água no estado de transição; o mesmo autor, através de medidas em soluções de água/dioxano de composições variadas, verificou a dependência da constante de dissociação com o meio [33].

Segundo BASOLO [39], a importância da água é relevante, pois em complexos como  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  existem três bolsões principais entre os ligantes, onde seis moléculas de água podem ser acomodadas de maneira a formar uma estrutura compacta. Estas moléculas, ocupariam imediatamente o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal, pela saída do átomo ligante. Assim, a remoção de água destas moléculas, poderia implicar numa diminuição da velocidade de dissociação, que, por outro lado, seria aumentada, admitindo-se que a haveria maior liberdade de movimento do ligante, como consequência da perda de compacticidade da estrutura. Deste modo, a influência da água sobre a cinética da dissociação destes complexos, dependerá da preponderância de um ou de outro

desses dois efeitos.

Para MURMANN e HEALY [41], a constante de dissociação, em meio ácido, de complexos de tris(piridina-2-carboxaldeído-N-alquilimina)Fe(II), estruturalmente similares ao complexo  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ , apresenta dependência da acidez semelhante à encontrada para complexos diimínicos, com ligantes simétricos, exceto pela não convergência a um valor constante, em acidez elevada. Essa dependência de acidez poderia ser explicada tanto com base no intermediário semi-ligado, quanto no intermediário protonado e, aparentemente, a dissociação completa do ligante precederia a hidrólise da base de Schiff. Os autores dizem, ainda, que a velocidade de decomposição seria dependente do grupo alquílico, aumentando na ordem: Metil < Etil < Butil < Propil e inversamente proporcional à força básica da amina. Estudando o mecanismo de dissociação do complexo PPI, os autores verificaram que, se o passo determinante fosse a hidrólise do ligante, a cinética não seria similar àquela do sistema bipyridínico, onde a hidrólise do ligante não pode ocorrer, parecendo claro que a dissociação do complexo precede a hidrólise do ligante. A hipótese do intermediário semi-ligado para a dissociação de  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  é considerada por MURMAN e HEALY [41] como pouco plausível para os complexos de ferro(II) com bases de Schiff. Com uma extremidade do ligante solta, haveria uma forte tendência para hidrolisar a ligação  $-\text{C} = \text{N} -$ , resultando numa modificação da cinética com a dependência ácida. Em ácidos concentrados, a presença de um aduto ácido é importante e, pode encobrir a reação de dissociação em regiões mais concentradas, ao passo que em soluções ácidas mais di-

luídas ( $< 4M$ ), uma interação entre o complexo e o ácido é menos conclusiva.

Em resumo, os autores desejaram indicar que, nos complexos de (piridina-2-carboxaldeído-N-alquilimina)Fe(II), tais como PPI, a cinética pode ser justificada com base no conceito de espécies mono e biprotonadas, em equilíbrio com o complexo. Os autores chegam à seguinte expressão para a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem:

$$k_{obs} = k_1 + k_2[H^+] + k_3[H^+]^2 / k_4 + [H^+] \quad \text{eq. (5)}$$

Esses pesquisadores pretenderam confirmar que a equação (1), proposta por KRUMHOLZ [6], para ligantes diimínicos simétricos, não prediz corretamente a dependência entre  $k_{diss}$  e  $[H^+]$ , uma vez que ela só admite o rompimento de ligações Fe-N iguais. Salienta-se aqui, o fato dos autores trabalharem com misturas de HCl - NaCl ou HBr - NaBr, o que não garante uma constância nos coeficientes de atividade. Argumentos favoráveis à hipótese das espécies protonadas, foram baseados, principalmente, nas mudanças observadas no espectro de absorção do complexo, ao passar de soluções de baixa acidez para soluções de HClO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> muito concentradas (até 10 M), porém, SCHILT [43] demonstrou que esse fenômeno ocorre quando da oxidação do complexo ferroso a férrico.

VICHI e KRUMHOLZ [35,36], admitindo que a quebra da ligações metal-nitrogênio, do anel quelato, se dá em duas etapas consecutivas, segundo o mecanismo de BASOLO, no caso dos complexos dos ligantes não simétricos PMI e PPI, obtiveram dois caminhos pa-

ralelos e independentes de dissociação, que diferem apenas pela ordem de rompimento das duas ligações metal-nitrogênio não equivalentes. Nesse caso, a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada seria a soma da contribuição de dois termos, cada um deles mostrando a dependência da concentração hidrogeniônica, da mesma forma que a demonstrada pela dissociação de complexos com ligantes simétricos como, por exemplo, bipyridina. Os autores desdobraram a equação (1) de KRUMHOLZ em duas partes, segundo a proposição mecanística de BASOLO [25], encontrando excelente concordância entre os resultados experimentais e os calculados, sem a necessidade de se recorrer às espécies monoprotonadas e biprotonadas, postuladas por MURMANN e HEALY [41]. A contribuição de cada uma destas partes, ou termos, para a expressão da constante de dissociação, dependeria da basicidade do primeiro nitrogênio desligado. A equação (1) desdobrada, fica:

$$k = (k_0^I k_C^I + k_\infty^I [H^+] / k_C^I + [H^+]) + (k_0^{II} k_C^{II} + k_\infty^{II} [H^+] / k_C^{II} + [H^+]) \quad \text{eq. (6)}$$

sendo que  $k_0$  e  $k_\infty$  são as constantes de dissociação à acidez zero e infinita, respectivamente, pelos dois caminhos. Essa equação foi convenientemente transformada em dois termos, ou seja:

$$\bar{k} = k_0 - k_0^\circ = (k_X^I [H^+] / k_C^I + [H^+]) + (k_X^{II} [H^+] / k_C^{II} + [H^+]) \\ = A + B \quad \text{eq. (7)}$$

onde:

$$k_0^{\circ} = k_0^I + k_0^{II}$$

$$k_X^I = k_{\infty}^I + k_0^I$$

$$k_X^{II} = k_{\infty}^{II} - k_0^{II}$$

Nessa expressão, pode-se notar que os termos dependem bastante de  $[H^+]$  quando se aproxima de valores ao redor de  $k_c$ . Se tivermos, entretanto,  $k_c \ll [H^+]$ , os termos A e B tenderão a um valor constante, igual a  $k_X$ , ao passo que, se  $k_c^{II} \gg k_c^I$ , o termo A chegará mais rapidamente ao valor limite do que B. A variação de  $k_{diss}$  reflete, essencialmente, a variação do termo B.

TUBINO e VICHI [44,45] repetiram o tratamento com outro ligante diimínico não simétrico e obtiveram a mesma concordância. Estudos em soluções alcalinas, da dissociação ácida de  $Fe(bipy)_3^{2+}$  e  $Fe(phen)_3^{2+}$ , tendem a confirmar a proposição de Basolo [21-23].

GILLARD e colaboradores [46-49], reestudando o mecanismo de dissociação de complexos de bipyridina, o-fenantrolina e derivados, com metais de transição, sugerem um outro mecanismo de reação via ataque nucleofílico no carbono do anel do quelato, adjacente ao átomo de nitrogênio. Dessa maneira, há dois caminhos para a perda do ligante:

1 - perda da aromaticidade do anel substituído, podendo enfraquecer a ligação ferro-nitrogênio e conseqüente clivagem e perda do ligante,

2 - arranjo intramolecular facilitado pela proximidade do grupo  $OH^-$  ao centro metálico.

No processo de dissociação destes complexos, GIL-

LARD sugere a formação de um hidrato covalente, cujo sítio de formação seria na molécula do ligante e, uma vez que, também, se forma a pseudo base relacionada a cada complexo, é necessário, então, que o meio seja aquoso para permitir a formação deste hidrato covalente, e conseqüente reação de dissociação. As observações relacionadas aos complexos metálicos são discutidas em termos do equilíbrio mostrado a seguir :

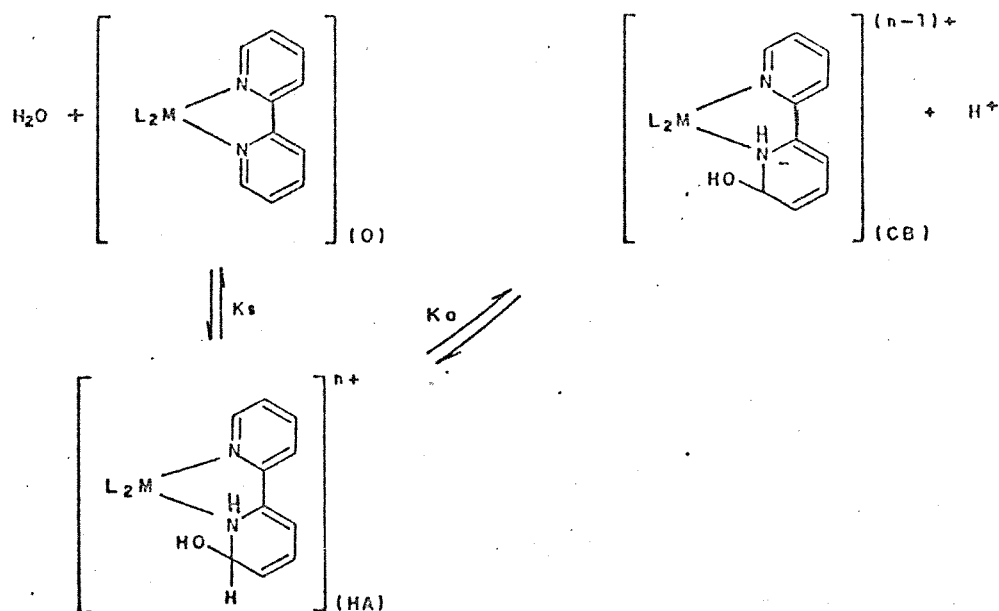


FIG.3.4 - Esquema do mecanismo proposto por GILLARD.

O equilíbrio descrito por  $K_s$  é o que se chama de hidratação covalente por ALBERT [50], e o equilíbrio  $K_a$  corresponde à perda do próton [51] do hidrato covalente. A base conjugada (CB) produzida é, exatamente, similar às pseudo-bases da química heterocíclica quaternária clássica. Então,  $K_s$  descreve o equili-

brío entre o complexo não solvatado, (O), e seu aduto covalente, (HA). A perda de um próton de um hidrato covalente pode originar um ânion estável, o que sugere que hidratos covalentes tipicamente livres, podem ter forças ácidas iguais às dos fenóis.

GILLARD et al. [46-49] fazem uma analogia entre quaternização de aminas por prótons, grupos alquila, arila, e a complexação por metais. Em particular, a idéia da acessibilidade ao ataque por nucleófilos na posição 2 de piridinas quaternizadas é estendida a complexos metálicos. Essa sugestão, de que espécies oriundas de uma estrutura parcial, participam do equilíbrio de tais complexos em meio prótico, é usada para interpretar os resultados obtidos para sistemas contendo  $M(L)_m^{n+}$  e água, hidróxido, cianeto ou alcóxido. Concluem, ainda, que a importância da solvatação específica nas reações dos compostos de coordenação é amplamente conhecida, apesar de não completamente entendida. Em qualquer sistema envolvendo íons metálicos e ligantes N-heterocíclicos em solventes próticos, pode ocorrer equilíbrio e/ou caminho de reação envolvendo o ataque de solvente na posição 2 do ligante. Os autores afirmam também, que se não fosse em meio aquoso, não haveria a dissociação do ligante.

Recentemente, LAWRENCE et al. [8, 52] propuseram um mecanismo de intertroca, baseados nos valores de volume de ativação,  $\Delta V^\ddagger$ , obtidos de cinéticas em alta pressão. No mecanismo de intertroca, LAWRENCE e STRANKS [8] basearam-se no fato que a aquação ácida de  $Fe(bipy)_3^{2+}$  e  $Fe(phen)_3^{2+}$  deve envolver uma excitação de spin baixo-spin alto, na formação do estado de transição [16]. Os valores de  $\Delta V^\ddagger$  por eles obtidos experimentalmente,

envolveriam, subseqüentemente, contribuições positivas de excitação de spin, levando a um estado de transição expandido, e à saída dissociativa do quelato, como um todo ou em parte.

#### 4. CINÉTICA DE ALTA PRESSÃO

O objetivo geral de um estudo cinético, é elucidar o mecanismo de uma reação química e contribuir para a compreensão do processo, a nível molecular. Para isso, torna-se necessário associar as constantes de velocidade com vários parâmetros físicos e químicos, que descrevam o comportamento de tais reações sob as condições investigadas.

Tanto o volume de ativação quanto a sua dependência da pressão podem ser utilizados para diagnosticar processos de substituição dissociativos e associativos [2, 52, 54, 56]. Tradicionalmente, os mecanismos de reação foram interpretados em termos de entalpias e entropias de ativação, por serem estes parâmetros decorrentes de estudos sobre os efeitos de temperatura nas constantes de reação. Atualmente, com a modernização e simplificação das técnicas de alta pressão, podemos interpretar, de maneira mais rotineira, esses mecanismos de reação, através dos volumes de ativação.



A pressão é uma variável física fundamental, podendo afetar vários parâmetros cinéticos e termodinâmicos [53,54].

Quando  $\Delta V^\ddagger$  é positivo, a constante de velocidade diminui com o aumento da pressão.  $\Delta V^\ddagger$  pode ser determinado com incerteza menor do que  $1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , incerteza essa não significativa para a grandeza de volume de ativação obtido. O critério de volume de ativação [56] para a determinação do mecanismo de reação, é baseado na formação de um estado de transição onde há liberação de uma molécula de água da esfera de coordenação do redutor para a fase solvente. Sendo o volume da molécula de água no líquido apreciavelmente maior do que o d'água coordenada, espera-se uma diferença sistemática entre  $\Delta V^\ddagger$ , para as reações de esfera interna-externa, na direção de  $\Delta V^\ddagger$  mais positivo, no segundo caso.

O critério de  $\Delta V^\ddagger$  é mais sensível do que  $\Delta S^\ddagger$ , pois este é dominado por efeitos de eletrostricção, refletindo as cargas globais dos reagentes, e é mais difícil de se medir. Além disso, as incertezas calculadas para esse parâmetro são muito maiores do que as encontradas no cálculo do volume de ativação.

Eletrostricção, é o efeito de contração do sistema, devido à introdução de íons no solvente. Como consequência, tem-se a formação de camadas de moléculas de solvente, ordenadas, ou esferas de solvatação, sobre o íon complexo carregado [55].

O volume de ativação pode ser considerado como constituído por duas partes, (a) variação direta do volume, quando reagentes são transformados no complexo de transição e, (b) variações de volume nas vizinhanças do solvente, quando o estado de transição é formado por eletrostricção do solvente.

O comportamento (a) não é tão importante em reações nas quais os tipos de cargas dos reagentes e produtos são os mesmos, como nas reações de troca. Usualmente, ele é positivo e de valor pequeno, em mecanismos dissociativos.

A maioria dos estudos cinéticos em fase líquida, interpreta a dependência entre constante de velocidade e pressão, baseada numa versão mais simples da teoria do estado de transição, que não leva em conta a dinâmica de interação reagente-solvente.

#### 4.1. DETERMINAÇÃO DE $\Delta V^\ddagger$

As relações teóricas entre constante de velocidade e pressão e, constante de equilíbrio e pressão, não são conhecidas exatamente. O cálculo de  $\Delta V^\ddagger$ , através da equação quadrática, da forma abaixo, (eq.8), é empírico.

$$\ln k_p = \ln k_0 + bP + cP^2 \quad \text{eq. (8)}$$

Desta expressão, pode-se inferir que o volume de ativação é dado por :

$$\Delta V_p^\ddagger = -bRT - 2RTcP \quad \text{eq. (9)}$$

que em pressão zero fica:

$$\Delta V^\ddagger = -bRT \quad \text{eq. (10)}$$

Dentro do contexto da teoria do estado de transição, o volume de ativação é derivado da dependência que a constante de velocidade tem da pressão. Pela equação (11) abaixo, obtém-se o valor de  $\Delta V^\ddagger$ , quantitativamente, através da inclinação do gráfico  $\ln k$  versus pressão.

$$(\partial \ln k / \partial P)_T = -\Delta V^\ddagger / RT \quad \text{eq. (11)}$$

Na faixa de pressão em que nossos estudos foram feitos, não corremos o risco de variações estruturais do complexo ou da solução, e de transições de fase.

Muitos artigos de revisão foram publicados recentemente [57-60], descrevendo o efeito da pressão em reações de compostos de coordenação tanto inorgânicos quanto organometálicos.

Há um termo que exprime a variação de  $\Delta V^\ddagger$  com a pressão, no gráfico  $\ln k$  versus pressão, e é chamado COEFICIENTE DE COMPRESSIBILIDADE DE ATIVAÇÃO,  $\Delta\beta^\ddagger$ , dado por:

$$\Delta\beta^\ddagger = - [\Delta V^\ddagger / \Delta P]_T \quad \text{eq. (12)}$$

Num sistema onde o valor de  $\Delta\beta^\ddagger$  é muito pequeno, isto significa dizer que  $\Delta V^\ddagger$  é independente da pressão, o que caracteriza um mecanismo dissociativo [2, 52, 54-56].

A análise dos valores de  $\Delta V^\ddagger$  obtidos experimentalmente é simplificada, convenientemente, considerando o íon complexo octaédrico como sendo esférico, incompressível e com um raio médio característico [52].

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1. APARELHAGEM UTILIZADA

#### 5.1.1. Equipamento fotométrico :

As medidas, para todos os complexos à pressão atmosférica, foram feitas num espectrofotômetro ZEISS modelo PM2D, equipado com cela de vidro fixa, de caminho óptico 1,000 cm. As demais medidas, em alta pressão, foram feitas num espectrofotômetro MICRONAL, modelo B-382, equipado com cela de alta pressão, com janelas de safira. Internamente, esta cela continha uma outra, menor, de Teflon, com janelas de acrílico, onde a solução em estudo era introduzida (vide Anexo I). Uma destas janelas é móvel, de modo a permitir a transmissão da pressão à solução. O movimento desta janela diminui, embora minimamente, o caminho óptico, donde se poderia concluir a possibilidade de haver variações na absorvidade da solução. Contudo, a população de moléculas continua a mesma, não sendo esperado, por conseguinte, nenhum efeito neste sentido.

#### 5.1.2. Geração e leitura de pressão :

A pressão foi gerada num sistema mecânico, ligado à cela através de um tubo capilar metálico. A leitura de pressão foi feita por um transdutor piezoelétrico INTERFACE, ligado a um

amplificador INTERFACE de 4 1/2 dígitos (Vide figura 5.1).

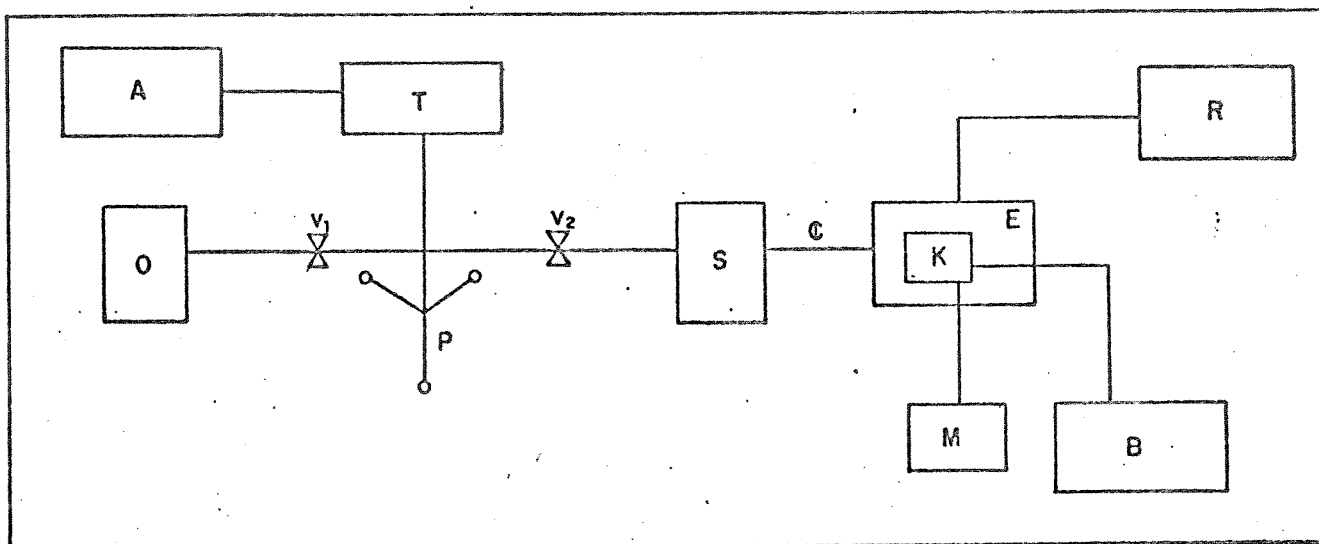


FIG.5.1 - Diagrama esquemático do sistema de reação

A - amplificador digital

V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub> - válvulas

O - vaso de óleo

T - transdutor piezoelétrico

P - pistão

S - separador de líquidos

C - capilar ( $\phi = 1,5$  mm e L = 3,5 m)

E - espectrofotômetro digital

R - registrador (opcional)

M - multímetro digital (leitura de temperatura)

B - banho termostatizado

K - cela de pressão (vide detalhe, anexo I - fig.1)

### 5.1.3. Temperatura :

O controle de temperatura foi feito com circulação de água termostaticada, na cela de reação, através de um termostato marca MASTERLINE, modelo 2095, numa constância de temperatura de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ . Para medição de temperatura, nos experimentos à pressão atmosférica, fez-se uso de um termômetro marca JUMO, de imersão total, com escala de 0 a  $100^{\circ}\text{C}$ , graduado em  $0,1^{\circ}\text{C}$  e calibrado em  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$  [44]. Nas experiências sob pressões maiores, a leitura de temperatura foi feita na própria cela de pressão, por uma resistência padrão de platina (Pt-100), lida com um multímetro CIE, de 4 1/2 dígitos. Os valores de resistências lidos, foram inicialmente corrigidos em relação aos fios usados nas ligações e, depois, transformados em temperatura, segundo a tabela contida no anexo I.

### 5.1.4. Cronômetro

Foi utilizado um de marca AGAT, com divisões de 1/5 de segundo ou, quando o registro da cinética foi feito em registrador, usou-se a própria escala do papel.

### 5.1.5. Microcomputador :

Os cálculos das constantes de reação foram feitos com o auxílio de um microcomputador MICROENGENHO IIe, acoplado à impressora RIMA XT-180.

## 5.2. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS

Os complexos sintetizados, o foram, segundo a literatura [26], com exceção do PMI [35]. Quantidades estequiométricas de carboxaldeído e da amina correspondente a cada ligante, foram misturados, em solução etanólica, num frasco SCHLENK, deaerado com argônio. Esta solução foi posta para reagir durante uma hora, à temperatura ambiente. Após esse tempo, foi adicionado, sob agitação e em quantidade ligeiramente inferior à estequiométrica, sulfato ferroso,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , dissolvido em água purgada com argônio, previamente fervida.

Após a transferência da mistura para um erlenmeyer resfriou-se num banho de gelo. A seguir, procedeu-se à precipitação do composto com soluções aquosas de perclorato de sódio,  $\text{NaClO}_4$ . Inicialmente, utilizou-se a solução de concentração 0,5 M, seguida das soluções de 1 M e 4 M. A solução foi mantida por uma noite em geladeira. O precipitado formado foi filtrado e lavado com soluções de 0,1 M e 0,002 M em  $\text{NaClO}_4$ . O produto bruto foi seco em dessecador, sobre sílica.

Os compostos brutos obtidos, foram testados cineticamente, em solução 0,1000 M de ácido clorídrico e, em força iônica constante igual a 2,00 M ( $\text{HCl} + \text{LiCl}$ ). Depois foram recristalizados de solução de etanol-água, seguindo-se novos testes cinéticos das frações obtidas, numa sequência, até que a concordância de valores das constantes de velocidade, de diferentes frações,

estivessem dentro do desvio experimental admitido, de 1%. Os complexos sintetizados foram identificados apenas pelo comportamento cinético e pelo comprimento de onda, no visível, onde ocorre a máxima absorção, uma vez que a caracterização detalhada já tinha sido feita anteriormente por KRUMHOLZ [19]. A tabela 2, a seguir, relaciona os valores das constantes obtidas.

Tabela 5.1 - Recristalização dos complexos

A. Constantes de dissociação ácida do complexo PMI, ou  
Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-metilimina)Ferro(II).

$$[H^+] = 0,1 \text{ M HCl}$$

$$T = (43,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$$

OBS.: Esse composto utilizado já havia sido sintetizado anteriormente a este trabalho [36]. A fração usada foi a A<sub>12</sub>.

B. Constantes de dissociação ácida do complexo PEI, ou  
Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-Etilimina)Ferro(II).

$$[H^+] = 0,1 \text{ M HCl}$$

$$T = (40,02 \pm 0,02)^\circ\text{C}$$

Fração	A	B	C	A <sub>1</sub> *	A <sub>2</sub> *
k <sub>diss</sub> (10 <sup>4</sup> )/s <sup>-1</sup>	5,10	5,13	5,10	4,99	4,92



C. Constantes de dissociação ácida do complexo PPI, ou  
Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-Propilimina)Ferro(II).

$$[H^+] = 0,1 \text{ M HCl}$$

$$T = (35,02 \pm 0,02)^\circ\text{C}$$

Fração	A	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub> *	A <sub>3</sub> *	A <sub>4</sub> *
k <sub>diss</sub> (10 <sup>4</sup> )/s <sup>-1</sup>	4,42	4,01	4,15	4,15	4,13

D. Constantes de dissociação ácida do complexo PBI, ou  
Tris(piridina-2-carboxaldeído-N-n-butylimina)Ferro(II).

$$[H^+] = 0,1 \text{ M HCl}$$

$$T = (35,02 \pm 0,02)^\circ\text{C}$$

Fração	A	A <sub>1</sub> *	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub> *
k <sub>diss</sub> (10 <sup>4</sup> )/s <sup>-1</sup>	3,42	3,52	3,71	3,50

Observação : as frações com asterisco foram as utilizadas para os experimentos, na concentração aproximada de 10<sup>-4</sup> M. Os valores de k<sub>diss</sub> contidos nas tabelas A, B, C e D são médias de duas ou três cinéticas. Os desvios médios das frações com asterisco são de  $\pm 0,03$ , aproximadamente.

### 5.3. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES E ANÁLISE

As soluções de HCl e LiCl utilizadas nas experiências foram preparadas da seguinte maneira :

#### 5.3.1. Solução de cloreto de lítio, LiCl :

Dissolveram-se 200g de cloreto de lítio FLUKA P.A. em 500 ml de água destilada quente. Filtrou-se esta solução através de papel WHATMAN 42.0 filtrado foi completado a dois litros num balão volumétrico. Dessa solução foram utilizados 50,0 ml retirados com pipeta calibrada. Esse volume foi diluído a um litro em balão volumétrico. Procedeu-se então à titulação desta solução, com uma de nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$ , de concentração 0,1004 M. A solução original de LiCl, após a obtenção do valor da molaridade, adicionou-se o volume necessário de água destilada, a fim de que o título passasse a  $(2,400 \pm 0,002)$  M.

#### 5.3.2. Solução de ácido clorídrico, HCl

Preparou-se uma solução através da dissolução de 335 ml de HCl concentrado (MERCK PA), em água destilada, num balão volumétrico de dois litros. A seguir, foi feita a titulação da solução obtida, contra carbonato de sódio sólido, seco [61]. Como in-

dicador, fez-se uso do verde de bromocresol. Após obtido o valor da molaridade, foi feita a diluição necessária com água destilada, tendo como resultado uma solução de título  $(2,400 \pm 0,002)$  M.

### 5.3.3. Solução de nitrato de prata, $\text{AgNO}_3$

Dissolveu-se 16,95g de nitrato de prata,  $\text{AgNO}_3$  (DEGUSSA), em 500 ml de água destilada, num balão volumétrico de um litro e, depois, diluiu-se até a marca. A seguir, fez-se, por via das dúvidas, a aferição do título através do método de MOHR, utilizando-se 0,1800g de cloreto de sódio, sólido, previamente aquecido em mufla, à temperatura de  $500-600^\circ\text{C}$ , durante duas horas [61]. Utilizou-se como indicador, gotas de uma solução 5% de cromato de potássio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , em água. Essa solução  $(0,1004 \text{ M} \pm 0,0002)$  foi utilizada para titular a solução de cloreto de lítio,  $\text{LiCl}$ .

### 5.3.4. Solução do complexo

Misturou-se num tubo de ensaio 19,0 ml de cloreto de lítio 2,400 M e 1,0 ml de ácido clorídrico 2,400 M, retirados das soluções preparadas anteriormente, com pipetas classe A. A essa solução, foram adicionados 4,0 ml de solução aquosa do complexo, previamente filtrada, a fim de se eliminarem eventuais sólidos.

#### 5.4. TÉCNICAS DAS MEDIDAS CINÉTICAS

As medidas cinéticas, sob pressão, foram feitas em sala com ar condicionado, evitando, dessa maneira, grandes flutuações na temperatura ambiente ( $\Delta T \pm 1$ )<sup>o</sup>C e, conseqüentemente, no termostato. A variação da temperatura da cela esteve dentro de  $\pm 0,05$ <sup>o</sup>C. Esta temperatura foi lida com uma resistência de platina de 100 ohms com multímetro de 4 1/2 dígitos.

Foi utilizada uma cela de Teflon, com janelas de acrílico, contendo a solução em estudo. Essa cela era introduzida em outra, de aço inoxidável, através da qual se transmitia a pressão (vide figura 1 - Anexo I).

As velocidades de dissociação dos complexos (PMI), (PEI), (PPI) e (PBI) em solução aquosa, foram determinadas fotometricamente. Acompanharam-se as variações de transmitância, com o tempo, em seus máximos de absorvidade, ou sejam : 551 nm para PMI 556 nm para PEI e 560 nm para PPI e PBI.

As medidas cinéticas, à pressão atmosférica, foram feitas, utilizando-se tubos de ensaio, que continham misturas de soluções de HCl e LiCl, mantendo a força iônica igual a 2,00M. Esses tubos eram colocados em banho termostaticado em  $\pm 0,02$ <sup>o</sup>C. Esta temperatura foi lida com termômetro calibrado. Após algum tempo, adicionava-se a solução do complexo:

Dez minutos depois, atingido o equilíbrio térmico, retirava-se, em intervalos de tempo adequados, uma amostra de 1 ml, com seringa plástica. Injetava-se numa cela, de volume pequeno

(0,4 ml), no espectrofotômetro, procedendo-se, a cada medida, à lavagem da mesma com metade da solução, ou seja, cerca de, 0,5 ml. A faixa de transmitância em que trabalhamos foi de 20 a 75 %, ou cerca de três meias-vidas.

#### 5.4.1. Cálculo e reprodutibilidade das constantes experimentais

As constantes experimentais foram calculadas num microcomputador MICROENGENHO IIe, através do coeficiente angular da relação de  $\ln$  (Absorbância) versus tempo. Os valores obtidos mostraram concordância dentro de 1%. Ver figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10.

A figura 6.11 mostra a variação de  $\ln$  (constante de velocidade) com a pressão, para todos os compostos estudados neste trabalho.

#### 5.4.2. Cálculo dos volumes de ativação e dos coeficientes de compressibilidade de ativação

Os volumes de ativação e os coeficientes de compressibilidade foram calculados, a princípio, pela equação (13):

$$\ln k = \ln k_0 - (\Delta V^\ddagger / RT)P + (\Delta \beta^\ddagger / 2RT) P^2 \quad \text{eq. (13)}$$

Como, em regressão de segunda ordem, os coeficientes de compressibilidade,  $\Delta B^{\#}$ , são nulos, dentro do erro experimental, desprezou-se o termo ao quadrado e fez-se regressão linear para a determinação do volume de ativação.

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

TABELA 6.1 - Constantes de dissociação, e volumes de ativação :  $\mu = 2,00M$  ,  $[HCl] + [LiCl] = 2,00 M$

Complexo	PMI	PEI	PPI	PBI
Temperatura (+ 0,05)°C	43,00	40,02	35,02	35,02
Pressão (MPa)	$k/10^{-4} \text{ (seg}^{-1}\text{)}$			
0,1	1,42	5,26	4,37	3,60
11,7	1,38	5,11	4,10	3,43
21,7	1,32	4,74	3,94	3,25
31,7	1,29	4,42	3,76	3,10
41,7	1,14	4,18	3,57	2,95
51,7	1,08	3,86	3,36	2,81
61,7	1,10	3,68	3,16	2,74
71,7	0,98	3,53	3,05	2,54
81,7	0,96	3,39	2,83	2,29
91,7	0,93	3,17	2,71	2,24
101,7	0,91	2,98	2,57	2,15
$\Delta V^{\#}$ ( $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ )	$11,5 \pm 0,3$	$14,2 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,3$	$13,1 \pm 0,3$

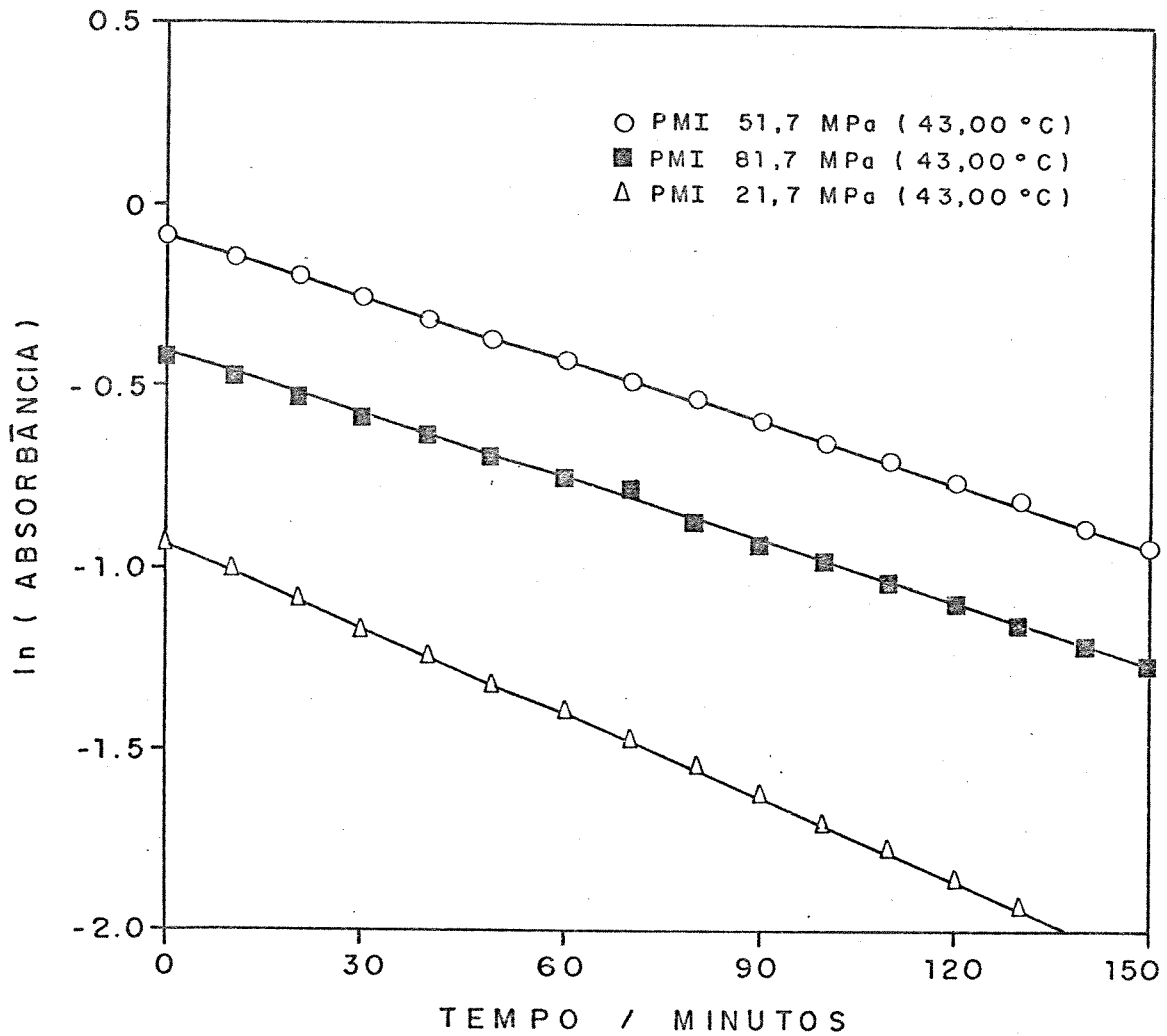


FIG. 6.7 - Gráfico  $\ln(A)$  vs Tempo, para o composto PMI, a  $43,00^{\circ}\text{C}$ , em várias pressões.

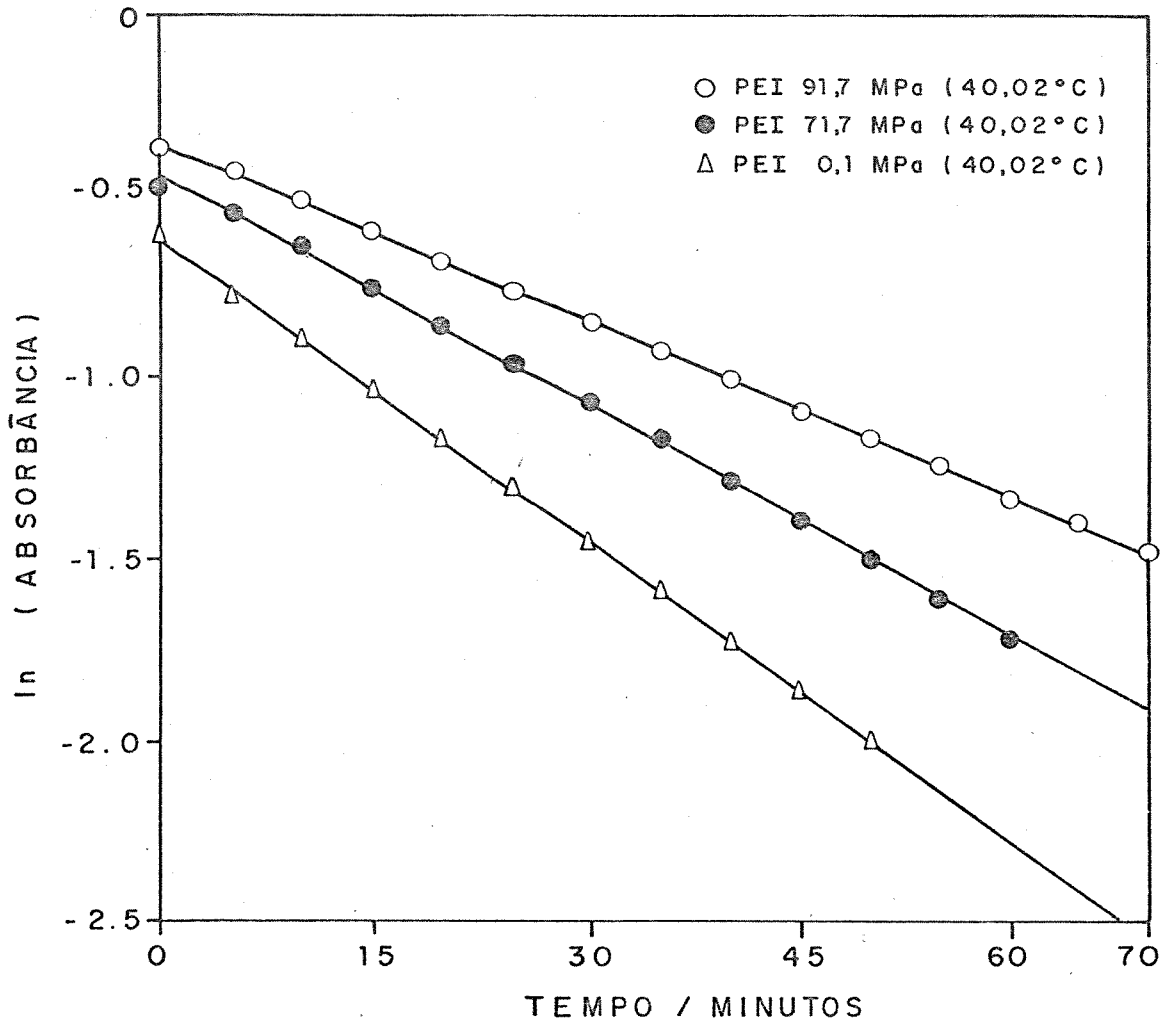


FIG. 6.8 - Gráfico  $\ln(A)$  vs Tempo, para o composto PEI, a 40,02°C, em várias pressões.



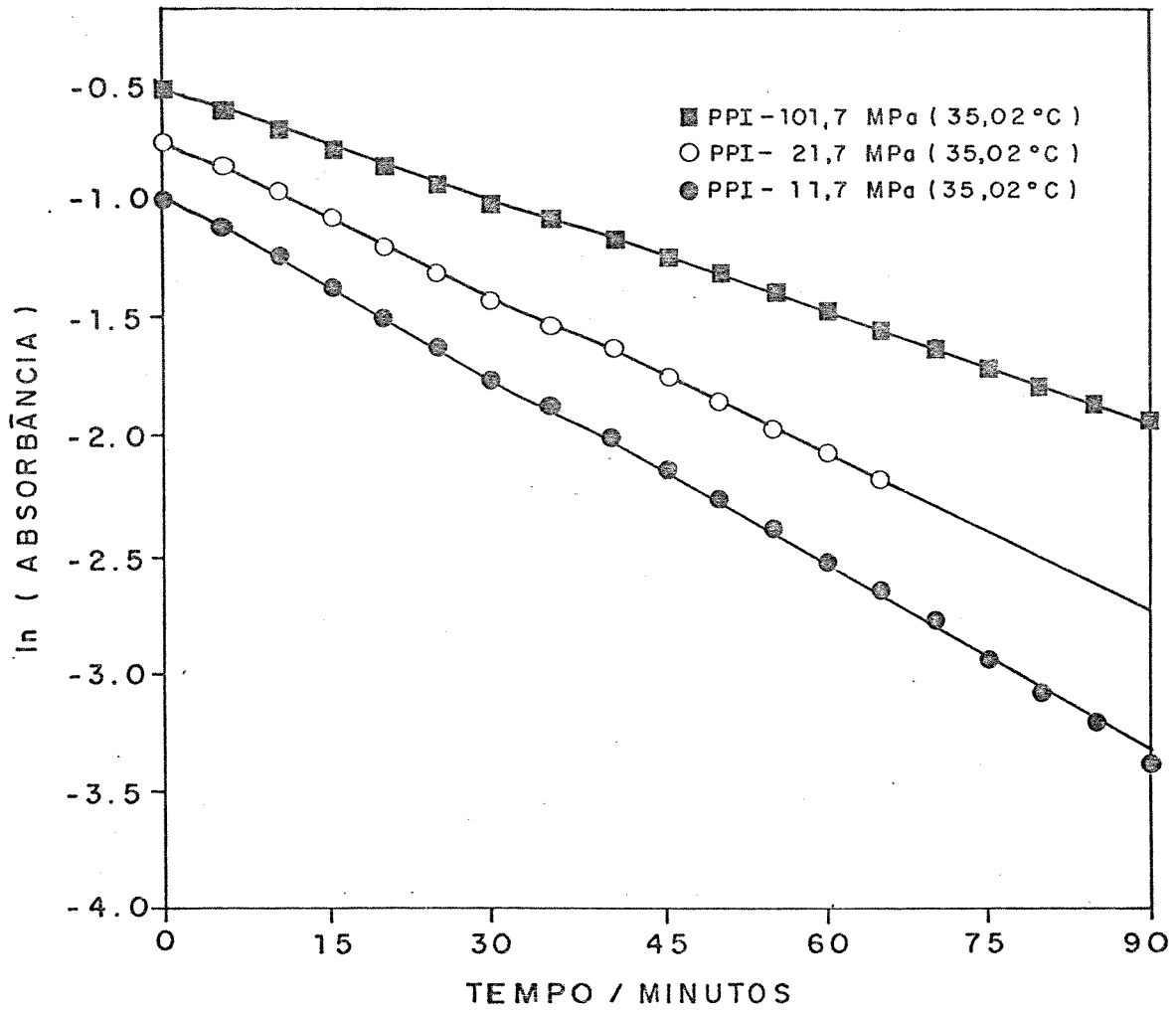


FIG. 6.9 - Gráfico  $\ln(A)$  vs Tempo, para o composto PPI a 35,02°C, em várias pressões.

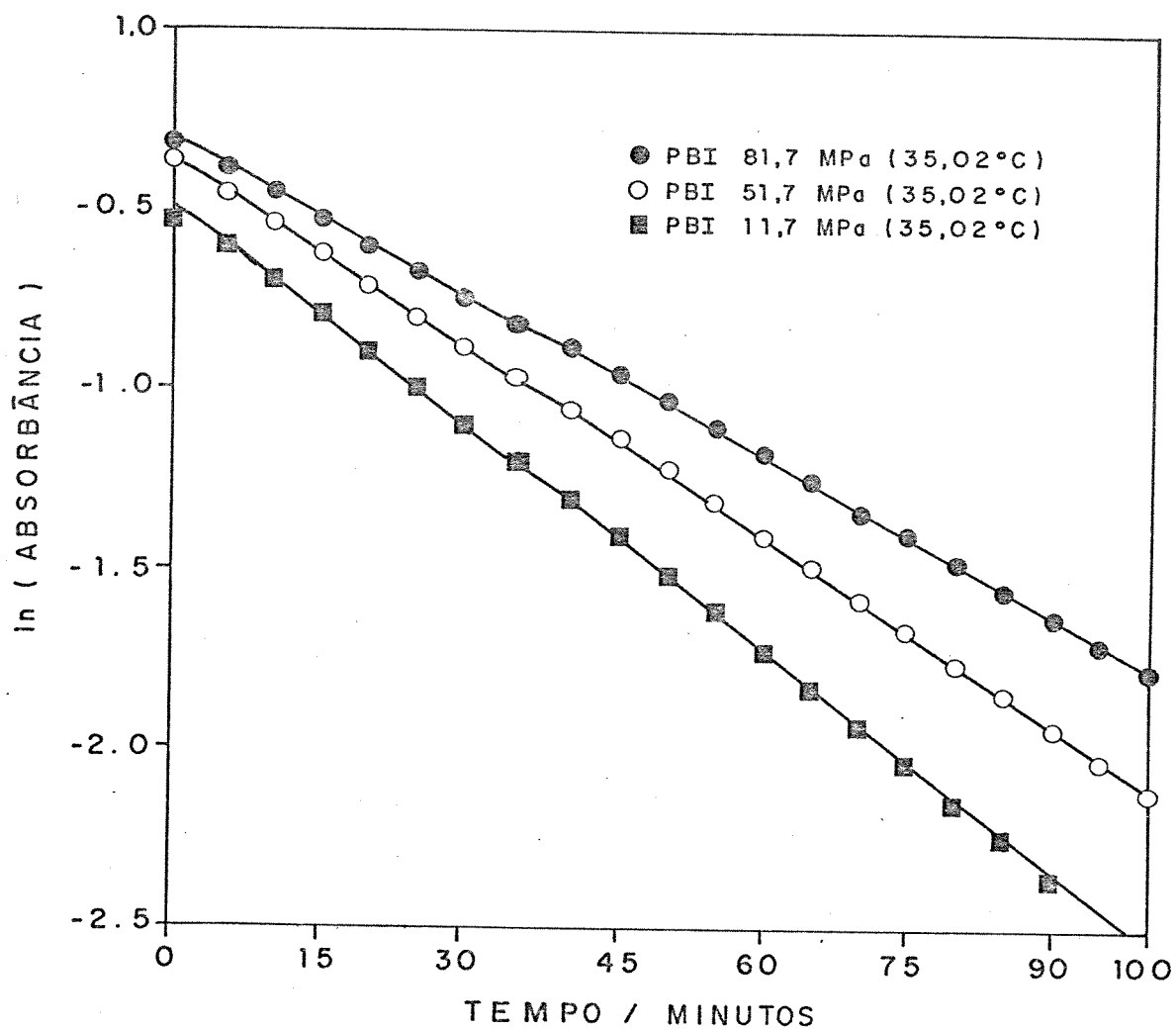


FIG. 6.10 - Gráfico  $\ln(A)$  vs Tempo, para o composto PBI a 35,02°C, em várias pressões.

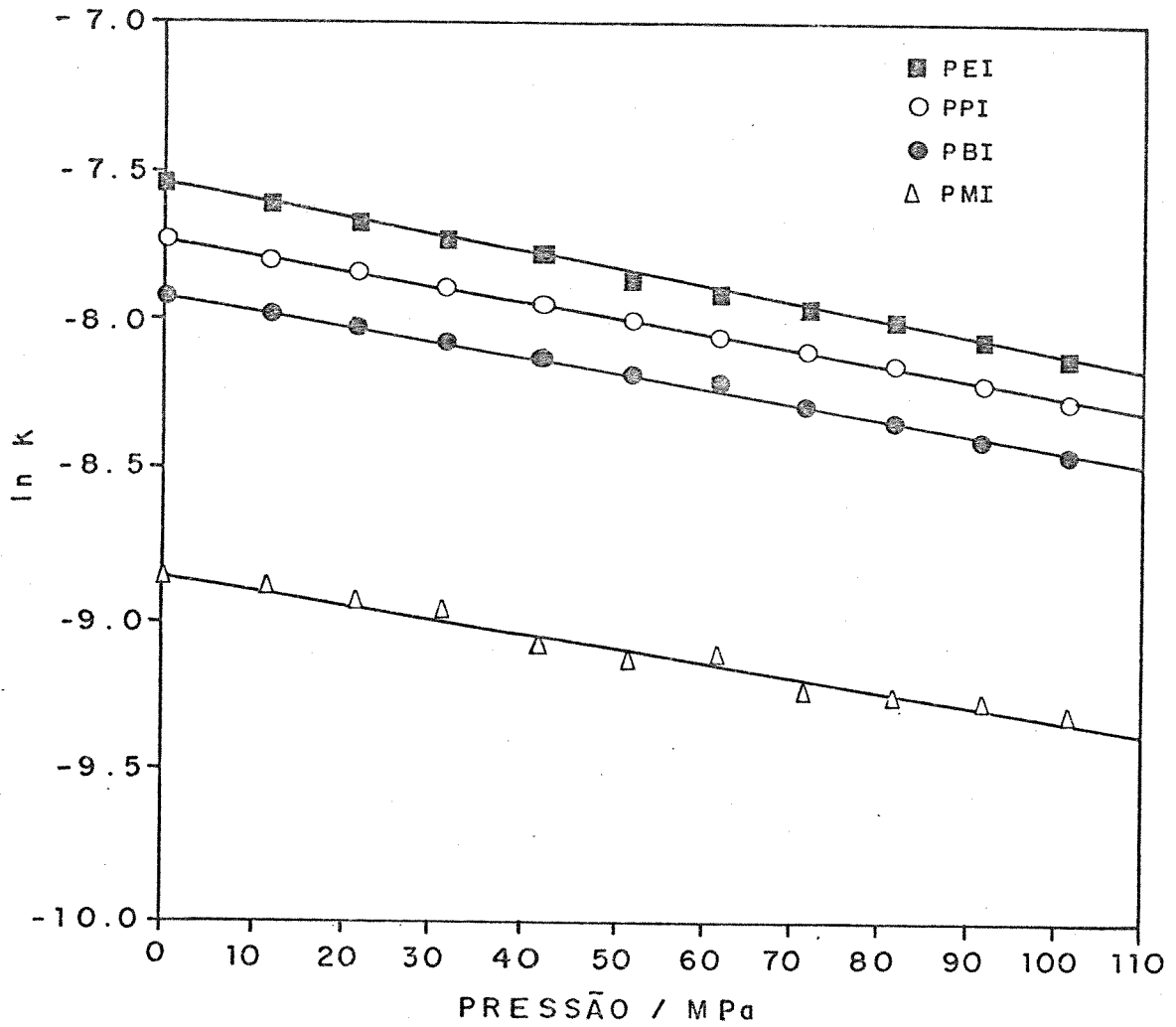


FIG. 6.11 - Gráfico ln k vs Pressão, para todos os compostos estudados.

## 7. CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

Apesar da cinética de dissociação ácida dos complexos de ferro(II), com ligantes diimínicos, ter sido amplamente estudada, ainda não se estabeleceu seguramente o seu mecanismo.

Mostrou-se, no capítulo 3, as várias tentativas feitas nesse sentido e destacamos aqui, as duas principais, ou seja: a proposição de GILLARD [46-49], que assume as dissociações ácida e básica como sendo devidas a um ataque nucleofílico no ligante e, a de BASOLO [2,9,24,25], que defende a idéia do ataque no íon metálico central.

Estudando os compostos  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e seus análogos, GILLARD admite que deva haver um equilíbrio entre a molécula do complexo, o hidrato covalente e a pseudo-base formada, em solução aquosa conforme já foi mostrado no capítulo 2.

Ao iniciarmos o nosso trabalho, estávamos partindo dos seguintes pressupostos:

i) Se o mecanismo de dissociação ácida, em meio aquoso, dos complexos Ferro(II) - alfa - diiminas, segue o mecanismo de BASOLO, devemos esperar, para os complexos estudados,  $\Delta V^H$  similares aos obtidos para  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ , uma vez que o processo deve ser regido, principalmente, pela variação de volume ocasionada pela transição de spin.

Pequenas diferenças entre os valores de  $\Delta V^H$ , devem ser facilmente explicadas por efeitos eletrônicos (basicidade do nitrogênio alifático) e estéricos.

ii) Se o mecanismo segue a proposição de GILLARD, deve-se esperar variações significativas nos volumes de ativação, para os

complexos estudados quando comparados com os de 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina com ferro II. Ademais, não seria possível relacionar  $\Delta V^\ddagger$  com a basicidade do nitrogênio alifático e, nem, com certos efeitos estéricos.

### TABELAS

TABELA 7.1 - Dados comparativos de volumes de ativação

COMPLEXO	TEMPERATURA (° C)	NUCLEÓFILO	$\Delta V^\ddagger$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	REF
PMI	43,00	água	11,5 $\pm$ 0,3	a
PEI	40,02	água	14,2 $\pm$ 0,3	a
PPI	35,00	água	13,0 $\pm$ 0,3	a
PBI	35,02	água	13,1 $\pm$ 0,3	a
Fe(phen 5-NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	35	água	17,9 $\pm$ 0,3	56, b
Fe(phen 4,7-Me <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	35	água	11,6 $\pm$ 0,9	56, b
Fe(phen) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	35	água	15,4 $\pm$ 0,4	56, b
	20,0	OH <sup>-</sup>	19,7 $\pm$ 0,3	52
	25,0	CN <sup>-</sup>	19,8 $\pm$ 1,0	52
Fe(bipy) <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	20	água	11,7 $\pm$ 0,7	52, c
	20,0	OH <sup>-</sup>	21,5 $\pm$ 0,4	52
	25,0	CN <sup>-</sup>	20,9 $\pm$ 1,6	52

(a) este trabalho (meio aquoso, força iônica,  $\mu = 2,00\text{M}$  [HCl + LiCl]) ; (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 1M ; (c) HCl / 1M

Como podemos ver pela tabela 7.1, acima, de modo geral, os volumes de ativação obtidos, neste trabalho, para a hidrólise ácida dos complexos estudados, são muito semelhantes aos análogos de 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina (vide tabela 7.1). Isto sugere, fortemente, que o que comanda a reação é o equilíbrio de spin. Aliás, segundo os cálculos de LAWRENCE [52], o  $\Delta V^{\ddagger}$  causado pela passagem spin baixo-spin alto, é da ordem de  $15 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , o que concorda com os resultados que vêm sendo obtidos.

Se a dissociação dos complexos estudados neste trabalho, fosse ocasionada pela ação do nucleófilo (água) sobre o ligante, esperar-se-ia uma alteração significativa, em relação aos de bipiridina e fenantrolina, no  $\Delta V^{\ddagger}$ , uma vez que o quelante usado é mais facilmente hidrolisável que estes, quando livre. Acreditamos que seriam obtidos valores menores de volume de ativação.

Analisando, por outro lado, os valores de  $\Delta V^{\ddagger}$  para PMI, PEI, PPI e PBI, entre si, verificamos que não existe, aparentemente, uma relação com a basicidade dos nitrogênios alifáticos do ligante. Esta observação tenderia a reforçar a proposição mecanística de GILLARD mas, um exame mais detalhado mostra outra situação. Na tabela 7.2, a seguir, podemos ver o pKa dos ácidos conjugados.

TABELA 7.2 - Valores de pKa de ácidos conjugados das aminas alifáticas correspondentes à metade do ligante [62].

R	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
pKa(±0,01) (a 20°C)	10,76**	10,79	10,74	10,77
k <sub>diss</sub> * (10 <sup>-4</sup> )s <sup>-1</sup>	1,42 (43,00°C)	5,26 (40,02°C)	4,37 (35,02°C)	3,60 (35,02°C)
ΔV <sup>#</sup> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	11,5	14,2	13,0	13,1

\* - à pressão ambiente ; \*\* - calculada a 20°C através da equação :  $pK_2 - pK_1 = \Delta H / 4,575 [T_2 - T_1 / T_1 \cdot T_2]$

Embora os valores de pKa sejam muito próximos, o que dificulata sobremaneira uma discussão segura, parece-nos interessante e, bastante indicativo, o raciocínio apresentado a seguir.

Entre o PMI e o PEI, há um aumento significativo do volume de ativação. Pode-se explicar isto, pelo aumento da basicidade do nitrogênio alifático, uma vez que, a transição de spin ficará dificultada, havendo necessidade de afastar mais o ligante (ou a metade dele) para que ela possa ocorrer. Conseqüentemente, haverá um aumento do ΔV<sup>#</sup>.

Para o PPI espera-se, pelo mesmo raciocínio, que o volume de ativação seja menor que o do PMI, o que não ocorre.

Para o PBI, espera-se uma situação intermediária entre PMI e PEI, o que, de fato, se observa.

Analisando com mais cuidado estes dois últimos complexos, porém, vemos que aí atuam fatores estéricos que são, no caso, limitantes.

Admitindo o mecanismo de BASOLO, verifica-se com modelos moleculares, que a parte alifática do ligante, pode exercer, através de um efeito que chamamos "efeito cauda de escorpião", uma proteção do nitrogênio que, deste modo, tem sua protonação dificultada. Um esquema é apresentado na figura 7.1.

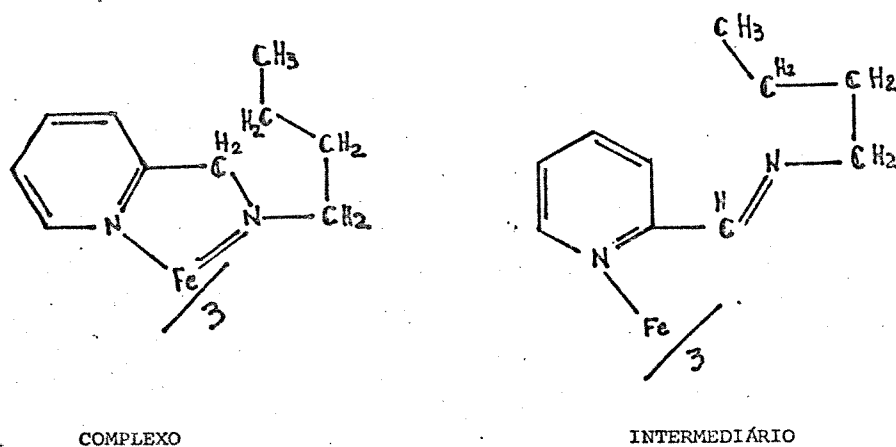


FIG. 7.1 - Esquema do efeito "cauda de escorpião"



Na figura 7.2 percebe-se melhor o efeito, por se tratar de um desenho em escala, da molécula do ligante, apresentada segundo a posição que ela adota no intermediário semi-ligado.

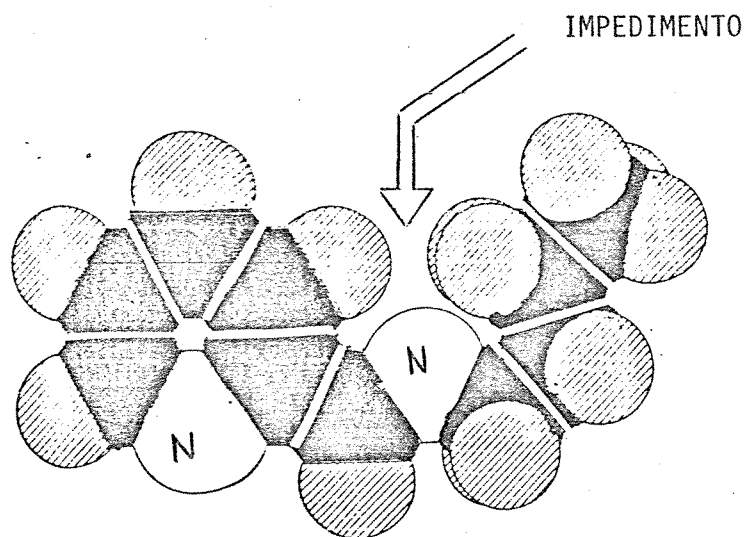


FIG. 7.2 - Desenho, em escala, de uma molécula do ligante, apresentada segundo a posição que ela adota no intermediário semi-ligado.

Vê-se claramente, neste esquema, que o efeito da proteção, que chamamos "cauda de escorpião", é semelhante nos complexos PPI e PBI, embora, para este último se espere que ele seja um pouco maior.

De fato, os valores de  $\Delta V^H$  obtidos para estes dois complexos, são, essencialmente iguais, dentro do erro experimental.

Para o PPI, embora a basicidade do nitrogênio alifático, justificasse um volume de ativação menor que o do PMI, o fato de haver o dificultamento da sua protonação, pela cadeia alifática, no intermediário semi-ligado, cria a necessidade de um maior inchamento do complexo para que o processo possa ocorrer.

O valor de  $\Delta V^\ddagger$  obtido para o PBI, embora esteja de acordo com o previsto pela basicidade do nitrogênio alifático, pode-se considerar, pelo raciocínio acima, que houve uma coincidência.

Se o raciocínio aqui apresentado estiver correto, deve-se supor que, o volume de ativação, para este tipo de reação, é essencialmente consequência do equilíbrio spin baixo - spin alto. Quanto mais básicos os nitrogênios ligantes, maior o  $\Delta V^\ddagger$ . Também, impedimentos estéricos que impeçam a protonação dos nitrogênios que saem, tendem a aumentar  $\Delta V^\ddagger$  (vide tabela 7.2).

Em função da importância da protonação do ligante, podemos imaginar que, na ausência de próton ou de outro eletrófilo eficiente, deve-se esperar um aumento significativo nos valores dos volumes de ativação, para este tipo de complexos. Efetivamente, em meio alcalino, na presença de  $\text{OH}^-$  e/ou  $\text{CN}^-$ , observamos um grande aumento de  $\Delta V^\ddagger$ , inclusive há uma inversão entre  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  em relação ao meio ácido, mostrando que o intermediário semi-ligado deve funcionar de modo oposto àquele do meio ácido, ou seja, deve dificultar relativamente, o processo. Em meio básico, como não há protonação do ligante, este deve se afastar mais, do íon de ferro para que, de fato, ocorra a dissociação.

Se o mecanismo de GILLARD fosse atuante, não deveríamos esperar diferença de  $\Delta V^H$  entre as dissociações em meio ácido e básico. Se alguma diferença houvesse, esta deveria ser uma diminuição das grandezas dos volumes de ativação quando em solução alcalina, uma vez que se tem a facilitação da formação dos intermediários, por ele sugeridos, devido à grande concentração de  $\text{OH}^-$  e/ou  $\text{CN}^-$ .

Como podemos observar, segundo o raciocínio acima desenvolvido, em função dos resultados obtidos e de outros coletados em literatura, a idéia do mecanismo proposto do BASOLO e colaboradores [2,9,25] para a dissociação de complexos de Fe(II) - $\alpha$ -diimínicos, é reforçado, em prejuízo da de GILLARD.

B. BIBLIOGRAFIA

- 1 - Inorganic Reactions Mechanisms - Chem. Soc. Spe Res., vols 1-6
- 2 - Basolo, F. e Pearson, R.G. - Mechanism of Inorganic Reactions, 2nd ed., John Wiley, N.Y., 1967.
- 3 - Shakhashiri, B.Z. e Gordon, G. - J. Am. Chem. Soc., 91, (1969) 1103
- 4 - Burgess, J. - J. Chem. Soc. (A), (1969), 1899
- 5 - Baxendale, J.H. e George, P., - Trans. Faraday Soc., 46, (1950), 736
- 6 - Krumholz, P. - Nature, 163, (1949), 724
- 7 - Lawrance, G.A. Stranks, D.R. e Sullivan, T.R. - Aust. J. Chem., 34, (1981), 1763
- 8 - Lawrance, G.A. e Stranks, D.R. - Acc. Chem. Res., 11, (1979), 403
- 9 - Basolo, F.; Hayes, J.C. e Neumann, H.M. - J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), 5102
- 10 - Ingold, C.K. - Structure and Mechanism in Organic Chemistry Cornell University Press, 2nd ed., Ithaca, (1969), p. 423
- 11 - Langford, C.H. e Gray, H.B. - Ligand Substitution Process, W. A. Benjamin, 2nd ed., Massachussets, (1974), p. 7
- 12 - Bailar, J.C. e Busch, D.H. - J. Am. Chem. Soc., 78, (1956), 1137
- 13 - Sone, K. - Bull. Chem. Soc. Jpn., 25, (1952), 1
- 14 - Krumholz, P. - J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), 2163
- 15 - Nelson, S.M. e Rodgers, J. - J. Chem. Soc. (A), (1968), 272
- 16 - Krumholz, P. - Structure and Bonding, 9, (1971), 139
- 17 - Williams, R.J.P. - J. Chem. Soc., (1955), 137
- 18 - Lee, T.S.; Kolthoff, I.M. e Leussing, D.L. - J. Am. Chem. Soc., 70, (1948), 2348, 3596
- 19 - Krumholz, P. - Anais Acad. Brasil Ciênc., 22, (1950), 263

- 20 - Baxendale, J.H. e George, P. - Nature, 162, (1948), 777
- 21 - Tubino, M. e Vichi, E. J. S. - J. Chem. Soc. Dalton , (1981), 1064
- 22 - Tubino, M. e Vichi, E. J. S. - Inorg. Chim. Acta, 131, (1987), 175
- 23 - Tubino, M., Vichi, E. J. S. e Lauff, I. K. - Chemica Scripta, 29, 201, (1989)
- 24 - Basolo, F., Seiden, L. e Neumann, H. M. - J. Am. Chem. Soc. , 81, (1959), 3809
- 25 - Basolo, F. Hayes, J. C. e Neumann, H. M. - J. Am. Chem. Soc. , 71, (1954), 3807
- 26 - Dickens, J. E.; Basolo, F. e Neumann, H. M. J. - J. Am. Chem. Soc. , 79, (1957), 1286
- 27 - Ruben, S.; Kamen, M. D.; Allen, M. B. e Nahinsky, P. - J. Am. Chem. Soc. , 64, (1942), 2297
- 28 - Krishnamurty, K. V. e Harris, G. M. - J. Phys. Chem. , 64, (1960), 346
- 29 - Margerun, D. W. - J. Phys. Chem. , 63, (1959), 336
- 30 - Edwards, J. O. - " Inorganic Reaction Mechanism ", W. A. Benjamin, INC., N. York (1965).
- 31 - Burgess, J. - J. Chem. Soc. (A), (1968) 1085
- 32 - Ibid, (1970), 2351
- 33 - Burgess, J. - J. Chem. Soc. Dalton, (1973), 1335
- 34 - Krumholz, P. - J. Phys. Chem. , 60, (1956), 87
- 35 - Vichi, E. J. S. - " Tese de Doutorado ", Inst. Quím., Univ. S. Paulo
- 36 - Vichi, E. J. S. e Krumholz, P. - J. Chem. Soc. Dalton, (1975)
- 37 - Pearson, R. G. e Moore, J. W. - Inorg. Chem. , 5, (1966), 1523
- 38 - Ibid, (1966), 5, 1528
- 39 - Jensen, A.; Basolo, F. e Neumann, H. M. J. - J. Am. Chem. Soc. , 80, (1958), 2354

- 40 - Burgess, J. e Prince, H.R. - J. Chem. Soc., (1967), 431
- 41 - Murmann, R.K. e Healy, E.A. - J. Am. Chem. Soc., 83, (1961), 2092
- 42 - Krumholz, P. - J. Am. Chem. Soc., 71, (1949), 3654
- 43 - Schilt, A.A. - J. Am. Chem. Soc., (1963), 85, 904
- 44 - Tubino, M. - "Tese de Mestrado", Univ. Est. Campinas, (1975)
- 45 - Tubino, M. e Vichi, E.J.S. - Inorg. Chim. Acta, 28, (1978), 29
- 46 - Gillard, R.D., Kane-Maguire, L.A.P. e Williams, P.A. - Transition Metal Chem., 2, (1977), 47
- 47 - Gillard, R.D. - Inorg. Chim. Acta, 11, (1974), L21-L22
- 48 - Gillard, R.D. - Coord. Chem. Rev., 16, (1975), 67-94
- 49 - Gillard, R.D., Knight, D.W. e Williams, P.A. - Trans. Metal Chem., 5, (1980), 321
- 50 - Albert, A. - Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, (1967), 919
- 51 - Albert, A. in Pfleiderer and Taylor, F.C. (Eds), Pteridine Chemistry, Pergamon, Oxford, 1964, p. 143
- 52 - Lawrance, G.A., Stranks, D.R. e Suvachittanont, S. - Inorg. Chem., 18, (1979), 82
- 53 - Kelm, H. (ed), "High Pressure Chemistry", Reidel, Dordrecht (1978)
- 54 - Isaacs, N. - "Liquid Phase High Pressure Chemistry and Bio-Chemistry", John Wiley & Sons, 1981.
- 55 - Lawrance, G.A. e Stranks, D.R. - Pure Appl. Chem., 38, (1975), 303
- 56 - Lucie, J.-M.; Stranks, D.R. e Burgess, J. - J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1975), 245
- 57 - Palmer, D.A. e Kelm, H. - Coord. Chem. Rev., 36, (1981), 89
- 58 - Blandamer, M.J. e Burgess, J. - Pure Appl. Chem., 55, (1983), 55
- 59 - van Eldik, R. - Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25, (1986), 673

- 60 - van Eldik, R. e Twigg, M. (Ed) - "Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions", 3, (1985), 399 ; 4, (1986), 433 ; 5, (1988), 377
- 61 - Baccan, N., Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, J.S. - "Química Analítica Quantitativa Elementar" - Ed. Edgard Blucher Ltda. e UNICAMP - (1979) - p.180 e 189
- 62 - Stability Constants Supplement n.1 - Special Publication n.25- Martel, A.E. (1970)
- 63 - Blandamer, M.J., Burgess, J., Chambers, J.G., Haines, R.J. e Marshall, H.E. - J.Chem.Soc. Dalton Trans. (1977), 165
- 64 - Aud, A.M. - Tese de mestrado - Inst. Química - UNICAMP, 1981
- 65 - Bertolino, J.R. - Tese de mestrado - Inst. Química - UNICAMP, 1980
- 66 - Lauff, I.K. - Tese de mestrado - Inst. Química - UNICAMP - 1981

A N E X O 1



TABELA PARA LEITURAS DE TEMPERATURA ATRAVÉS DA RESISTÊNCIA Pt-100

°C	Ohm	Dif	°C	Ohm	Dif
25	109,73	0,39	46	117,86	0,39
26	110,12	0,39	47	118,24	0,38
27	110,51	0,39	48	118,63	0,39
28	110,89	0,38	49	119,01	0,38
29	111,28	0,39	50	119,40	0,39
30	111,67	0,39	51	119,78	0,38
31	112,06	0,39	52	120,17	0,39
32	112,44	0,38	53	120,65	0,38
33	112,83	0,39	54	120,91	0,39
34	113,22	0,39	55	121,32	0,38
35	113,61	0,39	56	121,70	0,38
36	113,99	0,38	57	122,09	0,39
37	114,38	0,39	58	122,47	0,38
38	114,77	0,39	59	122,86	0,39
39	115,15	0,38	60	123,24	0,38
40	115,54	0,39	61	123,62	0,38
41	115,93	0,39	62	124,01	0,39
42	116,31	0,38	63	124,39	0,38
43	116,70	0,39	64	124,77	0,38
44	117,08	0,38	65	125,16	0,39
45	117,47	0,39			

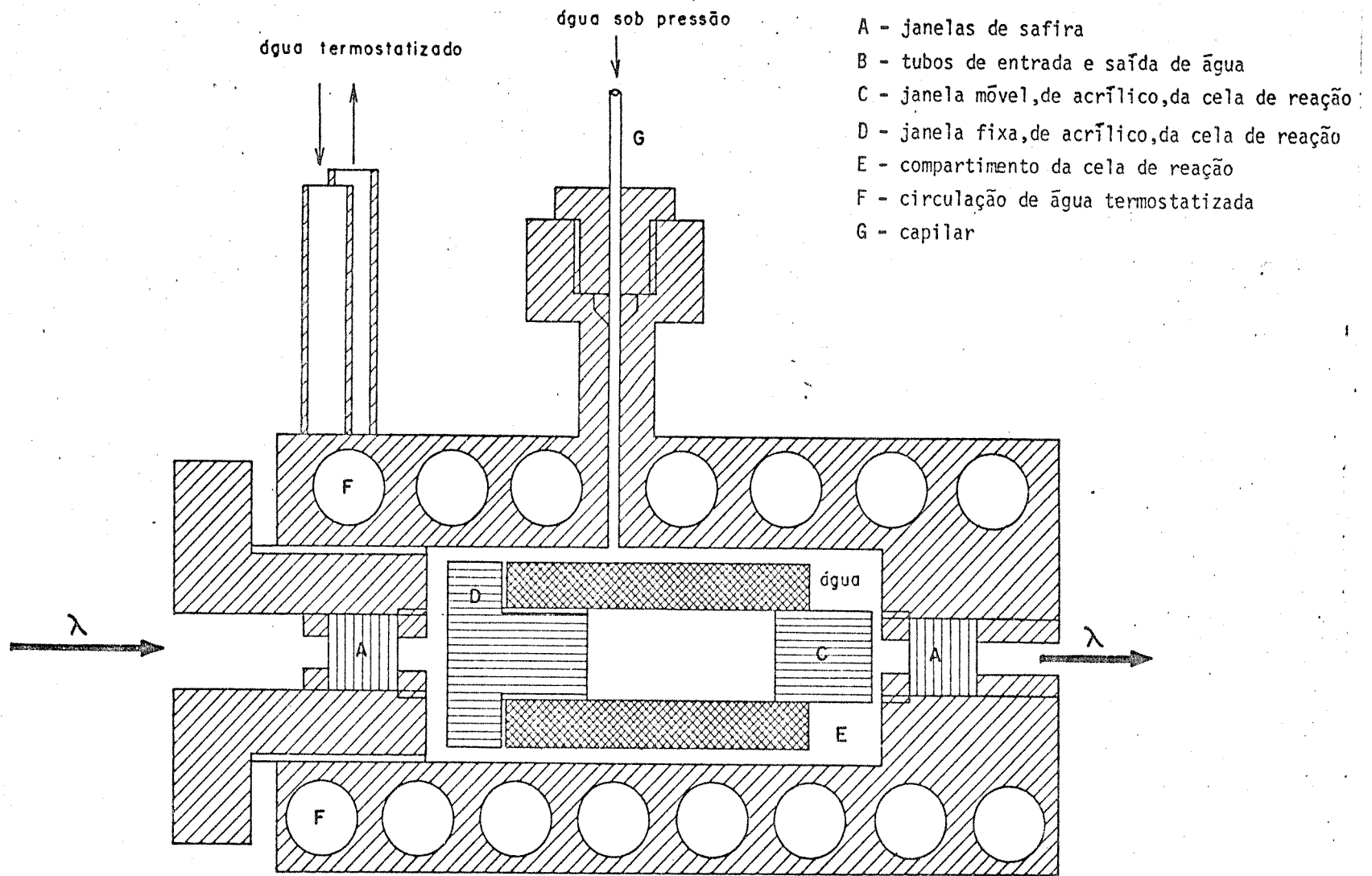


FIG. 1 - Desenho esquemático, fora de escala das celas de pressão e de reação.