

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por NÁDIA REGINA QUILICI e aprovado pela comissão julgadora.

data: __/__/__ Ass. do Presidente da Banca: Edward R. Dockal

Universidade Estadual de Campinas

UNICAMP

Instituto de Química

Orientador de Programa - Prof.Dr. Eduardo J.S. Vichi

Orientador de Tese - Prof.Dr. Edward R. Dockal geolco

ESTUDOS CINÉTICOS DA REAÇÃO DOS DERIVA-
DOS BENZILA DA COBALOXIMA COM $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Orientada - Nádia Regina Quilici ≈ 41

TESE DE DOUTORAMENTO

(1ª Parte)

1992

AGRADECIMENTOS

Ao Sr. Prof.Dr. Edward R. Dockal, orientador de tese, pela oportunidade de realizar este trabalho, bem como pela confiança, amizade, colaboração e estímulo, que tornaram possível a conclusão do mesmo.

Ao Sr. Prof.Dr. Eduardo J.S. Vichi, orientador de programa, pelas sugestões, leitura do manuscrito, discussão e apoio, que muito contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Aos Srs.: Prof.Dr. Matthieu Tubino, Prof.Dr. Edison Stein e Prof.Dr. Gilson H.M. Dias, membros da Banca do Exame de Qualificação, pelas críticas e sugestões.

Aos Srs.: Prof.Dr. Orlando Fatibello-Filho, Prof.Dr. Milton D. Capelato por me colocarem à disposição o laboratório de Química Analítica e, em especial, à Valéria Michelazzo, pela colaboração no procedimento experimental.

Aos Srs.: Prof.Dr. Antonio A. Mozetto, da UFSCar, e Prof. Olaf Malm, da UFRJ, pela bibliografia cedida.

Aos professores do Instituto de Química, da UNICAMP, e do Departamento de Química, da UFSCar, que contribuíram para minha formação acadêmica.

Aos funcionários do Instituto de Química, da UNICAMP, e do Departamento de Química, da UFSCar, pela atenção e atendimento dispensados.

À Prof^a Maria de Lourdes Zanardi, pela correção do manuscrito.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de estudo concedidas.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE GERAL

Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas.....	xix
Glossário de símbolos e abreviaturas	xxiii
Sumário.....	xxvi
Summary.....	xxviii
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	1
1.1 - Química Bioinorgânica Ambiental.....	1
1.2 - Elementos essenciais.....	3
1.3 - Aspectos toxicológicos e o problema ambiental.....	8
Metais-traço e o meio ambiente.....	8
Mecanismos de toxicidade.....	11
1.4 - O sistema em estudo.....	12
1.5 - Bibliografia.....	13
CAPÍTULO 2 - O mercúrio e suas relações com o homem e a natureza.	15
2.1 - Histórico.....	15
2.2 - O problema brasileiro.....	17
2.3 - Fontes de intoxicação.....	19
2.4 - Biometilação do mercúrio.....	20
2.5 - A toxicologia do mercúrio.....	25
A interação do mercúrio a nível biológico.....	25
A interação do mercúrio a nível molecular.....	26
Sintomas do envenenamento por metilmercúrio.....	26
Tratamento.....	27
2.6 - Bibliografia.....	29
CAPÍTULO 3 - Bioquímica Inorgânica e Cobalto.....	30
3.1 - O cobalto e a vitamina B ₁₂	30
3.2 - Estrutura molecular e nomenclatura.....	31
3.3 - Funções bioquímicas da B ₁₂	34
Enzimas que utilizam coenzima B ₁₂	34

A vitamina B ₁₂ e o metabolismo de um carbono.....	36
3.4 - Química Inorgânica da vitamina B ₁₂ e compostos-modelo.	36
Introdução.....	36
Estrutura molecular de cobaloximas.....	41
Estados de oxidação da vitamina B ₁₂	41
Estabilidade da ligação cobalto-carbono.....	43
Métodos gerais de síntese de organocobaloximas.....	46
Espectro eletrônico.....	50
Reações de clivagem da ligação Co-C de compostos organo cobalto. Objetivos.....	52
3.5 - Bibliografia.....	57
CAPÍTULO 4 - Procedimento Experimental.....	59
4.1 - Considerações gerais.....	59
4.2 - Reagentes e soluções.....	59
4.3 - Estudo cinético.....	63
Variação na concentração do composto organocobalto.....	64
Variação na concentração de perclorato de mercúrio II..	64
Variação na concentração de ácido perclórico.....	64
Variação na força iônica.....	65
4.4 - Espectros eletrônicos.....	65
4.5 - Bibliografia.....	67
CAPÍTULO 5 - Tratamento de dados.....	68
5.1 - Introdução.....	68
5.2 - Gravação dos dados.....	70
5.3 - Cálculo das constantes de velocidade.....	70
5.4 - Cálculo de outros parâmetros.....	81
5.5 - Cálculo da melhor reta.....	90
5.6 - Porcentagem das espécies.....	97
5.7 - Bibliografia.....	99
CAPÍTULO 6 - Resultados e Discussão.....	100
6.1 - Introdução.....	100

6.2 - Espectros Eletrônicos.....	100
6.3 - Condição de pseudo-primeira ordem.....	109
6.4 - Variação da concentração da cobaloxima.....	112
6.5 - Variação da concentração do perclorato de mercúrio II..	119
6.6 - Variação da concentração de ácido perclórico.....	142
6.7 - Em busca da espécie intermediária.....	203
6.8 - Variação da força iônica.....	214
6.9 - Bibliografia.....	280
 CAPÍTULO 7 - Conclusão.....	 283
7.1 - Trabalhos propostos.....	289
7.2 - Bibliografia.....	290
 APÊNDICE 1 - Tratamento de dados.....	 291
1.1-Listagem do programa DATA.....	291
1.2-Listagem do programa CONCEC.....	292
1.3-Um exemplo da aplicação do programa CONCEC.....	295
1.4-Listagem do programa CINÉTICA 2.....	297
1.5-Listagem de dados de absorvância e tempo, para ilustrar o modo pelo qual eles são obtidos do espectrofotômetro....	304
1.6-Programa CONCEC, aplicado ao conjunto de dados referentes a A_{t1} , listados no Apêndice 1.5.....	306
1.7-Programa CINÉTICA 2, aplicado ao conjunto de dados refe - rentes a A_{t1} , listados no Apêndice 1.5.....	309
1.8-Listagem do programa ABC%.....	311
1.9-Um exemplo da aplicação do programa ABC%.....	312
APÊNDICE 2 - Espectros eletrônicos.....	315
APÊNDICE 3 - Variação da concentração do perclorato de mercúrio II	323
APÊNDICE 4 - Variação da concentração de ácido perclórico.....	333
APÊNDICE 5 - Variação da força iônica.....	343

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 -	Troca de compostos inorgânicos entre a biosfera, hidrosfera, atmosfera e litosfera.....	1
Figura 1.2 -	O movimento dos elementos tóxicos através do geociclo e sua disponibilidade para microrganismos e outros animais e plantas.....	10
FIGURA 2.1 -	O ciclo biológico para o mercúrio.....	24
FIGURA 3.1 -	Estrutura da vitamina B ₁₂	31
FIGURA 3.2 -	A estrutura da coenzima B ₁₂	35
FIGURA 3.3 -	Estrutura da cobaloxima.....	37
FIGURA 3.4 -	Estabilidade relativa da ligação (Co-C).....	46
FIGURA 3.5 -	O espectro de absorção de (a) —, vitamina B ₁₂ em água; (b) ----, B _{12r} ; (c), B _{12s}	50
FIGURA 5.1 -	Gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo para a reação de benzilação de Hg(II), $\lambda = 470\text{nm}$, temp.=25,0°C, $[\text{Hg}^{2+}]_T = 0,99 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{H}^+] = 0,60\text{M}$, $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $\mu = 1,11\text{M}$. A_t =absorvância experimental; A_f =absorvância para $t=\infty$, estimado dos valores experimentais..	69
FIGURA 5.2 -	Gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo para a reação de benzilação de Hg(II), $\lambda = 470\text{nm}$, temp.=25,0°C, $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{H}^+] = 0,62\text{M}$, $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $\mu = 1,11\text{M}$. A_t =absorvância experimental; A_f =absorvância para $t=\infty$, calculada pelo programa.....	73
FIGURA 5.3 -	Gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo e $\ln(A'_t - A'_f)$ versus tempo, para a reação de benzilação de Hg(II), $\lambda = 470\text{nm}$, temp.=25,0°C, $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}^+] = 0,62\text{M}$, $\mu = 1,11\text{M}$. A_t = absorvância experimental; A_f =absorvância para $t=\infty$, calculada pelo programa; A'_t =diferença calculada entre as absorvâncias experimental e calculada, para a faixa de tempo em questão; A'_f =absorvância para $t=\infty$, calculada pelo programa e = zero.....	75

FIGURA 6.1 -	Espectro eletrônico do complexo p-MeO ϕ CH ₂ Co(DMG) ₂ Py, sendo [H ⁺]=1,00M; temp.=20,0°C, μ =1,00M. Curva 1-[Cob] _T =7,52x10 ⁻⁴ M. Curva 2- [Cob] _T =7,52x10 ⁻⁵ M.....	101
FIGURA 6.2 -	Espectro eletrônico do complexo ϕ CH ₂ Co(DMG) ₂ Py, sen do [H ⁺]=1,00M; temp.=20,0°C e μ =1,00M. Curva 1- [Cob] _T =7,40x10 ⁻⁴ M. Curva 2- [Cob] _T =7,40x10 ⁻⁵ M....	102
FIGURA 6.3 -	Espectro eletrônico do complexo p-F ϕ CH ₂ Co(DMG) ₂ Py, sendo [H ⁺]=1,00M; temp.=20,0°C e μ =1,00M. Curva 1- [Cob] _T =7,46x10 ⁻⁴ M. Curva 2- [Cob] _T =7,46x10 ⁻⁵ M...	103
FIGURA 6.4 -	Gráfico de k _{1obsd} versus [Cob] _T , referente às cin- co cobaloximas estudadas.....	115
FIGURA 6.5 -	Gráfico de k _{2obsd} versus [Cob] _T , referente às cin- co cobaloximas estudadas.....	116
FIGURA 6.6 -	Gráfico de k _{obsd} versus [Hg ²⁺] _T , com Y=MeO, para as duas etapas da reação, sendo: [H ⁺]= 0,10M , [Cob] _T ≈5,00x10 ⁻⁴ M; μ =1,06-1,11M; temp.=25,0°C e λ =470nm.....	123
FIGURA 6.7 -	Gráfico de k _{obsd} versus [Hg ²⁺] _T , com Y=Et, para as duas etapas da reação, sendo: [H ⁺]=0,12M ; [Cob] _T ≈5,00x10 ⁻⁴ M; μ =1,06-1,11M; temp.=25,0°C e λ =470nm.....	124
FIGURA 6.8 -	Gráfico de k _{obsd} versus [Hg ²⁺] _T , com Y=H, para as duas etapas da reação, sendo: [H ⁺]=0,12M ; [Cob] _T ≈5,00x10 ⁻⁴ M; μ =1,06-1,11M; temp.=25,0°C e λ =460nm.....	125
FIGURA 6.9 -	Gráfico de k _{obsd} versus [Hg ²⁺] _T , com Y=F, para as duas etapas da reação, sendo: [H ⁺]= 0,12M ; [Cob] _T ≈5,00x10 ⁻⁴ M; μ =1,06-1,11M; temp.=25,0°C e λ =470nm.....	126
FIGURA 6.10 -	Gráfico de k _{obsd} versus [Hg ²⁺] _T , com Y=COOH, para as duas etapas da reação, sendo: [H ⁺]=0,12M ; [Cob] _T ≈5,00x10 ⁻⁴ M; μ =1,06-1,11M; temp.=25,0°C e λ =467nm.....	127

- FIGURA 6.11 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{NO}_2$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$ 128
- FIGURA 6.12 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{MeO}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$ 131
- FIGURA 6.13 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{Et}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$ 132
- FIGURA 6.14 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{H}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460\text{nm}$ 133
- FIGURA 6.15 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{F}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$ 134
- FIGURA 6.16 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{COOH}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 467\text{nm}$ 135
- FIGURA 6.17 - Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{NO}_2$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$ 136
- FIGURA 6.18 - Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{MeO}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T \approx 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 0,99-1,00 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$ 148
- FIGURA 6.19 - Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{MeO}$, para a segunda etapa da reação, sendo:

- [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 0,99-1,00 × 10⁻² M; μ = 1,06-1,11 M; temp. = 25,0°C e λ = 470 nm..... 149
- FIGURA 6.20 - Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=Et, para a primeira etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 1,66-1,67 × 10⁻² M; μ = 1,06-1,11 M; temp. = 25,0°C e λ = 470 nm..... 150
- FIGURA 6.21 - Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=Et, para a segunda etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 1,66-1,67 × 10⁻² M; μ = 1,06-1,11 M; temp. = 25,0°C e λ = 470 nm..... 151
- FIGURA 6.22 - Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=H, para a primeira etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 2,00 × 10⁻² M; μ = 1,06-1,11 M; temp. = 25,0°C e λ = 460 nm..... 152
- FIGURA 6.23 - Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=H, para a segunda etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 2,00 × 10⁻² M; μ = 1,06-1,11 M; temp. = 25,0°C e λ = 460 nm..... 153
- FIGURA 6.24 - Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=F, para a primeira etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 1,00 × 10⁻² M para [H⁺] = 1,00 M e [Hg²⁺]_T = 1,66-1,67 × 10⁻² M para as demais concentrações de ácido; μ = 1,06-1,11 M ; temp. = 25,0°C e λ = 470 nm..... 154
- FIGURA 6.25 - Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=F, para a segunda etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 1,00 × 10⁻² M para [H⁺] = 1,00 M e [Hg²⁺]_T = 1,66-1,67 × 10⁻² M para as demais concentrações de ácido; μ = 1,06-1,11 M ; temp. = 25,0°C e λ = 470 nm..... 155
- FIGURA 6.26 - Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus [H⁺], com Y=COOH, para a primeira etapa da reação, sendo: [Cob]_T ≈ 5,00 × 10⁻⁴ M; [Hg²⁺]_T = 3,66-3,67 × 10⁻² M; μ = 1,06-1,11 M; temp. = 25,0°C e λ = 467 nm..... 156

FIGURA 6.27 - Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{COOH}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=3,66-3,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=467\text{nm}$	157
FIGURA 6.28 - Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{NO}_2$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=3,66-3,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=463\text{nm}$	158
FIGURA 6.29 - Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{NO}_2$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=3,66-3,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=463\text{nm}$	159
FIGURA 6.30 - Concentrações fracionais das diferentes espécies contendo Hg(II) , em função do pH, tendo água como solvente.....	162
FIGURA 6.31 - Protonação da cobaloxima.....	165
FIGURA 6.32 - Gráfico de Hammett σ_x , para a primeira etapa da reação entre benzilcobaloximas para-substituídas e o íon HgClO_4^+ , em meio aquoso, à 25,0°C, sendo que $[\text{H}^+]=0$, $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=\text{constante}$ para determinado complexo e $\mu=1,06-1,11\text{M}$	200
FIGURA 6.33 - Gráfico de Hammett σ_x , para a segunda etapa da reação entre benzilcobaloximas para-substituídas e o íon HgClO_4^+ , em meio aquoso, à 25,0°C, sendo que $[\text{H}^+]=0$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=\text{constante}$ para determinado complexo e $\mu=1,06-1,11\text{M}$	201
FIGURA 6.34 - Gráfico da % das espécies versus tempo, em minuto, para o complexo onde $\text{Y}=\text{Et}$; sendo: $[\text{H}^+]=1,02\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=470\text{nm}$	204
FIGURA 6.35 - Gráfico da % das espécies versus tempo, em minuto, para o complexo onde $\text{Y}=\text{Et}$, sendo: $[\text{H}^+]=0,52\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=470\text{nm}$	205

- FIGURA 6.36 - Gráfico da % das espécies versus tempo, em minuto, para o complexo onde $Y=Et$, sendo: $[H^+] = 0,12M$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2}M$; $\mu = 1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda = 470nm$ 206
- FIGURA 6.37 - Espectros eletrônicos da "reação em andamento", correspondentes ao complexo onde $Y=MeO$, sendo $[Cob]_T = 5,01 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T = 1,48 \times 10^{-3}M$; $[H^+] = 1,00M$; $\mu = 1,11M$; temp.=25,0°C..... 208
- FIGURA 6.38 - Espectros eletrônicos da "reação em andamento", correspondentes ao complexo onde $Y=F$, sendo $[Cob]_T = 3,73 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T = 2,24 \times 10^{-3}M$; $[H^+] = 1,00M$; $\mu = 1,16M$; temp.=25,0°C..... 209
- FIGURA 6.39 - Espectros eletrônicos da "reação em andamento", correspondentes ao complexo onde $Y=CN$, sendo $[Cob]_T = 3,63 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T = 2,24 \times 10^{-3}M$; $[H^+] = 1,00M$; $\mu = 1,16M$; temp.=25,0°C..... 210
- FIGURA 6.40 - Gráfico de $\log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de $Hg(II)$, sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4}M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2}M$; $[H^+] = 0,10M$; temp.=25,0°C; $\lambda = 470nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante,..... 233
- FIGURA 6.41 - Gráfico de $\log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de $Hg(II)$, sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4}M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2}M$; $[H^+] = 0,10M$; temp.=25,0°C; $\lambda = 470nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante..... 234
- FIGURA 6.42 - Gráfico de $\log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de $Hg(II)$, sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4}M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2}M$; $[H^+] = 0,10M$; temp.=25,0°C; $\lambda = 470nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante..... 235

- FIGURA 6.43 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 236
- FIGURA 6.44 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 237
- FIGURA 6.45 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 238
- FIGURA 6.46 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 239
- FIGURA 6.47 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 240

- FIGURA 6.48 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 257
- FIGURA 6.49 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 258
- FIGURA 6.50 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 259
- FIGURA 6.51 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 260
- FIGURA 6.52 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 261
- FIGURA 6.53 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sen-

do $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo -se Hg^{2+} como espécie predominante..... 262

FIGURA 6.54 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 263

FIGURA 6.55 - Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 264

FIGURA 6.56 - Gráfico de $\log(k/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $[\text{ClO}_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo HgClO_4^+ como espécie predominante. $\log(k/[\text{Hg}^{2+}]_T) = \log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ 272

FIGURA 6.57 - Gráfico de $\log(k/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $[\text{ClO}_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$; $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se NaClO_4 como eletrólito e supondo HgClO_4^+ como espécie predominante. $\log(k/[\text{Hg}^{2+}]_T) = \log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ 273

- FIGURA 6.58 - Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Mg(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T) \dots \dots \dots 274$
- FIGURA 6.59 - Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T) \dots \dots \dots 275$
- FIGURA 6.60 - Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ba(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T) \dots \dots \dots 276$
- FIGURA 7.1 - Mecanismo proposto para a reação em estudo. $\dots \dots \dots 283$
- FIGURA 2.1A- Espectro eletrônico do complexo $p-Me\phi CH_2 Co(DMG)_2 Py$, sendo $[H^+] = 1,00 M$; temp. = 20,0°C e $\mu = 1,00 M$. Curva 1- $[Cob]_T = 7,35 \times 10^{-4} M$. Curva 2- $[Cob]_T = 7,35 \times 10^{-5} M \dots \dots 315$
- FIGURA 2.2A- Espectro eletrônico do complexo $p-Et\phi CH_2 Co(DMG)_2 Py$, sendo $[H^+] = 1,00 M$; temp. = 20,0°C e $\mu = 1,00 M$. Curva 1- $[Cob]_T = 7,30 \times 10^{-4} M$. Curva 2- $[Cob]_T = 7,30 \times 10^{-5} M \dots \dots 316$
- FIGURA 2.3A- Espectro eletrônico do complexo $p-i-Pr\phi CH_2 Co(DMG)_2 Py$, sendo $[H^+] = 1,00 M$; temp. = 20,0°C e $\mu = 1,00 M$. Curva 1- $[Cob]_T = 7,50 \times 10^{-4} M$. Curva 2- $[Cob]_T = 7,50 \times 10^{-5} M \dots \dots \dots 317$

- FIGURA 2.4A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-Cl}\phi\text{CH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$; temp.=20,0°C e $\mu=1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,37\times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,37\times 10^{-5}\text{M}$ 318
- FIGURA 2.5A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-Br}\phi\text{CH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$; temp.=20,0°C e $\mu=1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,36\times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,36\times 10^{-5}\text{M}$ 319
- FIGURA 2.6A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-COOH}\phi\text{CH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$; temp.=20,0°C e $\mu=1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,47\times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,47\times 10^{-5}\text{M}$ 320
- FIGURA 2.7A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-CN}\phi\text{CH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$; temp.=20,0°C e $\mu=1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,51\times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=7,51\times 10^{-5}\text{M}$ 321
- FIGURA 2.8A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-NO}_2\phi\text{CH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$; temp.=20,0°C; $\mu=1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=4,20\times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}}=4,20\times 10^{-5}\text{M}$ 322
- FIGURA 3.1A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{T}}$, com $\text{Y}=\text{Me}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_{\text{T}}=5,00\times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=470\text{nm}$ 323
- FIGURA 3.2A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{T}}$, com $\text{Y}=\text{i-Pr}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_{\text{T}}=5,00\times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=460\text{nm}$ 324
- FIGURA 3.3A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{T}}$, com $\text{Y}=\text{Cl}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_{\text{T}}=5,00\times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=463\text{nm}$ 325
- FIGURA 3.4A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{T}}$, com $\text{Y}=\text{Br}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_{\text{T}}=5,00\times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda=463\text{nm}$ 326

- FIGURA 3.5A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{CN}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=465\text{nm}$ 327
- FIGURA 3.6A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{Me}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=470\text{nm}$ 328
- FIGURA 3.7A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{i-Pr}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=460\text{nm}$ 329
- FIGURA 3.8A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{Cl}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=463\text{nm}$ 330
- FIGURA 3.9A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{Br}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=463\text{nm}$ 331
- FIGURA 3.10A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{CN}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=465\text{nm}$ 332
- FIGURA 4.1A- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{Me}$, para a primeira etapa da reação, sendo : $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,00 \times 10^{-2}\text{M}$ para $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$ e $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$ para as demais concentrações de ácido; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda=470\text{nm}$ 333
- FIGURA 4.2A- Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{Me}$, para a segunda etapa da reação, sendo : $[\text{Cob}]_T=5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,00 \times 10^{-2}\text{M}$ para $[\text{H}^+]=1,00\text{M}$ e $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$ para as de-

	mais concentrações de ácido; $\mu=1,06-1,11M$;	
	temp.=25,0°C e $\lambda =470nm$	334
FIGURA 4.3A-	Gráfico de $k_{1obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$,com Y=i-Pr, para a primeira etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =460nm$	335
FIGURA 4.4A-	Gráfico de $k_{2obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$,com Y=i-Pr , para a segunda etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =460nm$	336
FIGURA 4.5A-	Gráfico de $k_{1obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$,com Y=Cl, para a primeira etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=2,66-2,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =463nm$	337
FIGURA 4.6A-	Gráfico de $k_{2obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$,com Y=Cl, para a segunda etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=2,66-2,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =463nm$	338
FIGURA 4.7A-	Gráfico de $k_{1obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$, com Y=Br, para a primeira etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=2,66-2,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =463nm$	339
FIGURA 4.8A-	Gráfico de $k_{2obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$,com Y=Br, para a segunda etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=2,66-2,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =463nm$	340
FIGURA 4.9A-	Gráfico de $k_{1obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$,com Y=CN, para a primeira etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=3,66-3,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =465nm$	341
FIGURA 4.10A-	Gráfico de $k_{2obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$, com Y=CN, para a segunda etapa da reação, sendo :	
	$[Cob]_T=5,00 \times 10^{-4}M$; $[Hg^{2+}]_T=3,66-3,67 \times 10^{-2}M$; $\mu=1,06-1,11M$; temp.=25,0°C e $\lambda =465nm$	342

- FIGURA 5.1A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se NaClO_4 como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 343
- FIGURA 5.2A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se NaClO_4 como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 344
- FIGURA 5.3A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 345
- FIGURA 5.4A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 346
- FIGURA 5.5A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 347
- FIGURA 5.6A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$;

- $\lambda=470\text{nm}$, utilizando-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante..... 348
- FIGURA 5.7A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T=4,86-4,97 \times 10^{-4}\text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $[\text{H}^+]=0,10\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$; $\lambda=470\text{nm}$, utilizando-se NaClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 349
- FIGURA 5.8A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T=4,86-4,97 \times 10^{-4}\text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $[\text{H}^+]=0,10\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$; $\lambda=470\text{nm}$, utilizando-se NaClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 350
- FIGURA 5.9A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T=4,86-4,97 \times 10^{-4}\text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $[\text{H}^+]=0,10\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$; $\lambda=470\text{nm}$, utilizando-se $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 351
- FIGURA 5.10A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T=4,86-4,97 \times 10^{-4}\text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $[\text{H}^+]=0,10\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$; $\lambda=470\text{nm}$, utilizando-se $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 352
- FIGURA 5.11A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T=4,86-4,97 \times 10^{-4}\text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $[\text{H}^+]=0,10\text{M}$; $\text{temp.}=25,0^\circ\text{C}$; $\lambda=470\text{nm}$, utilizando-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 353
- FIGURA 5.12A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de

Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$;
 $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ \text{C}$;
 $\lambda = 470 \text{nm}$, utilizando-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e
supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante..... 354

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1 -	Classificação dos elementos essenciais.....	3
TABELA 1.2 -	Propriedades dos metais essenciais ultratraço.....	4
TABELA 1.3 -	Propriedades dos não-metais essenciais ultratraço.....	5
TABELA 1.4 -	Doenças associadas a alguns elementos químicos....	7
TABELA 2.1 -	Peso do corpo e os sintomas de envenenamento por metilmercúrio.....	27
TABELA 3.1 -	Nomenclatura de cobalaminas.....	32
TABELA 3.2 -	Nomenclatura e estrutura de cobalaminas.....	33
TABELA 3.3 -	Compostos-modelo inorgânico para B_{12}	38
TABELA 3.4 -	Sumário dos métodos de preparação de complexos organocobalto (III).....	48
TABELA 4.1 -	Valores usados na preparação das soluções de perclorato de mercúrio II.....	62
TABELA 5.1 -	Valores críticos do quociente de rejeição Q	81
TABELA 6.1 -	Comprimentos de onda observados para a transição Co-C TC, para uma variedade de organocobaloximas, em álcool-água.....	105
TABELA 6.2 -	Comprimentos de onda observados para a transição Co-C TC, para organocobaloximas com diferentes bases axiais.....	105
TABELA 6.3 -	Valores de λ_{max} estimados, relativos às organocobaloximas em estudo.....	108
TABELA 6.4 -	Excesso de mercúrio, verificado no estudo da variação da concentração da cobaloxima.....	113
TABELA 6.5 -	Estudo da variação da concentração inicial de cobaloxima.....	114
TABELA 6.6 -	Valores médios de $k_{1\text{obsd}}$ e $k_{2\text{obsd}}$, referente ao es-	

	tudo da variação da concentração inicial de cobalto xima.....	118
TABELA 6.7 -	Estudo da variação da concentração de perclorato de mercúrio II.....	120
TABELA 6.8 -	Valores de intersecção e inclinação das retas, obti- das nos gráficos, relacionados à primeira etapa da reação.....	137
TABELA 6.9 -	Valores de intersecção e inclinação das retas, obti- das nos gráficos, relacionadas à segunda etapa da reação.....	138
TABELA 6.10 -	Comparação entre as constantes de velocidade de se- gunda ordem, para as duas etapas da reação.....	141
TABELA 6.11 -	Estudo da variação da concentração de ácido percló- rico.....	143
TABELA 6.12 -	Valores de k_A , k_{AH} e K_{AH} para a segunda etapa da reação em estudo.....	172
TABELA 6.13 -	Valores de k_A e K_B , obtidos pelos dois métodos uti- lizados, para a segunda etapa da reação em estudo.	180
TABELA 6.14 -	Dados de K_B para a reação de $RCo(DMG)_2H_2O$ com Hg^{2+} em $25^\circ C$ e $\mu=1,0M$	181
TABELA 6.15 -	Comparação entre os valores atribuídos a k_A	183
TABELA 6.16 -	Comparação entre os valores de K_B	183
TABELA 6.17 -	Valores de k_A e k_{AH} , para o complexo onde $Y=MeO$, calculados por dois métodos diferentes, para a pri- meira etapa da reação.....	187
TABELA 6.18 -	Valores de k_A e k_{AH} , para complexos onde $Y= Me, Et,$ $i-Pr, F$ e $COOH$, para a primeira etapa da reação...	191
TABELA 6.19 -	Valores de k_A e k_{AH} , para complexos onde $Y=H, Cl$, Br, CN e NO_2 , para a primeira etapa da reação.....	195
TABELA 6.20 -	Valores de k_A obtidos, para a primeira etapa da reação, para todos os complexos.....	197
TABELA 6.21 -	Correlação entre as constantes obtidas para as duas etapas da reação e os valores da constante Hammett σ_x	199
TABELA 6.22 -	Valores do parâmetro ρ para as duas etapas da rea-	

	ção em estudo.....	202
TABELA 6.23 -	Valor do parâmetro B, relativo a cada eletrólito e a cada etapa da reação, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	222
TABELA 6.24 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito LiClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	223
TABELA 6.25 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito NaClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	225
TABELA 6.26 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	227
TABELA 6.27 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	229
TABELA 6.28 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	231
TABELA 6.29 -	Valores de $\log k_o$ e $Z_1 Z_2$, obtidos a partir do gráfico de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ	242
TABELA 6.30 -	Valores de $\log k_o$ e $Z_1 Z_2$, obtidos juntamente com o cálculo do parâmetro B, a partir de dados experimentais.....	243
TABELA 6.31 -	Valor do parâmetro B, relativo a cada eletrólito e a cada etapa da reação, supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.....	246
TABELA 6.32 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito LiClO_4 , supondo Hg^{2+} como espécie predominante.....	247
TABELA 6.33 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito NaClO_4 , supondo Hg^{2+} como espécie predominante.....	249
TABELA 6.34 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.....	

	de de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.....	251
TABELA 6.35 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.....	253
TABELA 6.36 -	Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.....	255
TABELA 6.37 -	Valores de $\log k_o$ e $Z_1 Z_2$, obtidos a partir do gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ	265
TABELA 6.38 -	Valores de $\log k_o$ e $Z_1 Z_2$, obtidos juntamente com o cálculo do parâmetro B, a partir de dados experimentais.....	266
TABELA 6.39 -	Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito LiClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.	267
TABELA 6.40 -	Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito NaClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.	268
TABELA 6.41 -	Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	269
TABELA 6.42 -	Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	270
TABELA 6.43 -	Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.....	270
TABELA 6.44 -	Valores de intersecção, inclinação e coeficiente de correlação, obtidos dos gráficos de $\log(k/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $[\text{ClO}_4^-]_T$, para os cinco eletrólitos estudados	278

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Os símbolos e abreviaturas serão apresentados, aqui, respeitando a sequência em que aparecem, sendo que, farão parte desta lista, somente os que não foram definidos durante o texto. Não serão definidos os símbolos matemáticos.

mg = miligrama.

Y = átomo ou grupo substituinte na posição para do anel fenil das benzilcobaloximas em estudo.

p-YØCH₂- = para-Y-C₆H₄-CH₂-.

(DMG)₂ = bis(dimetilglioximato)

Py = C₅H₅N, ou seja, piridina

i-Pr ou iPr = C₃H₇, ou seja, grupo substituinte isopropil

MeO- = CH₃O-, ou seja, metoxi

Me- = CH₃-, ou seja, metil

Et- = CH₃CH₂-, ou seja, etil

M = molar

pH = coLog da atividade analítica hidrogenionica

Ph = C₆H₅-, ou seja, fenil

kg = quilograma

µg = micrograma

°C = temperatura em grau Celsius

e = elétron

R = grupo orgânico (p.45)

R⁻ = carbânion (p.45)

R⁺ = carbônion (p.45)

Å = Angstroms, ou seja, 10⁻¹⁰ metros

kJ = quilojoules

R[•] = radical orgânico

nm = nanometro, ou seja, 10⁻⁹ metros

ε = absortividade molar ou coeficiente de extinção molar

≈ = aproximadamente igual a

S_{E2} = substituição eletrofílica bimolecular

S_{E1} = substituição eletrofílica unimolecular

p.a. = pureza analítica

g = grama

mL = mililitro

Δ = aquecimento

$\uparrow$ = composto gasoso

EDTA = etilenodiaminotetracetato

cm = centímetro

1:2 = 1 para 2

1:10 = 1 para 10

μ = força iônica, em molar ou molal

λ = comprimento de onda

temp. = temperatura

$[Hg^{2+}]_T$ = concentração total de íons Hg(II), em solução

$[H^+]$ = concentração de íons H^+ , em solução

$[Cob]_T$ = concentração total de cobaloxima, em solução

s = segundo

t = tempo

∞ = infinito

$[A]$ = concentração da espécie A (p.76)

$[B]$ = concentração da espécie B (p.76)

$[C]$ = concentração da espécie C (p.76)

k_{1obsd} = constante de velocidade observada de pseudo-primeira ordem para a primeira etapa da reação.

k_{2obsd} = constante de velocidade observada de pseudo-primeira ordem para a segunda etapa da reação.

n ou N = número de variáveis

s^{-1} = 1/s, onde s é igual a segundo. Unidade da constante de velocidade observada de pseudo-primeira ordem.

$[ClO_4^-]_T$ = concentração total de íons perclorato, em solução.

min^{-1} = 1/min, onde min é igual a minuto.

$\pi \rightarrow \pi^*$ = transição eletrônica do orbital molecular π ligante para o orbital molecular π^* antiligante.

TC = transferência de carga

λ_{max} = comprimento de onda máximo

$[(\text{DMG})_2 \cdot \text{H}]$ = ligante equatorial, bis(dimetilglioximato) protonado.

RMN = Ressonância Magnética Nuclear

$\text{pK}_a = -\log K_a$, onde K_a é a constante de dissociação iônica ou constante de ionização de ácidos.

Título - Estudos cinéticos da reação dos derivados benzila da cobaloxi
ma com $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Autor - Nádia Regina Quilici.

Orientador de Programa - Prof.Dr. Eduardo J.S. Vichi.

Orientador de Tese - Prof.Dr. Edward R. Dockal.

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP.

Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - S.P.

SUMÁRIO

No presente trabalho, investigou-se a cinética das reações dos derivados benzila da cobaloxima e $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, em HClO_4 aquoso.

As medidas cinéticas foram feitas em condições de pseudo-primeira ordem, onde o reagente $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ se encontrava sempre em excesso.

O estudo envolveu onze compostos, sendo que, à temperatura constante de $25,0^\circ\text{C}$, foram variadas, uma de cada vez, as concentrações da cobaloxima, do perclorato de mercúrio II e do ácido, mantendo-se a força iônica constante.

Fêz-se, também, um estudo, fixando-se a concentração dos vários parâmetros e variando-se a força iônica através dos percloratos de lítio, sódio, bário, cálcio e magnésio.

As constantes de velocidade foram medidas em um espectrofotômetro e analisaram-se os dados em um sistema de microcomputador.

A partir dos dados obtidos, concluiu-se que a reação se processa em duas etapas.

Variando-se a concentração da cobaloxima, confirmou-se que as condições utilizadas, neste estudo, são de pseudo-primeira ordem e que a ordem, relativa à cobaloxima, é um.

Variando-se a concentração de $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, verificou-se que a reação é de primeira ordem em $\text{Hg}(\text{II})$ e determinou-se, também, o valor das constantes de velocidade de segunda ordem, nas condições específicas em que o estudo foi feito.

Variando-se a concentração de ácido, encontrou-se que as duas espécies de cobaloxima, presentes na solução, protonada e não-pro

tonada, reagem diferentemente.

Para a primeira etapa, geralmente, a espécie protonada reage mais rápido, enquanto, para a segunda etapa, a espécie não- protonada reage preferencialmente.

Variando-se a força iônica, observou-se que a reação aumenta sua velocidade com o aumento da força iônica. Um efeito específico de carga, para a primeira etapa da reação, também ficou evidente.

Por fim, propôs-se um mecanismo para a reação, baseado nas conclusões obtidas. Pode-se dizer que se trata de "duas reações paralelas consecutivas".

Título - Kinetic Studies of the Reaction of Benzyl Derivatives of
Cobaloxime with $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$.

Autor - Nádia Regina Quilici

Orientador de Programa - Prof.Dr. Eduardo J.S. Vichi

Orientador de Tese - Prof.Dr. Edward R. Dockal

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP,

Caixa postal 6154 - 13081 - Campinas - S.P.

SUMMARY

In this work, the kinetics of the reactions of benzyl derivatives of cobaloxime and $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ in aqueous HClO_4 were investigated.

The kinetic measurements were made under pseudo-first order conditions, with $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ always in excess.

The study included eleven complexes, with the temperature constant at 25,0°C. The concentrations of cobaloxime, of mercury(II) perchlorate and acid were varied, one at a time, fixing the others and maintaining the ionic strength constant.

A study of the effect of the ionic strength was also made, fixing the concentrations and varying the ionic strength using perchlorate salts of lithium, sodium, barium, calcium and magnesium.

The kinetics were determined using a spectrophotometer and analyzed using a microcomputer.

From these data, one concludes that the reaction proceeds in two steps.

By varying the concentration of the cobaloxime, it was confirmed that the conditions used in this study are the pseudo-first order and that the order of the cobaloxime is one.

The variation of the concentrations of $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ verified that the reaction is first order in $\text{Hg}(\text{II})$ and the second order rate constants were also determined in the specific conditions for this study.

By varying the concentration of the acid, it was found that

the two species of cobaloxime, protonated and non-protonated, present in the solution, react differently.

For the first step, the protonated species generally reacts faster, while, for the second step, the non-protonated species reacts preferentially.

By varying the ionic strength, it was observed that the rate of the reaction increases with an increase in the ionic strength. A specific ion charge effect for the first step also was evident.

Finally, a mechanism for the reaction was proposed based on the obtained results. The mechanism can be treated as "two parallel consecutive reactions".

Capítulo 1

Introdução

1.1 - Química Bioinorgânica Ambiental

Os organismos vivos neste planeta(1) estão circundados por um ambiente que contém maior quantidade de matéria inorgânica do que orgânica. Estes organismos aprenderam a sobreviver, através de um complexo sistema de interações entre si e o meio ambiente. Durante a evolução deste planeta, os organismos se adaptaram, de modo a utilizarem a grande quantidade de substâncias inorgânicas presentes no meio ambiente como matéria-prima, usando a luz do sol como fonte de energia.

A Figura 1.1 ilustra as inter-relações entre as quatro esferas.

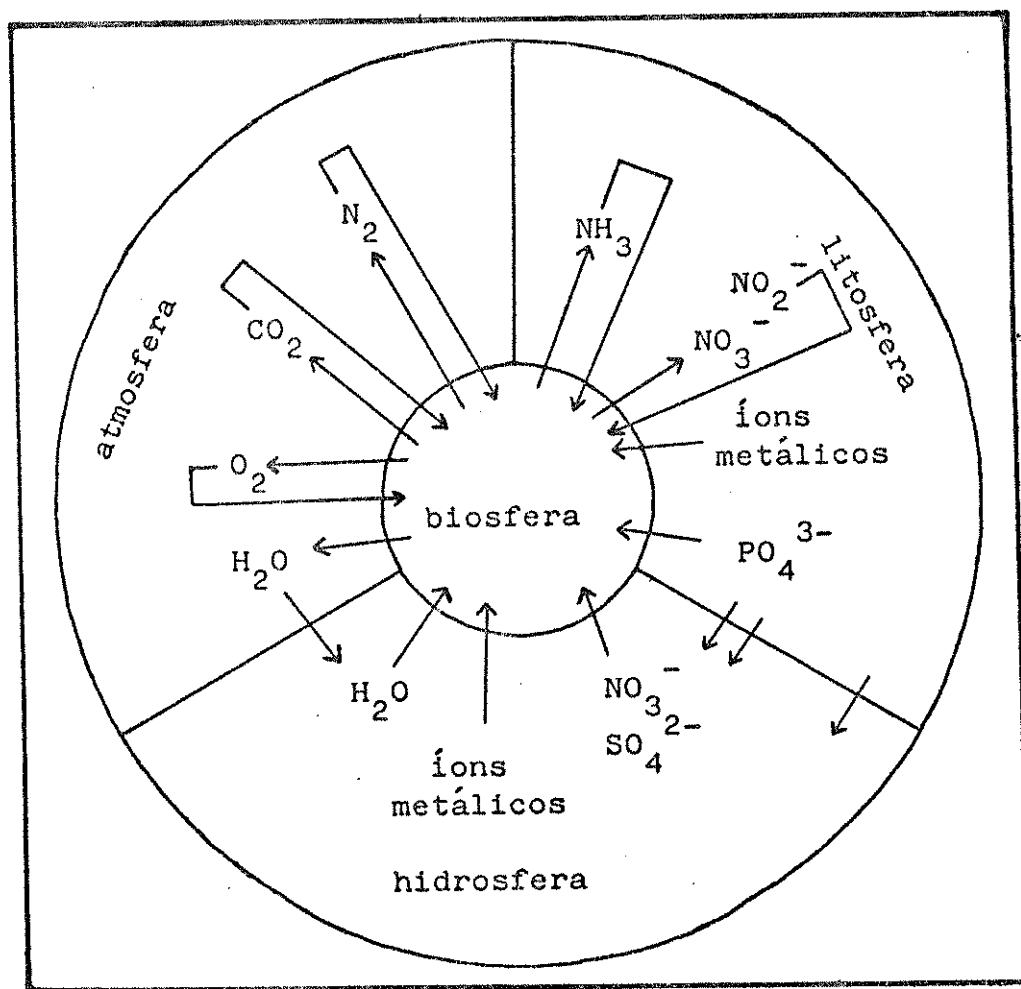


Figura 1.1- Troca de compostos inorgânicos entre a biosfera, hidrosfera, atmosfera e litosfera.(2)

A atmosfera é a estreita camada de gás, que envolve a Terra, composta principalmente de nitrogênio, oxigênio, argônio, neônio, hélio, dióxido de carbono e vapor de água.

Os oceanos, lagos e rios constituem a hidrosfera. Grande número de compostos inorgânicos são seus componentes minoritários.

A litosfera é a parte sólida da Terra.

A biosfera é a região habitada pelos organismos. Define-se como uma estreita região da Terra, próxima a sua superfície. Não se estende muito longe na direção da litosfera e da hidrosfera, como também não adentra muito alto na direção da atmosfera.

Os organismos podem ser classificados em dois tipos: autotróficos e heterotróficos.

Organismos autotróficos podem produzir matéria orgânica, a partir de substâncias inorgânicas, tais como: CO_2 , H_2O , NH_3 , SO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

Organismos heterotróficos dependem dos autotróficos, para alimento e energia.

Os produtores (organismos autotróficos) são constituídos principalmente pelas plantas verdes e algas. Grande número de animais, alguns pequenos, outros grandes, são herbívoros. Esses animais, por sua vez, servem de alimento aos animais carnívoros. Plantas e animais mortos são decompostos por bactérias, fungos e outros microrganismos.

Esta série de relações entre presa e predador é denominada cadeia alimentar.

Para satisfazer a suas necessidades nutricionais básicas, todos os organismos retiram, do meio que os cerca, a água e os micronutrientes necessários. Os micronutrientes são supridos aos não produtores (heterotróficos), pelo alimento.

É importante ressaltar que, toda vida na Terra, é circundada por um ambiente inorgânico e que todo alimento é obtido, em última análise, de compostos inorgânicos.

Vale ressaltar, também, que qualquer desequilíbrio, que um componente da cadeia alimentar venha a sofrer, se estenderá, irremediavelmente, aos demais componentes.

1.2 - Elementos essenciais

Um elemento é considerado essencial(3), quando uma ingestão deficiente produz o enfraquecimento de determinada função e quando a restauração dos níveis fisiológicos daquele elemento restabelece a função enfraquecida, ou previne o enfraquecimento da mesma.

O organismo não pode crescer nem completar seu ciclo de vida sem o elemento em questão. O elemento deve ter influência sobre o organismo e estar envolvido em seu metabolismo. A função de um elemento essencial não pode ser totalmente efetuada por outro elemento.

Há trinta elementos considerados essenciais, os quais podem ser classificados como mostra a Tabela 1.1.

Tabela 1.1- Classificação dos elementos essenciais.(3)

-
- 1- Principais elementos estruturais: H, C, N, O, P, S.
 - 2- Macrominerais: Na, K, Mg, Ca, Cl, PO_4 , SO_4 .
 - 3- Elementos-traço: Fe, Zn, Cu.

Elementos-ultra-traço:

não-metals: F, I, Se, Si, As, B.

metals: Mn, Mo, Co, Cr, V, Ni, Cd, Sn, Pb, [Li].

Elementos-traço são os que aparecem em concentrações muito baixas, quando comparados aos demais.

Os dezenove elementos-traço essenciais incluem três metais com destacada atividade biológica: Fe, Zn e Cu.

Todos os demais são considerados elementos essenciais ultra-traço, desde que correspondam a menos de 10mg de um ser humano adulto.

No século XX, houve dois períodos de intensa atividade sobre a pesquisa de elementos-traço.

No primeiro período - 1925-1956 - descobriu-se a essencialidade do Cu, Zn, Co, Mn e Mo em animais.

O segundo período - 1957-1980 - baseou-se na deficiência de elementos-traço experimentalmente induzida e resultou na descoberta da

essencialidade do Se, Cr, Sn, V, F, Si, Ni, Pb, Cd, As e, mais recentemente, Li.

Nas Tabelas 1.2 e 1.3 estão enumerados os sinais de deficiência e a função específica dos elementos essenciais ultratraço, metais e não-metais, respectivamente.

Tabela 1.2- Propriedades dos metais essenciais ultratraço.(3)

metal ultratraço	sinais de deficiência	função específica
Manganês	Diminuição do crescimento; deformidade óssea; anormalidade nas membranas; defeito nos tecidos conectivos.	Metabolismo de carboidratos. Superóxido dismutase, piruvato carboxilase etc.
Molibdênio	Diminuição do crescimento.	Oxidases: aldeído, sulfeto, xantina. Molibdopteterina.
Cobalto	Anemia; retardação do crescimento.	Constituinte da vitamina B ₁₂ .
Cromo	Resistência a insulina.	Potenciação da ação de insulina sobre carboidratos e lipídeos; ativo como um complexo cromo bioorgânico.
Vanádio	Diminuição do crescimento.	Controle da bomba de sódio; inibição de ATPase, p-transferases.
Níquel	Diminuição do crescimento. Utilização diminuída de N. Metabolismo diminuído de Fe.	Constituinte da urease; diminui a hemopoiesis.

continuação da Tabela 1.2.

metal ultratraço	sinais de deficiência	função específica
Cádmio	Diminuição do crescimento; reprodução diminuída.	Estimula fatores de elongação em ribossomas.
Estanho	Diminuição do crescimento.	(Interações com riboflavina).
Chumbo	Diminuição do crescimento; anemia.	(Muitos efeitos enzimáticos).
Lítio	Diminuição do crescimento; reprodução diminuída.	Controle da bomba de sódio.

Tabela 1.3- Propriedades dos não-metals essenciais ultratraço.(3)

não-metals ultratraço	sinais de deficiência	função específica
Flúor	Diminuição do crescimento; cárie dentária.	Estrutura de dentes e ossos; inibe a enolase, pirrofosfatase.
Iodo	Bócio; função da tireóide diminuída.	Constituinte dos hormônios da tireóide - T_3 , T_4 .
Selênio	Hemólise; degeneração de músculo e pâncreas.	Constituinte da glutationa peroxidase e outras enzimas. Proteção contra a oxidação de eritrócitos.
Silício	Diminuição do crescimento; deformação de ossos e matrix.	Função estrutural nos tecidos conectivos e células osteogênicas.

continuação da Tabela 1.3.

não-metais ultra-traço	sinais de deficiência	função específica
Arsênio	Debilitação do crescimento, da reprodução e da função do coração.	Aumentada arginina + urea + ornitina. Metabolismo de compostos metilados.
Boro	Crescimento de angiospermas. Debilitação na fixação de nitrogênio.	Controla as funções da membrana; biossíntese de ácido nucleico e lignina.

Como essencial, então, foi definido o elemento requerido para a manutenção ou conservação da vida, sendo que sua ausência pode resultar em morte ou no mau funcionamento do organismo. Que acontece, entretanto, quando se tem um elemento-traço em excesso?

O organismo apresenta um mecanismo homeostático(4), por meio do qual mantém as concentrações dos elementos-traço a níveis aproximadamente constantes. Quando o elemento é essencial, sua atividade benéfica cresce com a concentração, até atingir um nível de saturação determinado por esse mecanismo. Nesse nível, todo o excesso é eliminado; contudo, quando, por alguma razão, a concentração se eleva a ponto de tornar o mecanismo de defesa ineficiente, o caráter tóxico se manifesta.

Na Tabela 1.4 estão indicadas algumas doenças relacionadas com a falta ou o excesso de alguns elementos-traço essenciais.

Tabela 1.4- Doenças associadas a alguns elementos químicos.(5,6)

Elemento	Deficiência	Excesso
Cálcio	Deformidade óssea; tétano.	Catarata; pedra na vesícula; arteriosclerose.
Cobalto	Anemia.	Policitemia e deficiência da coronária.
Cromo	Anomalia no metabolismo da glucose.	
Cobre	Anemia.	Doença de Wilson.
Ferro	Anemia.	Hemocromatose e siderose.
Iodo	Bócio.	
Magnésio	Convulsões.	Anestesia.
Mangânês	Anomalia esquelética e disfunção gonadal.	Ataxia.
Potássio		Doença de Addison.
Selênio	Necrose do fígado.	
Silício	Anomalia esquelética.	Silicose.
Sódio	Doença de Addison e câimbra.	
Zinco	Ananismo e hipogonadismo.	
Elementos poluidores		
Cádmio		Nefrite.
Chumbo		Anemia, encefalite e neurite.
Mercúrio		Parestesia, ataxia, distúrbio da memória e cegueira.

Ficou claro, pois, que elementos essenciais, traço e ultra-traço, podem se tornar nocivos ao organismo, quando presentes em excesso. Isso se deve ao fato de que toda vida se baseia em uma série de equilíbrios e que os mecanismos homeostáticos não são muito efetivos, quando se referem à maioria dos metais.(1,7,8)

Portanto, um tempo longo de exposição poderá, progressivamente, causar desequilíbrios no funcionamento normal dos sistemas vivos, onde os metais vão sendo acumulados.(7,8)

1.3 - Aspectos toxicológicos e o problema ambiental

Os metais e seus compostos(7) são indispensáveis à segurança e à economia de muitos países e desempenharam papel importante para que a civilização moderna se libertasse da fome, das doenças e do desconforto.

A maioria dos metais conhecidos pela humanidade encontrou alguma aplicação na indústria e seu uso cresce, dia a dia, com o desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia.

Infelizmente, todo processo industrial gera resíduos, que são despejados no meio ambiente.

Estima-se que a toxicidade de todos os metais despejados, anualmente, no meio ambiente, excede, em muito, a toxicidade total combinada de todos os resíduos orgânicos e radioativos.

Metais-traço e o meio ambiente

Os metais-traço são liberados para o meio ambiente, a partir de fontes naturais e antropogênicas.(7)

As principais fontes antropogênicas de metais-traço na atmosfera são: fundição de minério, fabricação industrial e aplicações comerciais de metais, bem como, a queima de combustível fóssil.

Os metais poluentes no solo se devem, geralmente, a partículas atmosféricas, cinzas, lixo urbano, fezes de animais, restos de alimento etc.

Por outro lado, as principais fontes de poluentes metálicos

nas águas naturais advêm do despejo de águas residuárias, tanto de uso doméstico como industrial e dos esgotos.

Conclui-se, então, que os metais-traço estão presentes em todo meio ambiente, ocorrendo, em concentrações variadas, no ar, nas rochas, no solo, na água e em todos os sistemas biológicos.(7)

O perigo associado aos elementos e aos compostos tóxicos(9), que acontecem naturalmente, depende da maneira como estarão distribuídos no meio ambiente. Em condições naturais, tal distribuição permanece aproximadamente constante, devido a processos biológicos naturais, que controlam tanto a degradação quanto a síntese desses compostos. Desse modo, não constituem sério problema de saúde pública.

Quando usados em processos industriais, entretanto, tais substâncias tóxicas encontram outra porta de entrada para o meio ambiente. Com isso, haverá desequilíbrio na ação natural dos organismos e o balanço entre síntese e degradação não pode ser mantido.

É preciso, pois, estar-se atento às circunstâncias que levam a aumento na velocidade de síntese ou à dispersão de compostos tóxicos, comparados com a sua velocidade de degradação ou remoção.

Do ponto de vista da poluição ambiental(9), os elementos tóxicos podem ser considerados como:

- não críticos (Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Al, Si);
- muito tóxicos e relativamente acessíveis (Be, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Au, Hg, Tl, Pb, Sb, Bi);
- tóxicos, mas muito insolúveis ou muito raros (Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba).

Os elementos tóxicos movem-se através do ambiente, sob condições naturais, por meio do "geociclo", fato que os torna disponíveis a plantas e animais (Figura 1.2).

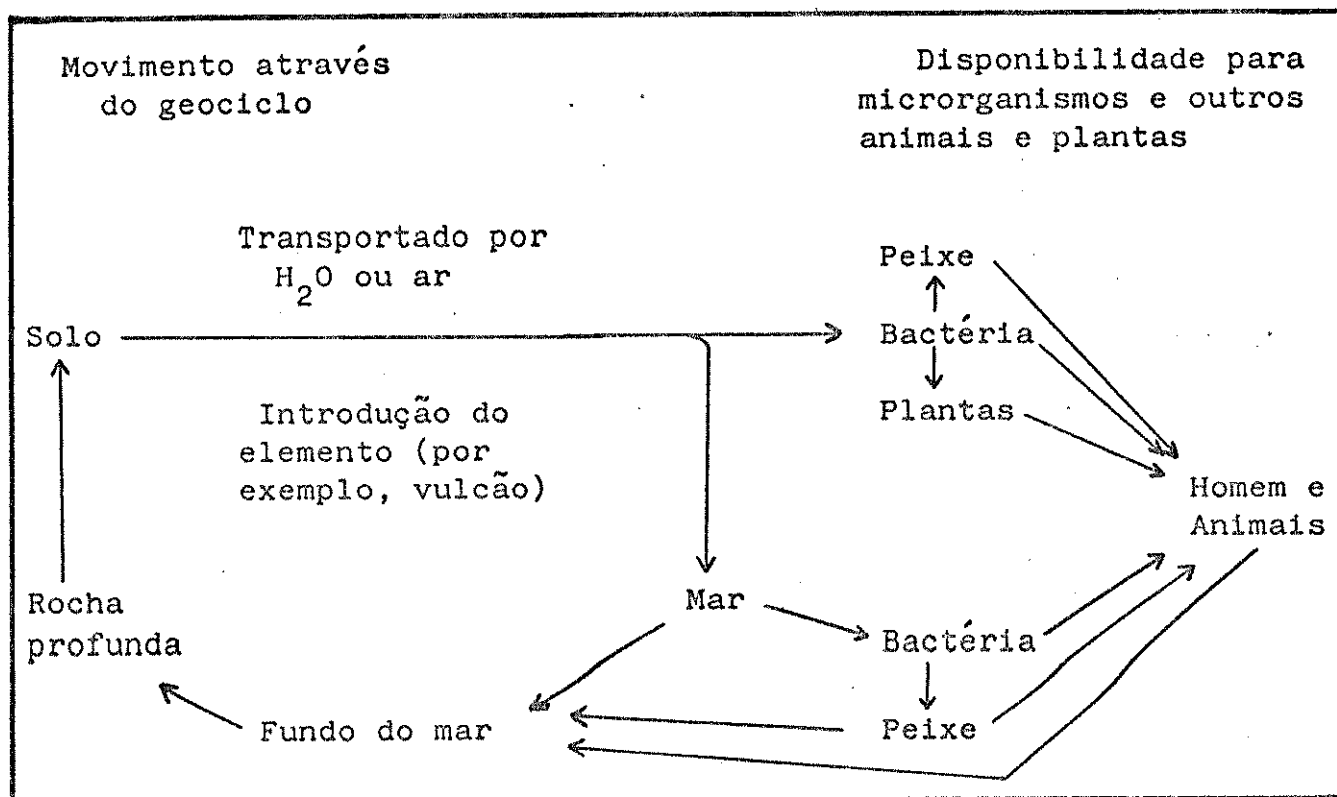


Figura 1.2- O movimento dos elementos tóxicos através do geociclo e sua disponibilidade para microrganismos e outros animais e plantas.(9)

Grande número de atividades do homem(9) cria novas fontes de elementos tóxicos, que influenciam o "geociclo" e, conseqüentemente, a disponibilidade desses elementos para participarem de processos biológicos.

A atividade metabólica dos microrganismos tem significativa importância em relação à mobilidade de elementos tóxicos na natureza.

Os microrganismos são muito versáteis na maneira como metabolizam substâncias naturais. Pode-se até afirmar que, se não conseguem degradar determinado composto, um organismo superior raramente terá capacidade para fazê-lo.

Portanto, o estudo das interconversões microbiais de compostos tóxicos pode dar uma contribuição substancial à Ciência do meio ambiente.

Os microrganismos podem se agrupar do seguinte modo:

- aeróbicos - degradam os compostos oxidativamente;
- anaeróbicos - degradam os compostos redutivamente;
- anaeróbicos facultativos - degradam os compostos tanto oxidativa como redutivamente.

A disponibilidade de caminhos alternativos para o metabolismo de compostos tóxicos facilita a remoção desses compostos do meio ambiente.

Os organismos aquáticos(1) são obrigados a retirarem da água, que os envolve, alimento e oxigênio para sua sobrevivência. Tal fato os expõe ao perigo de consumirem, inadvertidamente, alguns elementos tóxicos. Possivelmente, por essa razão, desenvolveram mecanismos de desintoxicação (mecanismo de defesa).

Entretanto, a desintoxicação de uma substância pelos microrganismos pode fornecer um produto mais ou menos tóxico para os organismos superiores.

Mecanismos de toxicidade

Os organismos parecem ter desenvolvido um mecanismo metabólico adequado(1), de modo a utilizarem elementos presentes em grandes quantidades no meio ambiente. O uso dos elementos mais comuns tem por objetivo garantir que os organismos não enfrentem deficiência de materiais necessários à sua sobrevivência em condições normais.

Com este mesmo raciocínio, pode-se entender o desenvolvimento de um mecanismo de defesa como um processo evolucionário, ou seja, os organismos podem não apresentar mecanismo de defesa contra elementos ou compostos raramente encontrados e que tais elementos poderiam ser tóxicos para o organismo.

Pode-se dizer que a toxicidade dos elementos(8) caminha paralela à sua abundância na crosta terrestre e nas águas do mar.

Então, elementos presentes na natureza, em concentrações muito baixas, normalmente são tóxicos.

O efeito tóxico de um composto sobre um sistema biológico é problema bastante complicado, pois depende de vários fatores: a natureza do composto, a concentração, o modo pelo qual o composto é ingerido, o estado de saúde do organismo, o tipo de organismo etc. Portanto, é difícil generalizar.

O mecanismo de toxicidade dos metais é um problema extremamente complicado(1,4). De modo geral, a toxicidade dos metais pode es

tar relacionada com, pelo menos, três tipos de influência:

- bloqueio de grupos funcionais essenciais à atuação de uma biomolécula;
- deslocamento de outros metais essenciais em biomoléculas;
- modificação na conformação de sítios ativos de biomoléculas.

Todos os três mecanismos mencionados estão baseados na habilidade coordenante dos íons metálicos em relação às biomoléculas.

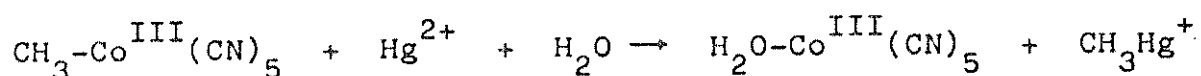
Maiores detalhes sobre os aspectos toxicológicos e o problema ambiental, causado pelos metais, podem ser encontrados na literatura(1,3-18).

1.4 - O sistema em estudo

A biossíntese de compostos alquils-metal é reconhecida como processo microbiológico responsável pela toxicidade de metais pesados (1,9,10,14,18).

A concentração de metais pesados no interior da célula pode ser diminuída pela formação de compostos alquils-metal, pois pequenos complexos organometálicos, tais como metilmercúrio e dimetilmercúrio, são dissipados por um processo de difusão controlada.

Em 1964, Halpern e Maher(19) demonstraram que íons Hg(II) reagem com metilpentacianocobaltato, formando metilmercúrio como um dos produtos:



Esses estudos iniciais sugeriram a ocorrência de um ataque eletrofílico dos íons metálicos sobre a ligação Co-C, para formar - se um produto de alta toxicidade.

Em 1968, Wood mostrou(20) que a metilcobalamina era um reagente muito eficiente para essa reação e que os produtos formados eram uma mistura de metilmercúrio e dimetilmercúrio.

Simultaneamente, Jensen e Jernelöv, como citados por Addison e outros(18), encontraram sedimentos de aquário capazes de converter

sais de mercúrio inorgânico em metilmercúrio, e experimentos controlados provaram ser essa reação catalizada por microrganismos.

Desde então, vários pesquisadores têm estudado a reação entre íons Hg(II) e a ligação Co-C, entre eles: Hill e outros (21,22), Schrauzer e outros(23), Bertilsson e Neujahr(24), Imura e outros (25), Espenson e outros(26-29), Magnuson e Weber(30), Allen e Bunton (31), Craig e Morton(32), Abley, Dockal e Halpern(33) e Chu e Gruenwedel (34).

1.5 - Bibliografia

- 1- Ochiai, E.I.; "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Allyn and Bacon, Inc.; Boston, cap.17(1977).
- 2- Ochiai, E.I.; "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Allyn and Bacon, Inc.; Boston, p.7(1977).
- 3- Frieden, E.; *J. Chem. Educ.* (1985), 62, 917.
- 4- Toma, H.E.; "Química Bioinorgânica", Coleção de monografias científicas, série de química, nº29, Secretaria-Geral da O.E.A. ; Washington D.C., cap.6(1984).
- 5- Toma, H.E.; "Química Bioinorgânica", Coleção de monografias científicas, série de química, nº29, Secretaria-Geral da O.E.A. ; Washington D.C., p.83(1984).
- 6- Hay, R.W.; "Bio-inorganic Chemistry", Ellis Horwood Limited; Chichester, p.192(1987).
- 7- Nriagu, J.O.; *Environ. Pollut.*(1988), 50, 139.
- 8- Carter, D.E.; Fernando, Q.; *J. Chem. Educ.* (1979), 56, 490.
- 9- Wood, J.M.; *Science*(1974), 183, 1049.
- 10- Ridley, W.P.; Dizikes, L.J.; Wood, J.M.; *Science*(1977), 197, 329.
- 11- Jardim, W.F.; *Ciência Hoje*(1988), 7, 78.
- 12- Nriagu, J.O.; *Environ.*(1990), 32, 7.
- 13- Rabenstein, D.L.; *J. Chem. Educ.*(1978), 55, 292.
- 14- Wood, J.M.; *Adv. Environ. Sci. Tech.*(1971), 2, 39.
- 15- Pfeiffer, W.C., et al.; *For. Ecol. Manage.*(1991), 38, 239.
- 16- Malm, O., et al.; *Ambio*(1990), 19, 11.

- 17- Pfeiffer, W.C., et al.; *Ciência Hoje*(1990), 11, 10.
- 18- Addison, A.W.; Cullen, W.R.; Dolphin, D.; James, B.R.; "Biological Aspects of Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc.; New York, cap.9(1977).
- 19- Halpern, J.; Maher, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.*(1964), 86, 2311.
- 20- Wood, J.M.; Kennedy, F.S.; Rosen, C.G.; *Nature*(1968), 220, 173.
- 21- Hill, H.A.O., et al.; *Chem. Commun.*(1970), 341.
- 22- Agnes, G., et al.; *Chem. Commun.*(1971), 850.
- 23- Schrauzer, G.N., et al.; *Tetrahedron Lett.*(1971), 275.
- 24- Bertilsson, L.; Neujahr, H.Y.; *Biochemistry*(1971), 10, 2805.
- 25- Imura, N., et al.; *Science*(1971), 172, 1248.
- 26- Adin, A.; Espenson, J.H.; *Chem. Commun.*(1971), 653.
- 27- Espenson, J.H.; Bushey, W.R.; Chmielewski, M.E.; *Inorg. Chem.* (1975), 14, 1302.
- 28- Espenson, J.H., et al.; *Inorg. Chem.*(1976), 15, 906.
- 29- Espenson, J.H.; Chao, T.-H.; *Inorg. Chem.*(1977), 16, 2553.
- 30- Magnuson, V.E.; Weber, J.H.; *J. Organomet. Chem.*(1974), 74,135.
- 31- Allen, R.J.; Bunton, C.A.; *Bioinorg. Chem.*(1976), 5, 311.
- 32- Craig, P.J.; Morton, S.F.; *J. Organomet. Chem.*(1978), 145, 79.
- 33- Abley, P.; Dockal, E.R.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95,3166.
- 34- Chu, V.C.W.; Gruenwedel, D.W.; *Bioinorg. Chem.*(1977), 7,169.

Capítulo 2

O mercúrio e suas relações com o homem e a natureza

2.1 - Histórico

Os sinais e sintomas das intoxicações(1) causadas pelo mercúrio e seus compostos (hidrargirismo) começaram a ser descritas a partir do século XVI, com sua aplicação no tratamento de doenças venéreas. Apesar disso, a história relata que, na Roma antiga, já se constatavam intoxicações causadas pelo sulfeto de mercúrio, nas pessoas que trabalhavam nas minas.

Na Inglaterra medieval(2), usava-se mercúrio metálico na indução de aborto e na prática do suicídio.

Em alguns países do Oriente, utilizavam-se pequenas quantidades de mercúrio metálico como potente diurético.

Antigo relato sobre a intoxicação mercurial se refere às emissões de fumaça de uma fábrica de cloreto de mercúrio, em Finale (Itália), as quais acarretaram morte em grande número de pessoas.

Mais recentemente, nas décadas de 50 e 60, ocorreram, independentemente, no Japão e na Suécia, dois incidentes envolvendo envenenamento.

Eventualmente, os dois incidentes foram atribuídos à mesma origem: envenenamento por ingestão de compostos metilmercúrio.

No Japão, muitos pescadores da Baía de Minamata foram seriamente afetados pelo que ficou conhecido como "doença de Minamata", a qual se caracterizava por desordens neurológicas irreversíveis ou fatais.

Atribuiu-se tal fato aos efluentes contendo mercúrio, que uma fábrica de Cloro e Soda Cáustica despejava na baía.

A fábrica de Minamata estava usando sais de mercúrio inorgânico ou mercúrio metálico como catalizador. Uma vez inutilizado, esses catalizadores eram parcialmente colocados no depósito de lixo da fábrica e parcialmente dispersos pelo sistema de esgoto.

Sugeriu-se que o mercúrio inorgânico, expelido junto com o esgoto para o mar, poderia ser alquilado por "plankton e outros organismos marinhos". Entretanto, quando se descobriu que o catalizador empregado continha aproximadamente 1% de metilmercúrio, concluiu-se que a metilação biológica do mercúrio não contribuía significativamente para o metilmercúrio total, ingerido pelos mariscos da baía.

Na Suécia, certas espécies de pássaros sofreram drástico decréscimo.(2)

O envenenamento dos pássaros foi atribuído a:

- altos níveis de mercúrio nos pássaros mortos;
- conteúdo de mercúrio relativamente alto em alguns produtos agrícolas daquele país (principalmente ovos), quando comparados com outros países europeus;
- uso excessivo de metilmercúrio-dicianodiamida como fungicida, na agricultura.

Compostos alquilmercúrio geralmente causam sintomas neurotóxicos característicos e, diferentemente dos outros compostos orgânicos de mercúrio, o alquilmercúrio é metabolizado lentamente pelos mamíferos. Então, o envenenamento por acúmulo de alquilmercúrio resulta de pequenas quantidades ingeridas periodicamente.

Posteriormente(3), dezenas de casos fatais ocorreram no Iraque, quando sementes para plantio, tratadas com produtos que continham sais de mercúrio, foram usadas como alimento.

No Brasil, relataram-se casos de contaminação na Bahia, há cerca de vinte anos e a causa foi a ingestão de mariscos provenientes da enseada dos Tainheiros, contaminados pelo lançamento de mercúrio, por uma indústria de cloro álcalis.

A contaminação ambiental por mercúrio também pode afetar a economia de várias regiões do planeta.

No Canadá, nos anos 60, a contaminação de lagos e peixes afetou pescadores e populações indígenas e resultou num prejuízo estimado em US\$ 10 milhões. Vários lagos contaminados ainda continuam fechados à pesca.

Nos anos 70, o mesmo problema atingiu a Suécia e a Finlân-

dia, cujo governo indenizou os pescadores, em face da redução da pesca. Calcula-se, no caso finlandês, que os prejuízos entre 1971 e 1981 alcançaram, aproximadamente, US\$ 1,9 milhão.

Em todo o mundo, estima-se que mais de oitocentas pessoas morreram e mais de oito mil apresentaram alguma deficiência permanente, por exposição ao mercúrio. A causa, geralmente, foi a ingestão de alimentos contaminados, particularmente, peixes.

2.2 - O problema brasileiro

Relativamente à contaminação por mercúrio de origem industrial, rígidas medidas de controle de processos fabris e seus efluentes têm sido aplicadas mundialmente, reduzindo o problema de maneira significativa.

Hoje em dia, entretanto, outro tipo de atividade humana aumentou a preocupação quanto à contaminação ambiental: a mineração de ouro aluvial por amalgamação com mercúrio.(3-5)

Conhecida desde a antiguidade, essa técnica começou a ser utilizada no Brasil Colônia e, desde então, seu uso cresceu assustadoramente.

O mercúrio é empregado na extração do ouro fino, depositado em leitos ativos de rios e terraços de aluviões antigos.

Esse tipo de mineração aluvial está espalhado por várias regiões do país, concentrando-se principalmente na Amazônia (Rondônia, Roraima e Pará), Norte de Mato Grosso e Goiás e Norte do Rio de Janeiro.

A extração do ouro inicia-se através de pré-concentração do sedimento fluvial por processos gravimétricos. O pré-concentrado é, então, misturado com o mercúrio, ocorrendo a amalgamação das partículas de ouro. Essa amálgama é separada e aquecida, ocasionando a volatilização do mercúrio, que se perde para o meio ambiente, e a concomitante fusão das partículas de ouro. O excesso de mercúrio, usado na etapa de amalgamação do pré-concentrado, é lançado diretamente nos rios.

O resultado é o lançamento de, no mínimo, cinquenta a seten-

ta toneladas anuais de mercúrio no ambiente, em todo o país.

Comparando-se esse volume com as estimativas globais de entradas antropogênicas de mercúrio no meio ambiente, as quais variam de seiscentas e trinta a duas mil toneladas anuais, nota-se que a mineração de ouro, no Brasil, pode ter uma participação entre 2,5 e 11% na contaminação mundial.

Cerca de 55% do mercúrio liberado pelos garimpos entram diretamente na atmosfera, sob a forma de vapor; o restante, sob a forma metálica.

O vapor de mercúrio sofre oxidação, reagindo com o vapor de água e o ozônio presentes no ar; depois é lixiviado pela chuva, depositando-se, sob a forma iônica, nos lagos de várzea, rios de florestas e áreas pantanosas, levemente ácidas e ricas em matéria orgânica. Nessas condições, é rapidamente metilado pela intensa atividade microbiana, acumulando-se em plantas e animais, daí chegando às populações humanas.

Uma das formas de medição do grau de intoxicação por mercúrio em seres humanos é a determinação de sua presença nos cabelos.

Considera-se que o nível máximo permissível, sem risco para a saúde, é de 50 microgramas de mercúrio por grama de cabelo. Enquanto as concentrações de mercúrio em cabelos humanos, coletados no Rio de Janeiro, variam entre 0,7 e 6,4 microgramas por grama, amostras de cabelo das regiões de garimpos, em Rondônia, mostram concentrações entre 1,0 e 26,7 microgramas por grama. Nas populações indígenas, que trabalham em áreas de garimpos, na Amazônia, e cuja dieta básica se constitui de peixes, os valores oscilam entre 10 e 29 microgramas por grama.

A intoxicação ocorre sob forma ocupacional, através da inalação dos vapores de mercúrio, por pessoas ligadas à queima da amálgama no garimpo, e não ocupacional, pela ingestão de água e alimentos contaminados, podendo atingir também populações não envolvidas diretamente.

2.3 - Fontes de intoxicação

Com relação a fontes de mercúrio naturais, tem-se que cerca de duzentas e trinta toneladas métricas anuais provêm do intemperismo (1). Não há dados disponíveis dos teores provenientes de atividades vulcânicas e de desgaseificação do magma.

Com relação a fontes artificiais, a Organização Mundial de Saúde informa que, até 1972, os efluentes industriais lançaram para o meio ambiente cerca de dez mil toneladas de mercúrio, das quais, quatro mil e quinhentas seriam provenientes da combustão das minas de carvão fóssil.

A atividade industrial, que mais contribui para a poluição mercurial, é a de produção da eletrólise do cloreto de sódio, a qual perde cerca de 100 gramas de mercúrio, para cada tonelada métrica de cloro produzido. Outras atividades industriais, que envolvem o mercúrio e seus compostos, são(1):

- mineração do cinábrio e refino;
- recuperação do ouro;
- fabricação de produtos farmacêuticos (drogas e desinfetantes contendo mercúrio);
- fabricação de instrumentos científicos (termômetros, barômetros etc);
- fabricação, reparos e manutenção de materiais elétricos;
- fabricação de lâmpadas de vapor de mercúrio e lâmpadas elétricas incandescentes;
- produção de fungicidas e inseticidas;
- em catálise;
- na preparação de ácido acético glacial;
- na produção de amálgamas com cobre, estanho, prata ou ouro (este muito usado pelos garimpeiros);
- na produção de soldas contendo mercúrio, chumbo e estanho;
- em detonadores, (fulminato de mercúrio: $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$);
- em pinturas;
- em baterias.

2.4 - Biometilação do mercúrio

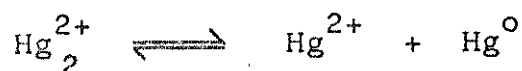
A biotransformação de substâncias tóxicas(6) no meio ambiente é de grande importância, do ponto de vista da saúde pública, desde que a forma molecular destas espécies é que controla sua persistência, bioacumulação e toxicidade.

A conversão de mercúrio inorgânico, na forma de Hg(II) , na mais potente neurotoxina, metilmercúrio, pela bactéria é exemplo de uma dessas transformações, cujas consequências são extremamente perigosas.

Então, por meio de reações(7) oxidativas e redutivas, catalizadas por enzimas, os microrganismos podem converter compostos inorgânicos em misturas de compostos que estão em equilíbrio, em relação aos estados de oxidação formal do elemento em questão.

Tal consideração é muito importante, porque, quando um metal é introduzido em um ecossistema microbial, cada estado de valência formal daquele metal estará disponível para reações químicas ou bioquímicas.

Relativamente ao mercúrio, considera-se a seguinte reação de desproporcionamento:



A vaporização do mercúrio elementar (Hg^0) desloca o equilíbrio para a direita, mas, o retorno de Hg^0 da atmosfera para a crosta terrestre desloca o equilíbrio para a esquerda. Os microrganismos podem catalizar as interconversões destas três formas inorgânicas de mercúrio.

Microrganismos aeróbicos(7) podem solubilizar Hg^{2+} de HgS (produto de solubilidade = 10^{-53} M), pela oxidação do sulfeto, através de sulfito, para sulfato. Uma vez solubilizado, Hg^{2+} pode ser reduzido, enzimaticamente, para Hg^0 .

A conversão de Hg^{2+} para Hg^0 pode ser considerado como mecanismo de desintoxicação, pois o Hg^0 tem pressão de vapor suficiente pa

ra "escapar" do meio aquoso para a atmosfera.

Sob condições anaeróbicas(2), Hg^{2+} é reduzido para Hg^0 , e, dependendo da concentração de Hg^0 , dimetil- e monometilmercúrio podem ser formados enzimaticamente. Estudos posteriores mostraram que os grupos metil são transferidos na forma radicalar ($\text{CH}_3^\cdot$).

Algumas bactérias empregam um segundo mecanismo de desintoxicação, o qual converte Hg^{2+} em metilmercúrio e dimetilmercúrio.

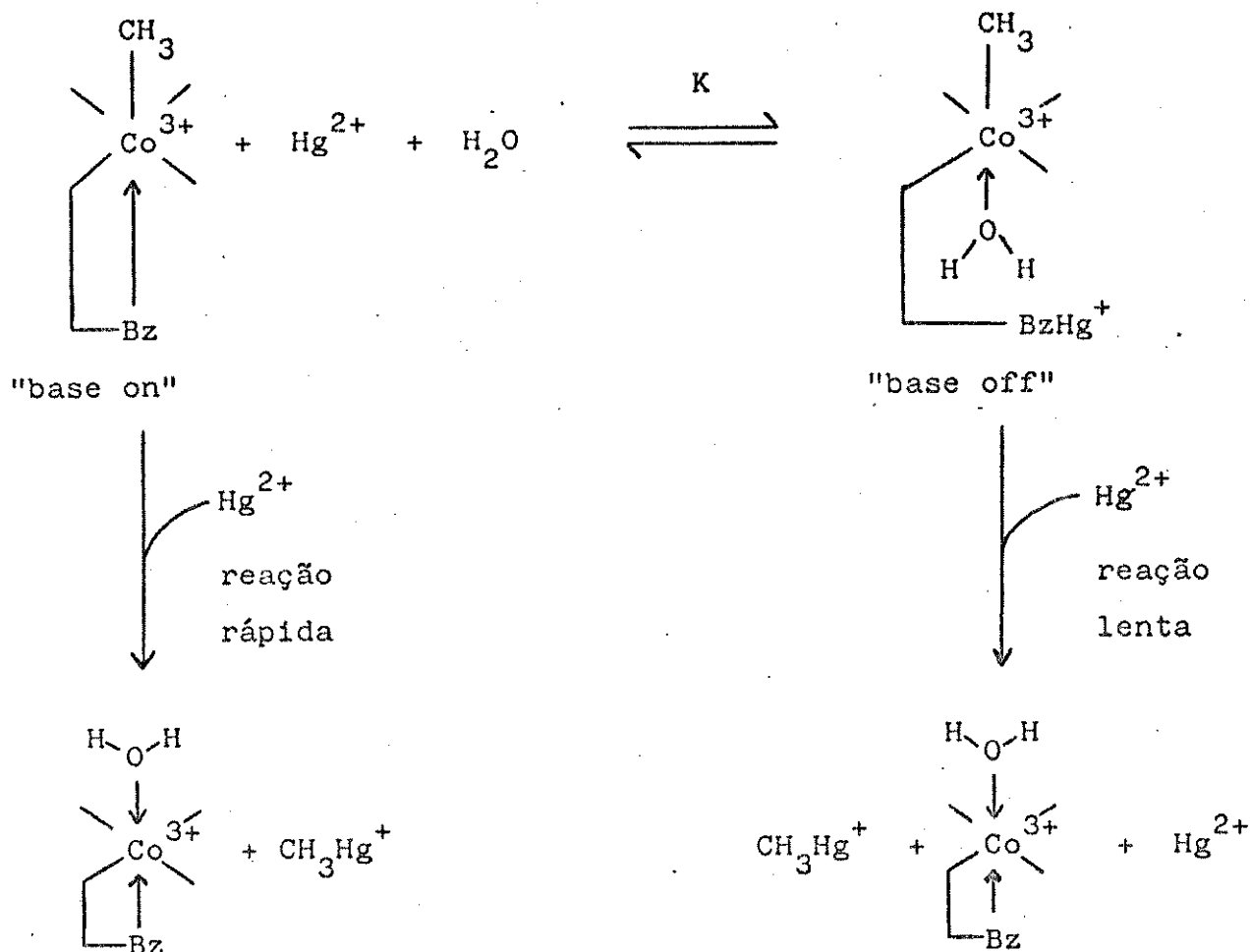
Estudos dos agentes metilantes(6,7), disponíveis para rea-ções de metilação em sistemas biológicos, revela a existência de três coenzimas aptas a participarem dessa reação:

- S-adenosilmetionina;
- derivados N^5 -metiltetrahidrofolato;
- derivados(metilcorrinoíde) da vitamina B_{12} .

A S-adenosilmetionina e os derivados N^5 -metiltetrahidrofolato são incapazes de transferir grupos metil para $\text{Hg}(\text{II})$ uma vez que, para essas coenzimas, o grupo metil é transferido como carbânion (CH_3^-).

Então, o único agente metilante conhecido, capaz de metilar o $\text{Hg}(\text{II})$, são os metilcorrinoídes, porque capazes de transferir grupos metil como carbânions (CH_3^-).

A reação entre $\text{Hg}(\text{II})$ e a metilcobalamina pode ser esquematizada da seguinte maneira(6,7):



Bz = 5,6-dimetilbenzimidazol.

Um grupo metil carbânion é transferido para o Hg(II) , originando CH_3Hg^+ e uma molécula de água se coordena ao quinto sítio ligante da cobalamina, formando aquocobalamina.

Como o Hg(II) é bom eletrófilo, pode também, coordenar-se com o nitrogênio do grupo 5,6-dimetilbenzimidazol, formando uma mistura de espécies "base on" e "base off".

Observou-se que as espécies "base on" reagem com Hg(II) pelo menos mil vezes mais rapidamente do que as espécies "base off".

Essa diferença na velocidade da reação se deve, presumivelmente, à diferença na densidade eletrônica da ligação Co-C . As espécies "base on" possuem densidade eletrônica maior, devida à coordenação do átomo de nitrogênio do benzimidazol, na sexta posição de coordenação.

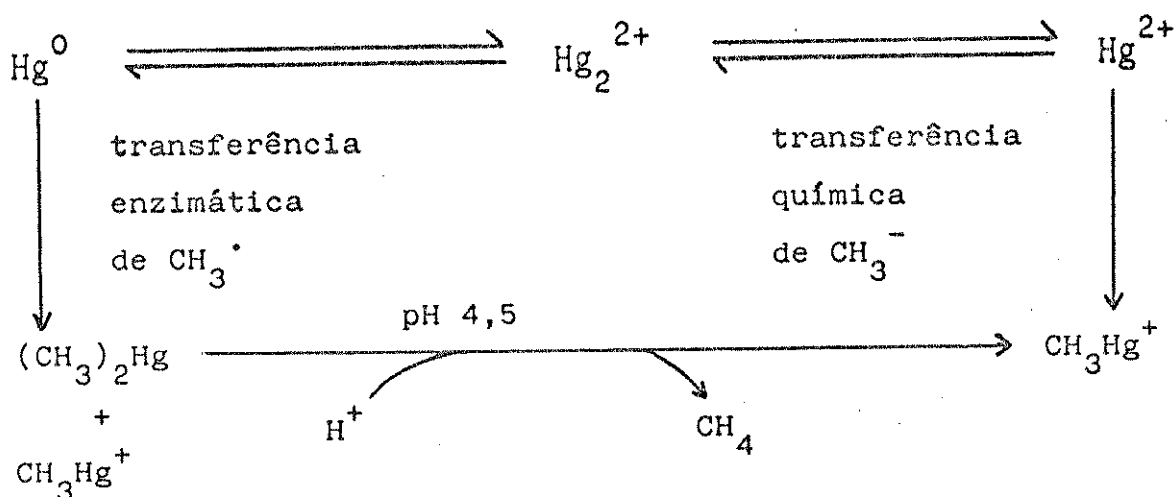
O dimetilmercúrio é sintetizado por um mecanismo idêntico, exceto que, neste caso, CH_3Hg^+ é a espécie reagente, e não Hg^{2+} .

Entretanto, a síntese de dimetilmercúrio é aproximadamente

seis mil vezes mais lenta do que a síntese de metilmercúrio. O pH ideal para a síntese de CH_3Hg^+ é 4,5.

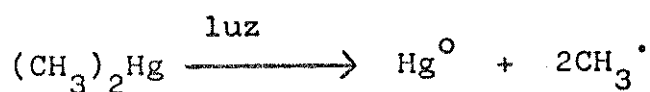
Sendo a metilcobalamina uma coenzima existente tanto em bactérias anaeróbicas como nas aeróbicas(2), encontram-se nos sedimentos quantidades significantes dessa coenzima. A quantidade de metilcobalamina presente nos sedimentos dependerá de sua população microbiana, a qual regulará a velocidade de síntese de metilmercúrio pelo mecanismo descrito anteriormente.

O esquema seguinte ilustra, de maneira geral e resumida, a síntese de metilmercúrio no meio ambiente.(2)



O dimetilmercúrio pode se difundir para fora da bactéria(3). Em meio alcalino, escapará para a água e a atmosfera.

Uma vez na atmosfera, é fotolizado pela luz ultravioleta(7), formando Hg^0 mais metano e etano:



Os radicais metil podem abstrair hidrogênio, formando metano, ou acoplarem-se, formando etano.

Em meio ácido(3), será convertido em metilmercúrio e permanecerá na água, sendo facilmente incorporado aos peixes.

Outros organismos podem desintoxicar seu ambiente de metilmercúrio, através da redução deste para Hg^0 e metano. Essa reação de desintoxicação converte a neurotoxina, metilmercúrio, no mais volátil Hg^0 , que também é tóxico para o homem e outros mamíferos.

Como se viu, há um ciclo biológico para a síntese e a degradação dos elementos tóxicos. A Figura 2.1 ilustra o ciclo biológico para o mercúrio.

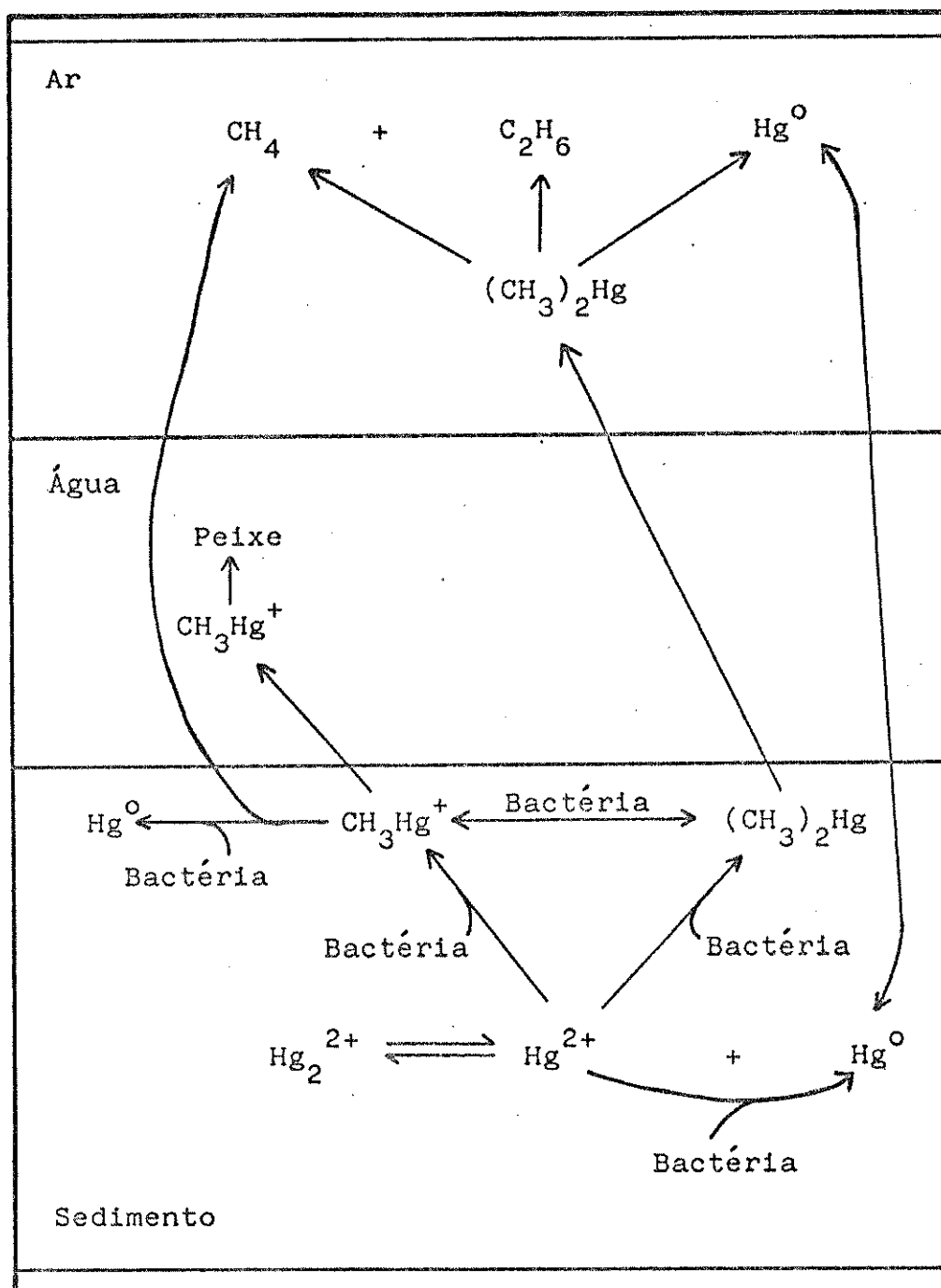


Figura 2.1- O ciclo biológico para o mercúrio.(7)

Por fim, resta ainda acrescentar que a metilação do mercúrio pode ocorrer fora de organismos vivos(3), desde que exista alta concentração de ácidos fúlvicos e húmicos no meio aquático, sendo acelerada em ambientes ácidos, com pH menor que 6.

Entretanto, em sua quase totalidade, é um fenômeno mediado

biologicamente.

Um estudo cinético de todos esses processos é importante, devido à sua significância ambiental.

2.5 - A toxicologia do mercúrio

A interação do mercúrio a nível biológico

O efeito do mercúrio sobre os produtores(8) é de extrema importância, pois todos os outros seres vivos dependem deles como fonte básica de alimentos. Fizeram-se muitos estudos sobre o metabolismo e os efeitos tóxicos de mercúrio em animais e seres humanos.

O comportamento dos vários tipos de compostos é distintamente diferente. Metilmercúrio é, de maneira aproximada, completamente absorvido na região gastrointestinal, enquanto a absorção de PhHg^+ é aproximadamente de 50% e a de sais de mercúrio inorgânico é de 20%.

Distribuem-se, também, diferentemente entre os tecidos. Dimetilmercúrio é encontrado, principalmente, nos depósitos de gordura, devido à sua alta lipofilicidade. No sangue, metilmercúrio se concentra nas células. Isto e a fácil absorção de metilmercúrio na região gastrointestinal se devem, provavelmente, à grande permeabilidade de metilmercúrio em relação às biomembranas, quando comparado ao íon Hg(II) .

O comportamento de compostos fenilmercúrio após a absorção é similar ao do íon Hg(II) inorgânico. Tal fato é consequência de o fenilmercúrio ser instável sob condições fisiológicas, decompondo-se em Hg(II) e outras espécies.

O metilmercúrio é excretado muito mais lentamente do que o íon Hg(II) e dimetilmercúrio é facilmente exalado por sua alta pressão de vapor.

A interação do mercúrio a nível molecular

Uma característica da química de coordenação(9) do metilmercúrio, a qual determina o seu comportamento em sistemas biológicos, é sua forte tendência em formar complexos com número de coordenação igual a um.

As constantes de formação de alguns complexos interessantes, com relação ao metilmercúrio em sistemas biológicos, podem ser encontradas na literatura.(9)

Tais constantes de formação indicam que os grupos sulfidril são os sítios ligantes de maior preferência entre os ligantes biológicos.

Entretanto, para se estabelecer uma ordem de afinidade relativa para os demais ligantes, deve-se levar em conta o efeito de reações paralelas. Em meio ácido, os prótons competem com o metilmercúrio pelo ligante, enquanto em meio básico são os íons hidroxila que competirão com o ligante pelo metilmercúrio.

Devido à grande afinidade de metilmercúrio por grupos sulfidril desprotonados, de modo geral, aceita-se que o metilmercúrio, nos alimentos, está na forma de complexos com peptídeos e proteínas que contenham cisteína.

Maiores detalhes sobre o assunto podem ser encontrados na literatura.(8,9)

Sintomas do envenenamento por metilmercúrio

O cérebro é o "alvo", entre todos os órgãos, no envenenamento por metilmercúrio. É no cérebro que se efetuarão danos irreversíveis nas células do sistema nervoso.(2,9)

Os primeiros sintomas são a perda de sensação nas extremidades das mãos e dos pés e nas áreas em volta da boca (parestesia). À medida que a quantidade de mercúrio no corpo aumenta, tais sintomas são seguidos pela perda da capacidade para andar, para locomover-se (ataxia), fala incompreensível (disartria), perda da audição, cegueira, coma e morte.

Uma relação entre a quantidade de mercúrio no corpo e os vários sintomas é dada na Tabela 2.1, para uma pessoa com peso médio de 51 Kg.

Tabela 2.1- Peso do corpo e os sintomas de envenenamento por metilmercúrio.(9)

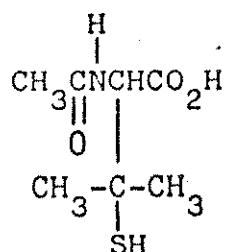
Sintomas	Quantidade de mercúrio no corpo (mg).
Parestesia	25
Ataxia	55
Disartria	90
Surdez	180
Morte	200

Tratamento

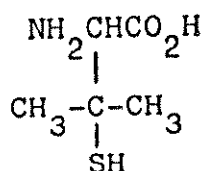
Os tratamentos utilizados(9) no caso de envenenamento por metilmercúrio são limitados, até o presente momento, a aumentar sua velocidade de eliminação do corpo, ou por sua conversão a um complexo, que é mais rapidamente excretado, ou "capturando-o" na região gastrointestinal, interrompendo, então, sua recirculação êntero-hepática.

O objetivo de tais tratamentos é prevenir danos adicionais ao sistema nervoso central. Ainda não foi desenvolvido um tratamento para as células já afetadas do sistema nervoso.

Alguns dos agentes quimioterapêuticos, testados em animais e seres humanos, são mostrados a seguir:



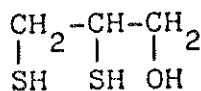
nº 1 = N-Acetil-D,L-penicilamina



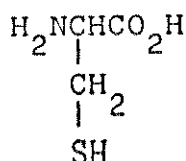
nº 2 = D-penicilamina



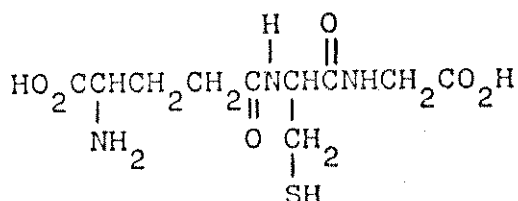
nº 3 = Ácido Dimercaptosuccínico



nº 4 = BAL (British anti-Lewisite) ou
Dimercaprol



nº 5 = Cisteína



nº 6 = Glutathiona

Entre eles, os números 1 e 3 parecem ser os mais promissores.

Em estudos com ratos, o agente número 1 diminuiu o tempo de meia-vida biológico do metilmercúrio de 10,4 para 1,7 dias.

Experimentos "in vitro" mostraram que esse ligante tem grande afinidade por metilmercúrio, em relação à afinidade mostrada pela maioria dos outros ligantes sulfidril. Além disso, possui habilidade para facilmente se difundir através das membranas celulares.

O agente número 4, muito usado para aumentar a velocidade de eliminação de mercúrio dos rins, em caso de envenenamento por Hg(II), não é usado no tratamento de envenenamento por metilmercúrio. Isso se deve ao fato de, em estudos com animais, esse agente ter aumentado a acumulação de metilmercúrio no cérebro, aparentemente através da formação de um complexo que atravessa a barreira sangue-cérebro mais rapidamente.

Os agentes números 5 e 6 não são muito efetivos, presumivelmente, devido ao fato de serem consumidos nos processos metabólicos comuns.

Maiores explicações sobre os tratamentos utilizados, bem como

sobre métodos analíticos para determinação de mercúrio, podem ser encontrados na literatura.(2,9)

2.6 - Bibliografia

- 1- Adad, J.M.T.; Informativo C.F.Q., julho a setembro(1990).
- 2- Wood, J.M.; *Adv. Environ. Sci. Tech.*(1971), 2,39.
- 3- Pfeiffer, W.C., et al.; *Ciência Hoje*(1990), 11,10.
- 4- Malm, O., et al.; *Ambio*(1990), 19,11.
- 5- Pfeiffer, W.C., et al.; *For. Ecol. Manage.*(1991), 38,239.
- 6- Ridley, W.P.; Dizikes, L.J.; Wood, J.M.; *Science*(1977), 197,329.
- 7- Wood, J.M.; *Science*(1974), 183, 1049.
- 8- Ochiai, E.I.; "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Allyn and Bacon, Inc.; Boston, cap.17(1977).
- 9- Rabenstein, D.L.; *J. Chem. Educ.*(1978), 55,292.

Capítulo 3

Bioquímica Inorgânica e Cobalto

3.1 - O cobalto e a vitamina B₁₂

A função biológica mais importante do cobalto advém de sua presença na vitamina B₁₂ (1). Vitaminas são moléculas relativamente pequenas, constituintes essenciais da dieta humana, em quantidades mínimas. A vitamina B₁₂ tem a maior massa molecular relativa entre todas as vitaminas e é requerida na catálise de, pelo menos, duas reações enzimáticas no corpo humano. Sua ocorrência é constatada nos eritrócitos e no soro em três formas principais, denominadas hidroxó-(aquo-), metil- e adenosilcobalamina.

Alguns fumantes possuem uma quarta cobalamina, cianocobalamina, a qual pode ser detectada no sangue. A fumaça do cigarro contém, entre os venenos mais conhecidos, cianeto de hidrogênio, que reage com hidroxó- ou adenosilcobalamina para formar cianocobalamina.

Acredita-se que alguns fumantes inveterados ficam cegos, por causa da destruição de todas as suas hidroxó- e adenosilcobalaminas.

Geralmente, associa-se a deficiência de vitamina B₁₂ com anemia perniciosa. Essa doença é motivo de preocupação para pessoas acima dos quarenta anos; usualmente, surge de falhas no segregamento, pelas células, da mucosa estomacal, de uma glicoproteína chamada fator intrínseco. A função do fator intrínseco é a de remover B₁₂ da dieta (carne, queijo, ovos, peixe) pela formação de um complexo, através do qual a vitamina é transportada e dispersa no sangue. A quantidade diária necessária de B₁₂ é de, aproximadamente, 1µg, para que o corpo mantenha seu nível normal, entre 2-5mg. É estocada principalmente no fígado.

Obtêm-se quantidades suficientes de B₁₂ com uma dieta variada, porém, não se pode conseguir uma ingestão adequada da vitamina, por uma dieta consistente apenas de vegetais.

Os indivíduos que padecem de anemia perniciosa e os que pos-

suem deficiência de B_{12} , devido a uma dieta inadequada, podem readquirir boa saúde por meio de injeções periódicas, contendo 1mg de hidroxocobalamina.

3.2 - Estrutura molecular e nomenclatura

A vitamina B_{12} e seus derivados (2) são complexos de metal de transição, contendo um átomo de cobalto no centro da molécula. Embora as reações catalíticas, efetuadas pela molécula, pareçam ocorrer no cobalto, a estrutura tridimensional é, sem dúvida, de grande importância no controle da ação biológica da B_{12} . A Figura 3.1 mostra a estrutura da vitamina B_{12} .

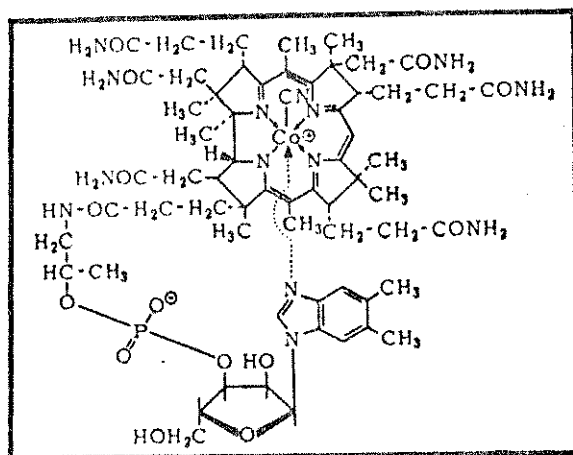


Figura 3.1- Estrutura da vitamina B_{12} . (3)

As primeiras tentativas para se determinar a estrutura molecular da B_{12} empregaram técnicas químicas, que se preocupavam, primeiramente, com a identificação dos produtos de degradação da molécula. Entretanto, o trabalho estrutural definitivo foi obra de Hodgkin e colaboradores (4), usando cristalografia de raios-X.

As características estruturais gerais (2) da molécula são o íon central de $Co(III)$, ligado a quatro átomos de nitrogênio de grupos pirrol de um anel corrina macrocíclico. O anel corrina se parece com a porfirina, contudo, não é totalmente conjugado, portanto, difere muito, quimicamente, da porfirina. O anel corrina não é, usualmente, planar; entretanto, muitas análises de raios-X mostraram que a confor

mação verdadeira do anel depende muito da natureza dos grupos funcionais, ligados em sua periferia. Devido à falta de conjugação, o anel corrina é bastante flexível e mudanças conformacionais podem ocorrer muito facilmente. Além dos quatro ligantes pirrol equatoriais há, na maioria dos derivados de B_{12} , dois ligantes axiais.

Os vários derivados de B_{12} resultam mais comumente de mudanças nos ligantes axiais, ligados ao cobalto. Em geral, todas as moléculas, que possuem o anel corrina tetrapirrol, chamam-se *corrinóides*. Quando o ligante axial inferior é o nucleotídeo α -5,6-dimetil-benzimidazol, as moléculas são chamadas de *cobalaminas*. Se o ligante axial superior é o cianeto, a molécula é chamada de cianocobalamina ou vitamina B_{12} . Na Tabela 3.1 estão citadas outras cobalaminas(1,2,5):

Tabela 3.1- Nomenclatura de cobalaminas (modificada da referência 1).

Derivados de Co(III)	Vitamina	Ligante axial superior (R).
Aquocobalamina	B_{12a}	R= H_2O
Hidroxocobalamina	B_{12b}	R= OH
Metilcobalamina		R= CH_3
Hidridocobalamina		R= H
Adenosilcobalamina (ou 5'-de-soxiadenosilcobalamina)		R= adenosil (ou 5'-desoxiadenosina)

A adenosilcobalamina é também chamada de *coenzima B_{12}* . Neste composto (6), o grupo adenosil está ligado ao cobalto, através de uma ligação cobalto-carbono. Mais de 80% da vitamina B_{12} presente no fígado de aves e mamíferos ocorrem na forma dessa coenzima.

O derivado metil de B_{12} foi isolado de alguns microrganismos.

As cobalaminas possuem uma propionamida substituída no nitro

gênio. Tal substituinte é um grupo propil conectado através do carbono-2 a um ribonucleotídeo, o qual contém, como base, o 5,6-dimetilbenzimidazol. Esse ribonucleotídeo (5) está unido ao sistema corrínico, por uma ligação de coordenação entre um átomo de nitrogênio do nucleotídeo e o átomo de cobalto, além de uma ligação éster entre o grupo 3'-fosfato do ribonucleotídeo e de uma cadeia lateral do anel corrina.

A combinação de ribose com fosfato denomina-se ribofuranosil-fosfato.

Nas *cobamidas* (7), o ligante axial inferior não existe, mas o grupo ribofuranosil-fosfato ainda está presente. Entretanto, este pode ser removido por hidrólise ácida, dando origem às *cobinamidas*. Como nas cobalaminas (2), o nome de um derivado depende da natureza do ligante axial superior.

A Tabela 3.2 fornece um resumo da nomenclatura de cobalaminas, segundo referência (7) modificada.

Tabela 3.2- Nomenclatura e estrutura de cobalaminas(modificada da referência 7).

Nome	Cobalaminas	Cobamidas	Cobinamidas
Constituintes	Cobalto(III)	Cobalto(III)	Cobalto(III)
	+	+	+
	Corrina	Corrina	Corrina
	substituída	substituída	substituída
	+	+	
	Ribofuranosil-	Ribofuranosil-	
	-fosfato	-fosfato	
	+		
	5,6-Dimetilben-		
	zimidazol		
	+		
	R		

São possíveis estados de oxidação (2) mais baixos, para o átomo de cobalto. Ao produto da redução de um elétron de uma Co(III) cobalamina chama-se de vitamina B_{12r} ou Co(II) cobalamina e ao produto da redução de dois elétrons, de vitamina B_{12s} ou Co(I) cobalamina.

3.3 - Funções bioquímicas da B₁₂

A B₁₂ age nos sistemas biológicos como uma coenzima (2), isto é, liga-se a uma enzima inativa apropriada (a apoenzima), para formar um complexo enzima-coenzima biologicamente ativo. A B₁₂ faz parte do sítio ativo da unidade funcional catalítica. Um número de enzimas dependentes de B₁₂ foi isolado e, elas, caracterizadas.

Geralmente, as enzimas dependentes de B₁₂ classificam-se em duas categorias diferentes:

- as que utilizam coenzima B₁₂ (5'-desoxiadenosilcobalamina) como cofator;
- as que utilizam metilcobalamina como cofator.

A Figura 3.2 mostra a estrutura da coenzima B₁₂, um derivado da vitamina B₁₂.

As enzimas, que usam a coenzima B₁₂ como cofator, efetuam uma reação catalítica, que envolve a transferência de um átomo de hidrogênio. Essas enzimas, às vezes, são chamadas enzimas de transferência de hidrogênio.

As enzimas, que usam a metilcobalamina como cofator, estão envolvidas no metabolismo de fragmentos de um carbono.

Enzimas que utilizam coenzima B₁₂

O esquema seguinte pode ser usado para demonstrar o tipo de reação efetuado por tais enzimas (2):



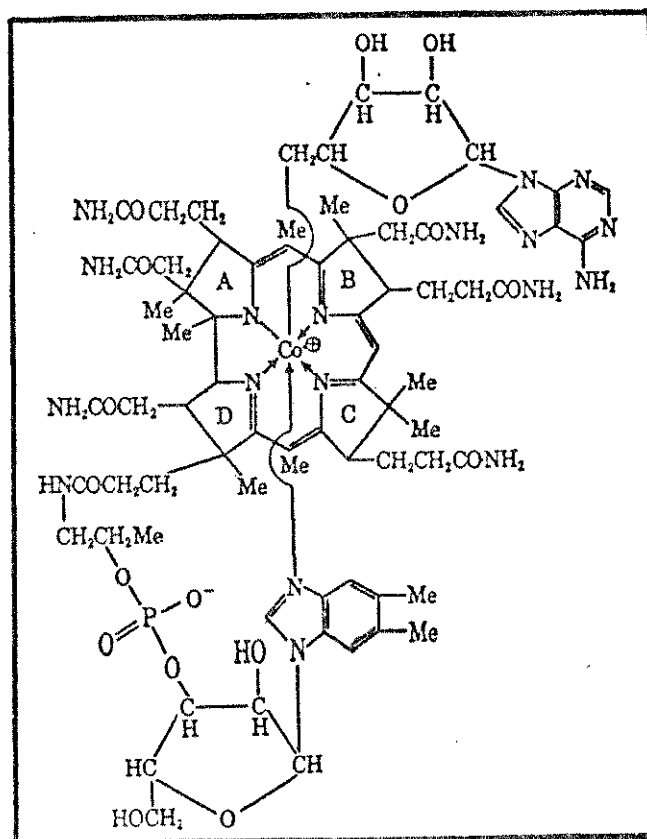


Figura 3.2- A estrutura da coenzima B₁₂. (8)

Um átomo de hidrogênio é abstraído do carbono-b de uma molécula do substrato. Algum grupo, X, é transferido para o átomo de carbono, do qual o hidrogênio foi abstraído e um átomo de hidrogênio toma o lugar do grupo X no carbono-a. O átomo de hidrogênio, que retorna à molécula do substrato, não é, necessariamente, o mesmo que foi originariamente removido. O resultado é um isômero da molécula do substrato original. Às vezes, o produto é instável e irá se decompor, imediatamente, em uma molécula estável. Há grande variedade de grupos X, que podem ser transferidos durante a catálise.

Exemplos de enzimas, que usam a coenzima B₁₂ como cofator : glutamato mutase, metilmalonil CoA isomerase, dioldehidrase, etanolamina amoníaco liase, ribonucleotídeo redutase etc. (2)

A vitamina B₁₂ e o metabolismo de um carbono

Há um número de sistemas enzimáticos, nos quais B₁₂ é um componente necessário, mas, a forma ativa da B₁₂, nestes sistemas, parece ser a enzima ligada à metilcobalamina (2). A propriedade que tais enzimas têm em comum é que todas elas estão envolvidas no metabolismo de um carbono, isto é, efetuam reações onde fragmentos de um carbono (grupos metil) são transferidos de um sítio para outro. Três enzimas desse tipo foram estudadas (2). Entretanto, espera-se que mais reações, dependentes de metilcobalamina como cofator, ainda sejam descobertas.

Sabe-se, até o presente momento, que a metilcobalamina é usada como cofator nas seguintes reações: biossíntese de metionina, formação de metano e síntese de acetato.(2)

Além das referências citadas até este momento, maiores detalhes sobre a estrutura, propriedades físicas, reações etc, de cobalaminas, podem ser encontrados na literatura.(9-13)

3.4 - Química inorgânica da vitamina B₁₂ e compostos-modelo

Introdução

O grande sucesso na determinação da estrutura molecular da coenzima B₁₂ (4,13) surpreendeu a todos, pois revelou a existência de uma ligação do tipo σ , aparentemente estável, entre um átomo de cobalto e um átomo de carbono de um grupo alquil (2,6). Esse composto, então, pertence à categoria dos organometálicos, sendo o único composto organometálico de ocorrência natural, encontrado em Biologia.

Os derivados alquil dos metais de transição, com ligação σ metal-alquil, particularmente os pertencentes à primeira série de transição, geralmente são difíceis de sintetizar e muito instáveis, a menos que os metais de transição estejam em estado de oxidação mais baixo e alguns ligantes do tipo π -ácido (como CO etc) estejam presentes (6).

Por causa disso, um aspecto um tanto quanto intrigante do sistema B_{12} é a estabilidade da ligação metal-carbono.

Enquanto a metilcobalamina só se decompõe termicamente em temperaturas altas, metiltetracarbonilcobalto $[CH_3Co(CO)_4]$, o primeiro composto publicado, que contém uma ligação metil-cobalto, é estável somente abaixo de $-35^\circ C$ (como citado na referência 2). Outros compostos, contendo uma ligação carbono-cobalto, também se mostraram instáveis. (14,15)

Muitas teorias foram elaboradas para explicar a razão da instabilidade das ligações σ metal-alkil, para os metais da primeira série de transição. (16)

Tendo em vista tais fatos e teorias, a estabilidade dos derivados alkil de B_{12} e a facilidade com que eles se formam parecem acontecimentos incomuns.

Naturalmente, a curiosidade levou muitos pesquisadores a tentarem sintetizar compostos similares.

Em 1964, Schrauzer e Kohnle (3) publicaram que as reações do átomo de cobalto na vitamina B_{12} podiam ser simuladas com complexos, muito mais simples. Os complexos de $Co(III)$ (7), com diacetildioxima como ligante equatorial, os quais foram preparados, primeiramente, por Tshugaev, em 1907, são tão semelhantes à vitamina B_{12} , em suas propriedades químicas, que foram considerados compostos-modelo da vitamina B_{12} e denominadas *cobaloximas*, para se enfatizar sua similaridade com as cobalaminas.

A Figura 3.3 mostra a estrutura da cobaloxima.

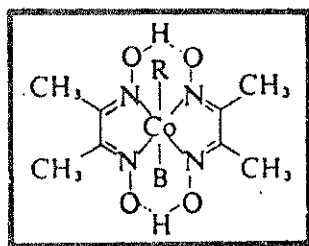


Figura 3.3- Estrutura da cobaloxima (17). De modo mais abrangente, as cobaloximas podem ter o grupo metil substituído por hidrogênio, alkil ou aril. B= base; R= CN, CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 etc. (7)

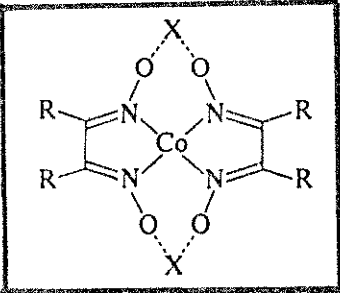
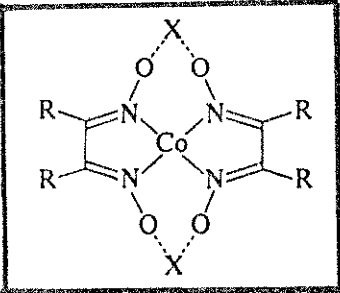
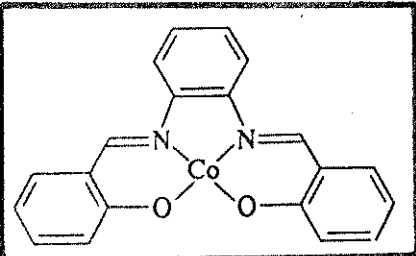
As alquilcobaloximas (2,8) estão entre os mais estáveis compostos organometálicos conhecidos; pois se decompõe somente acima de 200°C e apresentam uma resistência considerável a ácidos concentrados não oxidantes e bases.

Estudos posteriores confirmaram a validade das cobaloximas como compostos-modelo da vitamina B₁₂. (2,8,10,18)

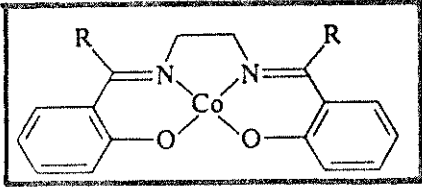
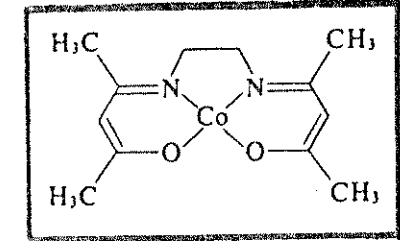
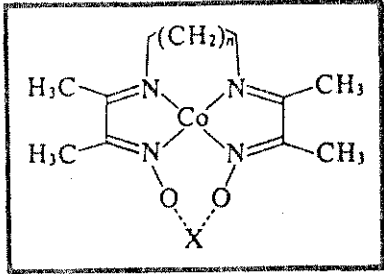
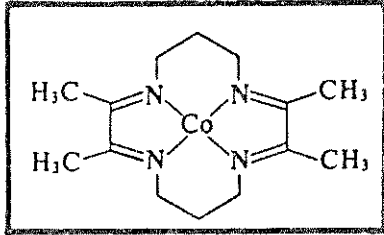
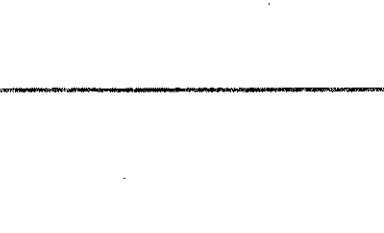
Outros quelatos foram estudados (2,10-12) e propostos como modelos alternativos. Entretanto, tornou-se claro, que as cobaloximas (do tipo apresentado na Figura 3.3), simulavam as reações da vitamina B₁₂ muito melhor, tanto qualitativa, quanto quantitativamente.

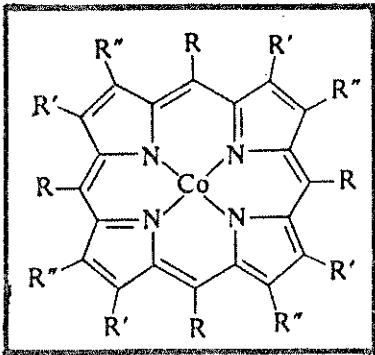
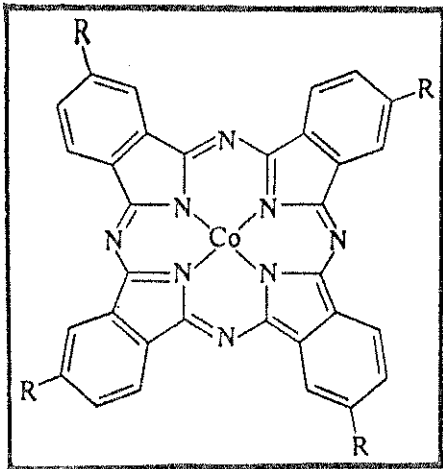
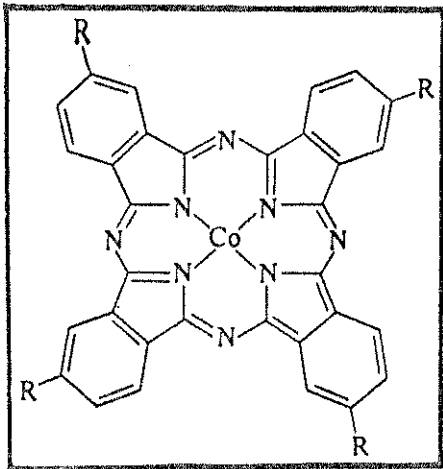
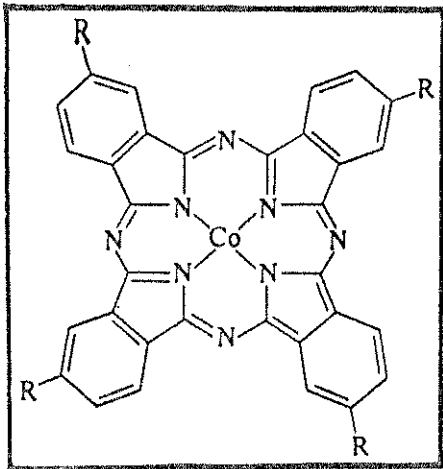
A Tabela 3.3 apresenta algumas estruturas de compostos-modelo da vitamina B₁₂.

Tabela 3.3- Compostos-modelo inorgânico para B₁₂. (11)

Estrutura	Nome	Abreviação
	1.) bis(dimetilglioximato).	(DMG) ₂ , (DH) ₂
	R= CH ₃ ; X=H	
	2.) bis(glioximato).	(GH) ₂
	R= H; X= H	
	3.) bis-difluoreto de boro, derivado com ponte de bis(dimetilglioximato).	(DBF ₂) ₂
	R= CH ₃ ; X= BF ₂	
	4.) bis(salicilaldeído)-fenilenodiimina.	saloph

continuação da Tabela 3.3.

Estrutura	Nome	Abreviação
	5.) bis(salicilaldeído)- etilenodiimina. R= H	salen
	6.) 7,7'-dimetil-bis-(sa licilaldeído)-etilenodii mina. R= CH ₃	7,7'-(CH ₃) ₂ - salen
	7.) bis(acetilacetona)- etilenodiimina.	bae
	8.) diacetilmonoximai- no diacetilmonoximatoimi nopropano. n= 3	(DO)(DOH)pn
	9.) diacetilmonoximai- no diacetilmonoximatoimi noetano. n= 2	(DO)(DOH)en
	10.) 2,3,9,10-tetrametil- 1,4,8,11-tetraaza-ciclo- tetradeca-1,3,8,10-tetra- eno.	tim

Estrutura	Nome	Abreviação
	11.) tetrafenilporfiri- nato.	tpp
	$R = C_6H_5; \quad R' = R'' = H$	
	12.) octaetilporfirina- to.	oep
	$R = H; \quad R' = R'' = CH_2CH_3$	
	13.) aetioporfirinato I.	aetpor
	$R = H; \quad R' = CH_3; \quad R'' = C_2H_5$	
	14.) ftalocianato.	pc
	$R = H$	
	15.) 4,4',4'',4'''-tetra- sulfonatoftalocianato.	tspc
	$R = SO_3^-$	

Verificou-se que a tendência dos ligantes (8) em estabilizar ligações cobalto-carbono é independente da natureza do seu sistema de elétrons- π vertical. Tudo o que se requer é a presença de um íon cobalto em um campo ligante suficientemente forte e essencialmente planar. Os átomos coordenantes não precisam ser, necessariamente, nitrogênio, mas, cianeto (como nas pentacianocobaltatos), ou, então, os átomos de nitrogênio podem ser parcialmente substituídos pelo oxigênio (como nas bases de Schiff, derivadas de salicilaldeído ou acetilacetona).

É importante notar que as cobalto-porfirinas não podem ser reduzidas ao estado de Co(I) sob as condições nas quais a vitamina B_{12s} é obtida(7,8). A incapacidade do ligante porfirina em estabilizar o estado de valência Co(I), em meio aquoso, limitou a utilização de cobalto-porfirinas como modelos para as corrinas e talvez seja o

motivo pelo qual os primeiros não foram utilizados na evolução química.

Apesar de já haver grande variedade de compostos-modelo, é possível encontrar, em publicações recentes (19,20), a descrição de novos compostos. Tal fato indica que a busca por esse tipo de compostos ainda não terminou.

Estrutura molecular de cobaloximas

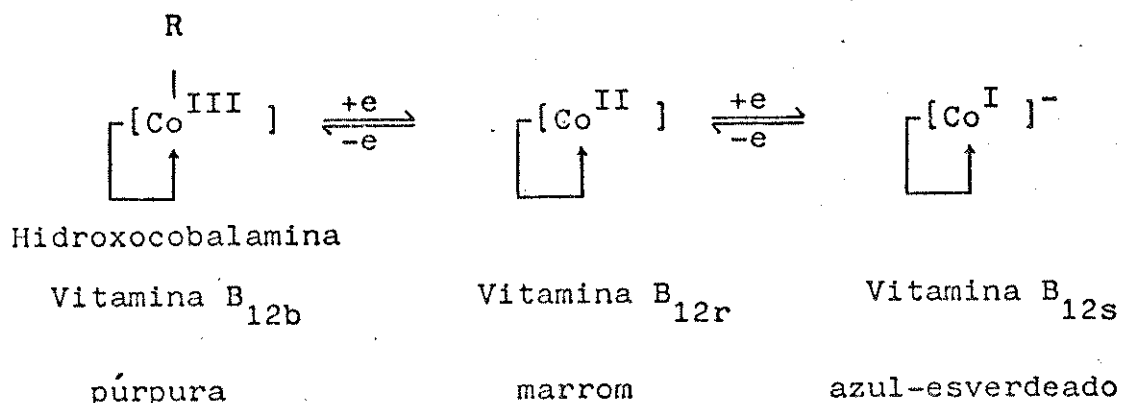
A estrutura da primeira organocobaloxima (onde R= metoxycarbonilmetil e B= piridina) foi determinada por Lenhert (21), em 1967. Observou-se que o comprimento das ligações Co-N no plano era idêntico ao observado na coenzima B₁₂. O comprimento da ligação Co-C axial também é o mesmo, mas a ligação axial Co-N é um pouco mais curta na cobaloxima, quando comparada à cobalamina. Conclui-se, então, que o átomo de cobalto nas cobaloximas possui uma carga parcial positiva um pouco maior do que nas cobalaminas.(7,8)

Como a dimetilglioxima impõe restrições estéricas menores do que o ligante corrina, a estabilidade das cobaloximas é frequentemente maior do que a das correspondentes cobalaminas. Alquilcobaloximas secundárias podem ser preparadas e isoladas, sem qualquer dificuldade. Tal fato, entretanto, não assegura a existência da cobalamina correspondente.(8)

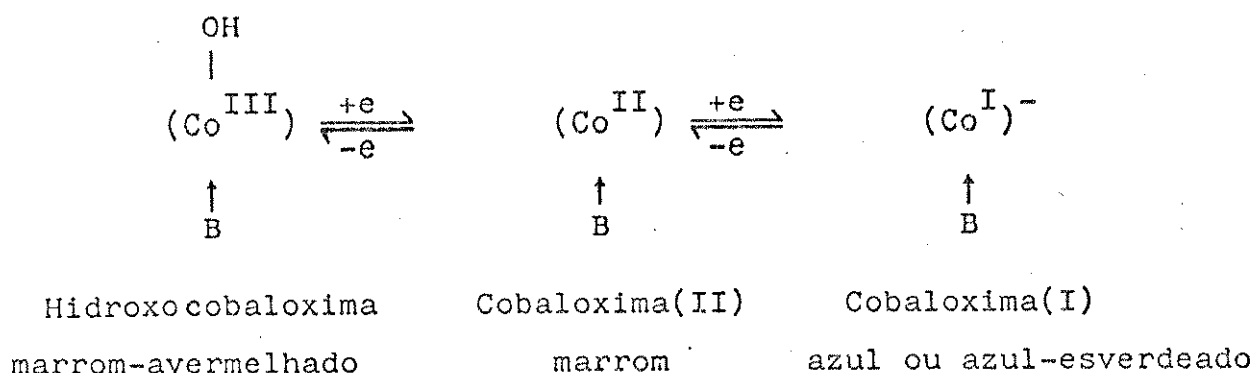
Maiores informações, relacionadas com as propriedades estruturais de cobalaminas, uma variedade de cobaloximas e outros compostos-modelo estão em um recente review (22) e referências citadas no mesmo.

Estados de oxidação da vitamina B₁₂

A atividade biológica das coenzimas da vitamina B₁₂ deve estar associada, sem dúvida, à presença do cobalto, cujos potenciais de oxidação-redução são modificados por sua incorporação no sistema corrina. Desse modo, o cobalto pode agora existir, não apenas no estado bivalente e trivalente, mas também no estado monovalente.(7)



As cobaloximas comportam-se de maneira semelhante(23):



Cianocobalamina ou alquilcobalaminas possuem o átomo de cobalto formalmente, no estado de oxidação 3+ (2). Complexos de Co(III) possuem propriedades magnéticas e espectroscópicas, que podem ser explicadas em termos de uma configuração d⁶, a qual, usualmente, assume estrutura octaédrica, ou octaédrica levemente distorcida, pois só assim haverá um máximo de estabilização pelo campo ligante.(6)

As espécies de Co(III) podem ser reduzidas, em um elétron, para uma espécie Co(II), B_{12r}; e então para uma espécie Co(I), B_{12s}.

B_{12r} - (Co^{II}) - pode ser obtida pelos seguintes métodos(6):

- redução química de B₁₂;
- redução eletrolítica de B₁₂ - polarográfica ou potenciostática;
- oxidação aeróbica de B_{12s};
- fotólise anaeróbica de R-B₁₂.

B_{12r}, uma espécie de Co(II), é um complexo d⁷ de spin baixo (2,6). Como tal, contém um elétron desemparelhado, sendo o único derivado paramagnético de B₁₂, se for monomérico. O elétron desemparelhado localiza-se no orbital 3d_{z²}. Sob muitas condições, B_{12r} é um

complexo pentacoordenado, com o benzimidazol no quinto sítio de coordenação. Na presença de excesso de uma base de Lewis forte, tal complexo pode tornar-se hexacoordenado, mas esse procedimento é incomum.

O complexo pode ser oxidado muito facilmente, por oxigênio atmosférico, formando aquocobalamina. Portanto, aconselha-se guardá-lo sob condições anaeróbicas. Sabe-se, também, que a B_{12r} , em solução, é capaz de desproporcionar-se para B_{12s} e B_{12a} .(6)

$B_{12s} - (Co^I)$ - pode ser obtida pelos seguintes métodos(6):

- a partir de B_{12} ou $B_{12r} - (Co^{II})$ - por uma redução enzimática;
- redução química com agentes redutores, tais como: Na/Hg ou BH_4^- ;
- redução eletrolítica.

B_{12s} , espécie de $Co(I)$, é um complexo d^9 de spin baixo(2,6). Os complexos de B_{12s} podem possuir uma estrutura tetracoordenada (planar) ou pentacoordenada (pirâmide tetragonal).

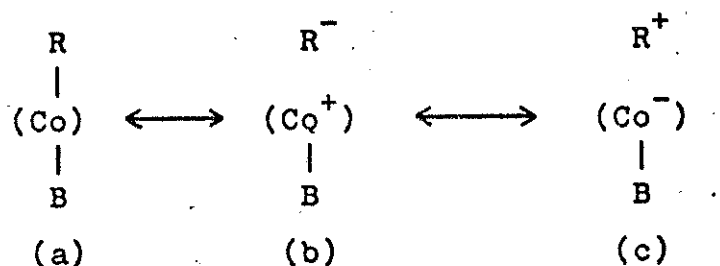
Devido ao estado de oxidação baixo e à estrutura tetragonal, os dois elétrons, no orbital d_{z^2} , conferem, aos complexos de $Co(I)$, caráter fortemente nucleofílico. A nucleofilicidade de complexos $Co(I)$ em B_{12s} e compostos-modelo foi estudada em detalhes por Schrauzer e colaboradores.(24)

A vitamina B_{12s} é um intermediário muito importante na síntese de derivados alquilcobalamina. Para sintetizar a metilcobalamina, por exemplo, gera-se B_{12s} , a qual reagirá rapidamente com iodeto de metila, fornecendo o produto desejado. Muitos outros alquil derivados podem ser preparados de maneira similar. (2)

Estabilidade da ligação cobalto-carbono

O sucesso na síntese de qualquer organocobaloxima depende, invariavelmente, da estabilidade da ligação cobalto-carbono.(20)

Alquilcobalaminas e cobaloximas são complexos termicamente estáveis. Uma possível maneira de expressar a estabilidade da ligação axial cobalto-carbono é por meio de estruturas de ressonância, onde a estrutura (a) é a mais importante (7):



Vale ressaltar que, nos complexos de cobalto bis(bidentado) e tetradentado, o número de ligantes axiais depende diretamente do estado de oxidação do átomo de cobalto central. (20)

Geralmente, Co(III) está ligado a dois ligantes axiais (R, B), Co(II) a um ligante (B) e Co(I) a um ligante (B) ou a nenhum.

Tal decréscimo no número de coordenação é descrito, qualitativamente, por uma ligação multicêntrica (25), R-Co-B, onde o ligante axial combina seus orbitais σ com os orbitais do metal, de substancial caráter d_{z^2} .

Cálculos de Orbital Molecular (25) indicam que a interação do orbital sp^1 do carbono (ligado ao metal) com os orbitais $3d_{z^2}$, $4p_z$ e $4s$ do cobalto é a principal responsável pela estabilização da ligação cobalto-carbono.

Se o grupo orgânico (R) for carbono hibridizado sp^2 ou sp , haverá interação do orbital π do carbono com os orbitais $3d_{xz}$ e $3d_{yz}$ do cobalto, ocasionando maior estabilização da ligação axial.

Então, para um ligante axial inferior (B) similar, o comprimento da ligação cobalto-carbono, em organocobaloximas, é aproximadamente 2,00; 1,96 e 1,90 Å para carbonos hibridizados sp^3 , sp^2 e sp , respectivamente.

Essa tendência, entretanto, poderá ser alterada, se o átomo de carbono possuir substituintes volumosos.

A influência eletrônica do ligante equatorial (influência eletrônica cis) ou da base axial (influência eletrônica trans) com relação à estabilidade da ligação cobalto-carbono em organocobaloximas é menos pronunciada (11). Atribui-se tal fato à menor deslocalização de elétrons- π no ligante dimetilglioxima e à forte influência trans-axial do grupo orgânico (R) sobre a base (B).

Apesar disso, a habilidade σ -doadora da base tem considerá-

vel efeito sobre a estabilidade da ligação cobalto-carbono. Então, ligantes com maior caráter básico estabilizam complexos organocobalto (III), com relação ao produto de dissociação Co(II) , aumentando a energia de dissociação da ligação cobalto-carbono. (26)

Diferentemente dos fatores eletrônicos, os fatores estéricos têm importância significativa na estabilidade da ligação cobalto-carbono (20). A importância dessa influência surgiu, principalmente, da determinação, por raios-X, das estruturas de um número de complexos organocobalto. Tais medidas revelaram significativo alongamento, com consequente enfraquecimento, da ligação cobalto-carbono, à medida que aumenta o volume estérico dos ligantes axiais (R e/ou B). Parece haver relação linear entre o comprimento da ligação cobalto-carbono e um número de substituintes sobre o carbono- α ligado ao metal.

Além disso, observou-se que o ligante equatorial apresenta significativa distorção conformacional, estericamente induzida, em sua planaridade.

Em geral, o deslocamento do átomo de cobalto é na direção do mais volumoso entre os dois ligantes axiais, enquanto o plano formado pela dimetilglioxima curva-se na direção contrária.

A energia de dissociação da ligação cobalto-carbono, de muitos complexos organocobalto e da coenzima B_{12} , foi recentemente estimada por Halpern (26). Para os complexos organocobalto, tal energia encontra-se na faixa de 71-126 kJ/mol, enquanto para a coenzima B_{12} o valor foi estimado em 109 kJ/mol.

O baixo valor encontrado sugere que essa ligação é muito fraca se comparada a outras ligações metal-carbono, sendo susceptível à clivagem homolítica, possivelmente efetuada por radiação visível.

A estabilidade relativa da ligação cobalto-carbono, com respeito ao estado de oxidação do metal, pode ser melhor compreendida através da Figura 3.4, onde se delineiam as várias possibilidades de clivagem da ligação cobalto-carbono. (20)

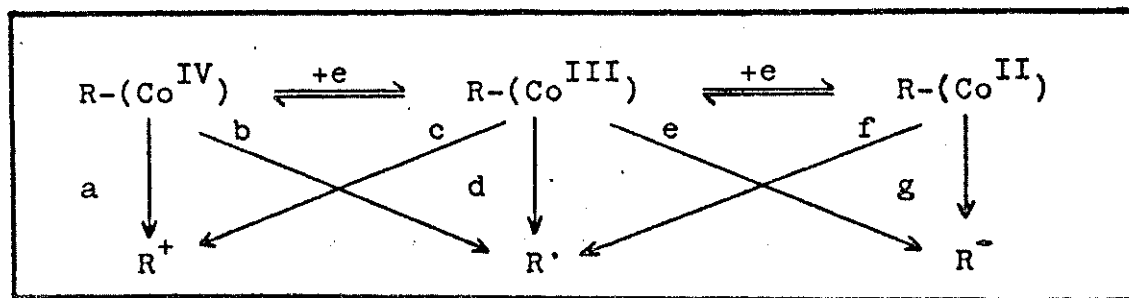


Figura 3.4- Estabilidade relativa da ligação (Co-C). (20)

O grupo R pode reagir como um eletrófilo em $R-(Co^{IV})$ (caminho a), como um radical em $R-(Co^{III})$ (caminho d) ou como um nucleófilo em $R-(Co^{II})$ (caminho g). Entretanto, a redução ou oxidação de $R-(Co)$ pode acontecer por outras rotas, como b, c, e e f.

Vale ressaltar que apenas os complexos organocobalto (III) são suficientemente estáveis para serem isolados.

Da discussão precedente, parece certo que, em todos os compostos organocobalto sintetizados, há equilíbrio entre fatores eletrônicos e estéricos, surgido dos ligantes axial e equatorial, bem como do estado de oxidação do metal.

Métodos gerais de síntese de organocobaloximas

Todos os complexos organocobalto isolados no estado de oxidação 3+ são estáveis (20). A síntese desses complexos é efetuada a partir de substratos com (Co^I) , (Co^{II}) e (Co^{III}) , sendo que uma variedade de métodos está disponível na literatura.(10-12,20)

Para a escolha do método adequado é necessário conhecer a natureza exata do potencial de redução do cobalto nos vários estados de oxidação. Os potenciais de oxidação/redução de um e/ou dois elétrons para grande número de quelatos de $Co(III)$ já são conhecidos, dependendo os valores tanto dos ligantes axial e equatorial como da natureza do solvente.(27,29)

Como a redução do metal de $3+ \rightarrow 2+ \rightarrow 1+$ é acompanhada pela saída do ligante axial, tais potenciais dependem da constante de formação do complexo dos ligantes axiais com cobalto em diferentes estados de oxidação.

Os métodos preparativos de organocobaloximas podem ser clas-

sificados em quatro categorias principais (20):

- A - reação de (Co^{I}) ou espécies hidreto de cobalto com reagente eletrofílico;
- B - reação de reagentes (Co^{II}) com radicais livres;
- C - reação de complexos (Co^{III}) com nucleófilos;
- D - modificação de um complexo organocobalto.

A Tabela 3.4 traz um sumário dos métodos de preparação de complexos organocobalto(III).

Entre as muitas espécies de organocobaloximas existentes, algumas há muito pouco encontradas na literatura (20):

- cobaloximas com átomo de carbono- α terciário;
- cobaloximas óticamente ativas;
- cobaloximas com ponte intramolecular.

Cobaloximas possuindo um átomo de carbono terciário, ligado ao cobalto, são difíceis de sintetizar. Tal fato se deve ao considerável enfraquecimento da ligação cobalto-carbono nesses complexos, bem como à susceptibilidade que possuem para eliminar hidreto de cobalto, sob as condições da reação. Alguns exemplos desse tipo de cobaloxima podem ser encontrados na literatura.(20,30)

Sendo as organocobaloximas usadas como catalizadores em muitas reações, cobaloximas óticamente ativas foram sintetizadas com o intuito de se obterem informações precisas sobre os processos elementares de tais reações catalíticas.(20,31)

Cobaloximas com ponte intramolecular foram sintetizadas para estudar a reação enzimática, dependente de B_{12} , de metilmalonil CoA mutase.(32)

Tabela 3.4- Sumário dos métodos de preparação de complexos organocobalto (III). (20)

Tipo	Reagente inorgânico	Substrato orgânico	Produtos
A.1	(Co ^I)	RX; X= haleto, tosionato etc.	R(Co ^{III}) + X ⁻
	(Co ^I)	$\overline{\text{RCHCH}_2\text{X}}$; X=O, NH etc.	RCHOCH ₂ (Co ^{III})
	(Co ^I)	XCH=CHPh; X=Br, Cl	PhCH=CH(Co ^{III})+X ⁻
	(Co ^I)	XCH=CH ₂ ; X=CN etc.	XCH ₂ CH ₂ (Co ^{III})
	(Co ^I)	XC≡CH; X=Ph etc.	XCH=CH(Co ^{III})
A.2	H(Co ^{III})	RCH=CH ₂	MeCHR(Co ^{III})
	H(Co ^{III})	RC≡CH	CH ₂ =CR(Co ^{III})
	H(Co ^{III})	PhNH ₂ /HCHO	PhNHCH ₂ (Co ^{III})+H ₂ O
	(Co ^{II})	RX; X= haleto	R(Co ^{III})+X(Co ^{III})
B	(Co ^{II})	RNHNH ₂ /O ₂	R(Co ^{III})+N ₂ +H ₂ O
	(Co ^{II})	RCMe ₂ OOH	R(Co ^{III})+ OH(Co ^{III}) +Me ₂ CO

continuação da Tabela 3.4.

Tipo	Reagente inorgânico	Substrato orgânico	Produtos
C	$X(\text{Co}^{\text{III}})$; X = haleto	RM; M = metal	$\text{R}(\text{Co}^{\text{III}}) + \text{MX}$
	$X(\text{Co}^{\text{III}})$; X = haleto	$\text{CH}_2 = \text{CHOR}/\text{ROH}$	$(\text{RO})_2\text{CHCH}_2(\text{Co}^{\text{III}})$
	$\text{RO}(\text{Co}^{\text{III}})$	R^1CH_3 ; $\text{R}^1 = \text{CN etc.}$	$\text{R}^1\text{CH}_2(\text{Co}^{\text{III}}) + \text{ROH}$
D	$\text{RO}_2\text{CCH}_2(\text{Co}^{\text{III}}) + \text{OH}^- / \text{H}^+$		$\text{HO}_2\text{CCH}_2(\text{Co}^{\text{III}})$
	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2(\text{Co}^{\text{III}}) + \text{Ac}_2\text{O}/\text{ROH}/\text{RCO}_2\text{H}$		$\text{XOCH}_2\text{CH}_2(\text{Co}^{\text{III}})$; X = Ac, R, CO_2R .

Espectro eletrônico

Compostos organocobalto (III) são muito coloridos e geralmente resultam em espectros eletrônicos um tanto quanto complexos. Apesar disso, a espectroscopia eletrônica de absorção é um dos métodos mais convenientes para a identificação de determinado derivado de B_{12} , pois pequenas quantidades desses compostos podem dar informações sobre propriedades eletrônicas e estruturais. (2,11,12)

O espectro dos derivados mais comuns é muito característico. A Figura 3.5 mostra o espectro eletrônico dos vários estados de oxidação da B_{12} , ou seja, B_{12a} ($Co^{III}-H_2O$); B_{12r} (Co^{II}) e B_{12s} (Co^I).

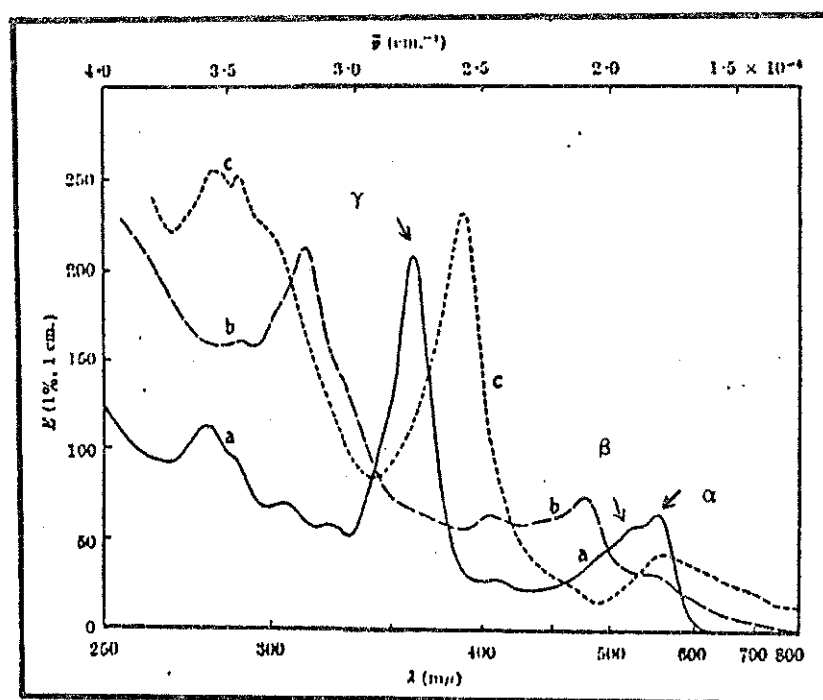


Figura 3.5- O espectro de absorção de (a) —, vitamina B_{12} em água; (b) ----, B_{12r} ; (c), B_{12s} . (33)

O espectro das cobalaminas é dominado por transições $\pi-\pi^*$, associadas ao macrociclo corrina (25). As transições π , na região de 450-550nm, foram designadas como α e, onde uma estrutura fina vibracional é evidente, designou-se como β . As transições intensas entre 350 e 400nm foram designadas como γ . Outras bandas, como D e E (como citado nas referências 11 e 12).

As bandas de transferência de carga associadas à ligação

cobalto-carbono são fracas e, conseqüentemente, obscurecidas pelas bandas mais intensas $\pi-\pi^*$.

As posições e intensidades das bandas de absorção são afetadas pela temperatura, solvente, pH e mudanças nas cadeias laterais do anel corrina ou nos ligantes axiais.

As cobaloximas exibem um espectro eletrônico, muito mal definido, na região de 250-400nm.(20)

Apesar disso, espectros de absorção de alquilcobaloximas e outros compostos-modelo de B_{12} , são caracterizados por fortes bandas na região de 400-500nm ($\epsilon=1000$) (11,20). Tal transição, atribuída à ligação cobalto-carbono, é sensível ao ligante axial trans bem como ao caráter 2s do carbono axial ligado ao átomo de cobalto.(20)

Em outras palavras, essa transição é deslocada para menores comprimentos de onda, quando o carbono- α se torna mais eletronegativo, mais "elétron-aceptor" (quando aumenta seu caráter s) bem como com o aumento da habilidade σ -doadora da base axial ou dos ligantes equatoriais.(25)

Schrauzer e colaboradores (25) atribuíram essa transição a uma banda de transferência de carga Co-C, a qual envolve a promoção de um elétron do orbital σ -ligante, preenchido de mais alta energia, ao correspondente orbital σ -antiligante.

Ochiai e colaboradores (34) atribuíram essa mesma banda a uma transição d-d, sendo que os coeficientes de extinção, relativamente altos, foram atribuídos ao elevado grau de covalência na ligação metal-ligante e à ausência de um centro de simetria.

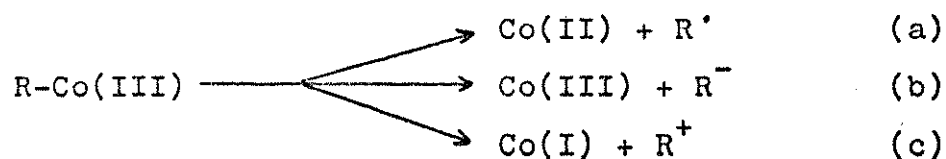
Yamano e colaboradores (35) atribuíram, também, essa banda a uma transição d-d.

A transição $\pi-\pi^*$, devida ao ligante equatorial dimetilgloximato, aparece em 240nm.(11,20)

Maiores detalhes sobre a espectroscopia eletrônica de cobalaminas, cobaloximas e outros compostos-modelo, bem como dados referentes a espectros vibracionais, raman, ressonância magnética nuclear etc, encontram-se na literatura.(2,6,11,12,20)

*Reações de clivagem da ligação Co-C de compostos
organocobalto*

A ligação cobalto-carbono de complexos organocobalto(III) sofrem várias reações de clivagem. A quebra dessa ligação pode acontecer tanto por via homolítica (a) como por caminhos heterolíticos (b e c).(11)



A clivagem homolítica da ligação cobalto-carbono pode ser obtida através de fotólise, termólise, inserções de oxigênio e dióxido de enxofre na ligação cobalto-carbono etc.(11)

A clivagem heterolítica dessa ligação, através de eletrófilos, nucleófilos, métodos eletrolíticos etc.(11)

De maior interesse para este trabalho é a clivagem heterolítica da ligação cobalto-carbono, efetuada por eletrófilos, de modo particular quando o eletrófilo em questão é o íon Hg(II).

Muitos complexos organocobalto(III) reagem com íons Hg(II).



A primeira reação desse tipo, a reação de HgCl₂ com [CH₃Co(CN)₅]³⁻ para formar CH₃HgCl foi publicada por Halpern e Maher (36), em 1964. Desde então, pesquisas sobre pentacianetos, corrinóides e cobaloximas forneceram informações sobre vários aspectos dessa reação.

Entretanto, vale ressaltar que estudos mais profundos sobre a dealquilação de complexos alquilcobalto(III) só começaram após Wood e colaboradores (37) mostrarem que Hg(II) era metilado por uma bactéria metanogênica. A importância biológica e ecológica dessa reação já foi discutida nos capítulos anteriores.

Adin e Espenson (38) estudaram a reação de alquilcobaloximas com Hg(II) em maiores detalhes.

Tal estudo focalizou a cinética e os produtos das reações de $[\text{RCo(DMG)}_2\text{H}_2\text{O}]$ com íons Hg(II) em ácido perclórico aquoso.

As reações são de primeira ordem, com relação ao mercúrio e à cobaloxima (segunda ordem global).

Como a velocidade é drasticamente reduzida pela adição de íons cloreto (isto é, Hg(II) é mais reativo do que HgCl^+ etc), concluíram que a reação se processava por um mecanismo $\text{S}_{\text{E}}2$, ao invés de um mecanismo $\text{S}_{\text{E}}1$.

Como a velocidade também é reduzida por substituição no carbono- α ($\text{Me} > \text{Et} > \text{i-Pr}$), mas não no carbono- β ($\text{Et} \approx \text{n-Pr} \approx \text{i-Bu}$), chegaram à conclusão de que o íon Hg(II) ataca o átomo de carbono coordenado do mesmo lado onde se encontra o átomo de cobalto. Propuseram, também, a existência de um intermediário, no qual o mercúrio está coordenado a um dos átomos de nitrogênio doadores do ligante equatorial.

Schrauzer e colaboradores (39) relataram o estudo cinético da reação de dealquilação de $[\text{RCo(DMG)}_2\text{Py}]$ e acetato de mercúrio II.

Constatarem que as velocidades variavam com R, de modo que $\text{Me} > \text{Et}$ e, para outros R, alquilas primárias $>$ alquilas secundárias.

Infelizmente, uma comparação direta entre estes dados e os relatados anteriormente, para os complexos aquo, os quais poderiam fornecer alguma evidência sobre o efeito trans-labilizante relativo da água e da piridina, não foi possível, devido a diferenças na força iônica e na natureza das espécies de Hg(II) .

Essas duas publicações foram as pioneiras no relato de estudos envolvendo a reação de íons Hg(II) e cobaloximas.

Posteriormente, efetuaram-se estudos com outros compostos-modelo, permitindo uma análise mais criteriosa do comportamento dessa reação, frente a variações no sistema ligante equatorial, nos ligantes axiais e, até mesmo, no "contra-ânion" para o Hg(II) .

O sistema ligante equatorial tem grande efeito sobre a velocidade da reação. Para complexos metilcobalto(III), Espenson e colaboradores (40) acharam que a velocidade de dealquilação por Hg(II)

diminuía, à medida que a densidade eletrônica sobre o cobalto, devida ao quelato equatorial, também diminuía. Encontrou-se a seguinte ordem: saloph = salen >> (DMG)₂ > (DO)(DOH)pn >> tim.

O complexo (DO)(DOH)pn tem uma carga total 1+, enquanto o complexo tim tem uma carga 2+. A metilcobalamina foi colocada entre os complexos metil com base de Schiff e as metilcobaloximas, em termos de reatividade.

Compostos dimetilcobalto(III) (41) dealquilam mais facilmente. Tal fato se deve à ligação cobalto-carbono ser relativamente fraca, nesses complexos.

Se o sistema ligante equatorial pode ser protonado, tal como ocorre com a cobaloxima (38,42) ou bases de Schiff (40), observa-se diminuição na velocidade em pH baixo (meio ácido).

Todas estas observações confirmam que o Hg(II) está atuando como eletrófilo.

De modo geral, o complexo metilcobalto(III), para um mesmo sistema equatorial, é dealquilado por Hg(II) mais rapidamente, quando comparado com grupos alquil, substituídos nos carbonos α e β (38,39,43,44). Na verdade, compostos Co(III) com alquilas secundárias mostram uma tendência muito pequena para efetuar essa reação, exceto no caso de ciclohexilcobaloximas.(45)

As velocidades de dealquilação de benzilcobaloximas para-substituídas diminui, à medida que a habilidade "elétrón-acceptora" do substituinte, aumenta. Esse é, justamente, o comportamento esperado no caso de um ataque eletrofílico, por parte do íon Hg(II).(42)

A influência da base trans-axial sobre a velocidade e o curso da reação é motivo de considerável controvérsia e publicações conflitantes, especialmente no caso de cobalaminas. Nas corrinas, o grupo benzimidazol coordenado tem efeito labilizante, com relação a água (39,46); e nas cobaloximas, o imidazol tem efeito trans-labilizante maior do que a água (47). O motivo da controvérsia é se o Hg(II) complexa com o grupo 5,6-dimetilbenzimidazol, em uma etapa de pré-equilíbrio, antes que a dealquilação ocorra. Chu e Gruenwedel (46) afirmam que, sob as condições empregadas por Wood (usando acetato de mer-

cúrio), não ocorria nenhuma complexação de Hg(II) com benzimidazol antes da dealquilação. Em água não tamponada, entretanto, a complexação de Hg(II) é viável e a demetilação de metilcobalamina não ocorre em apenas uma etapa.(46)

De qualquer maneira, a forma "base-off" reage muito mais lentamente do que a forma "base-on" e pode ser ignorada (48). Uma complexação prévia de Hg(II) e complexos alquilcobalto(III) também foi proposta para os ligantes (DO)(DOH)pn e salen.(49)

Estudou-se, ainda, a função do "contra-ânion" para Hg(II). Para metilcobalamina, a velocidade de dealquilação por sais de Hg(II) decresce na ordem $\text{AcO}^- \gg \text{Cl}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- \gg \text{CN}^-$.(48)

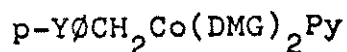
Essa ordem foi interpretada tendo por base a habilidade dos sais de mercúrio em se dissociar (48). Contudo, tal interpretação tem sido questionada (46,50), sob alegação de constituir apenas parte do panorama geral. A velocidade de dealquilação de metilcobalamina decresce, à medida que íon haleto é adicionado; o efeito é muito grande para o primeiro haleto adicionado e diminui de importância para adições subsequentes (50). O efeito dos ânions foi, então, interpretado como refletindo a habilidade que possuem, como ligantes, para modificar a natureza eletrofílica do metal.(50)

Maiores detalhes sobre essa reação, bem como sobre a clivagem da ligação cobalto-carbono, efetuada por outros eletrófilos, estão na literatura.(2,10,11)

Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo o estudo cinético das reações dos derivados benzila de cobaloxima com $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, em HClO_4 aquoso, usando-se um conjunto de condições-padrão.

O estudo envolve onze compostos de fórmula geral:



onde Y = MeO, Me, Et, i-Pr, H, F, Cl, Br, COOH, CN e NO_2 .

Tal variedade de substituintes é necessária, visto que se pretende determinar a influência dos substituintes do anel sobre a velocidade da reação de benzilação.

A partir de estudos, em que serão variadas a concentração de ácido e a força iônica presentes no meio reacional, pretende-se propor um mecanismo para essa reação.

Com este estudo espera-se, então, obter uma visão mais clara e profunda das interações do mercúrio com o meio ambiente.

3.5 - Bibliografia

- 1- Golding, B.T.; Sellars, P.J.; *Educ. in Chem.*(1983),20,204.
- 2- Brown, D.G.; *Prog. Inorg. Chem.*(1973),18,177.
- 3- Schrauzer, G.N.; Kohnle, J.; *Chem. Ber.*(1964),97,3056.
- 4- Hodgkin, D.C., et al.; *Nature*(1955),176,325.
- 5- Lehninger, A.L.; "Bioquímica", tradução da 2ª edição americana, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, p.238-240(1978).
- 6- Ochiai, E.I.; "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Allyn and Bacon, Inc.; Boston, cap.12(1977).
- 7- Schrauzer, G.N.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*(1976),15,417.
- 8- Schrauzer, G.N.; *Acc. Chem. Res.*(1968),1,97.
- 9- Pratt, J.M.; "Inorganic Chemistry of Vitamin B₁₂", Academic Press Inc. Ltd.; London, (1972).
- 10- Pratt, J.M.; Craig, P.J.; *Adv. Organomet. Chem.*(1973),11,331.
- 11- Toscano, P.J.; Marzilli, L.G.; *Prog. Inorg. Chem.*(1984),31, 105.
- 12- Dodd, D.; Johnson, M.D.; *J. Organomet. Chem.*(1973),52,1.
- 13- Addison, A.W.; Cullen, W.R.; Dolphin, D.; James, B.R.; "Biological Aspects of Inorganic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc.; New York, cap.8(1977).
- 14- Chatt, J.; Shaw, B.L.; *J. Chem. Soc.*(1961),285.
- 15- Heck, R.F.; Breslow, D.S.; *J. Am. Chem. Soc.*(1960),82,750,4438.
- 16- Coates, G.E.; Green, M.L.H.; Wade, K.; "Organometallic Compounds", vol.2; Chapman and Hall Ltd., USA, cap.7(1968).
- 17- Ochiai, E.I.; "Bioinorganic Chemistry, An Introduction", Allyn and Bacon, Inc.; Boston, p.319(1977).
- 18- Schrauzer, G.N.; Windgassen, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*(1966),88 , 3738.
- 19- van Arkel, B., et al.; *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*(1988),107,23.
- 20- Gupta, B.D.; Roy, S.; *Inorg. Chim. Acta*(1988),146,209.
- 21- Lenhert, P.G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*(1967),980.
- 22- Randaccio, L., et al.; *Chem. Soc. Rev.*(1989),18,225.
- 23- Schrauzer, G.N.; Windgassen, R.J.; Kohnle, J.; *Chem. Ber.* (1965), 98,3324.

- 24- Schrauzer, G.N.; Deutsch, E.; Windgassen, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.*
(1968), 90, 2441.
- 25- Schrauzer, G.N.; Lee, L.P.; Sibert, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.*
(1970), 92, 2997.
- 26- Halpern, J.; *Science* (1985), 227, 869.
- 27- Benedetti, A.V., et al.; *J. Electroanal. Chem.* (1982), 133, 45.
- 28- Costa, G.; Puxeddu, A.; Tavagnacco, C.; *J. Organomet. Chem.* (1985),
296, 161.
- 29- Halpern, J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1985), 24, 274.
- 30- Schrauzer, G.N.; Windgassen, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1967), 89 ,
1999.
- 31- Baba, S.; Ohgo, Y.; Takeuchi, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1987), 60,
3967.
- 32- Brown, K.L., et al.; *J. Am. Chem. Soc.* (1975), 97, 7338.
- 33- Beaven, G.H.; Johnson, E.A.; *Nature* (1955), 176, 1264
- 34- Ochiai, E.I., et al.; *J. Am. Chem. Soc.* (1969), 91, 3201.
- 35- Yamano, Y.; Masuda, I.; Shinra, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1971),
44, 1581.
- 36- Halpern, J.; Maher, J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* (1964), 86, 2311.
- 37- Wood, J.M.; Kennedy, F.S.; Rosen, C.G.; *Nature* (1968), 220, 173.
- 38- Adin, A.; Espenson, J.H.; *Chem. Commun.* (1971), 653.
- 39- Schrauzer, G.N., et al.; *Tetrahedron Lett.* (1971), 275.
- 40- Espenson, J.H.; Bushey, W.R.; Chmielewski, M.E.; *Inorg. Chem.*
(1975), 14, 1302.
- 41- Espenson, J.H., et al.; *Inorg. Chem.* (1976), 15, 906.
- 42- Abley, P.; Dockal, E.R.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95,
3166.
- 43- Hill, H.A.O., et al.; *Chem. Commun.* (1970), 341.
- 44- Magnuson, V.E.; Weber, J.H.; *J. Organomet. Chem.* (1974), 74, 135.
- 45- Tada, M.; Ōgawa, H.; *Tetrahedron Lett.* (1973), 2639.
- 46- Chu, V.C.W.; Gruenwedel, D.W.; *Bioinorg. Chem.* (1977), 7, 169.
- 47- Kim, J.-Y., et al.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1971), 44, 300.
- 48- Robinson, G.C., et al.; *J. Am. Chem. Soc.* (1977), 99, 4969.
- 49- Tazher, G., et al.; *J. Organomet. Chem.* (1974), 81, 107.
- 50- Thayer, J.S.; *Inorg. Chem.* (1981), 20, 3573.

Capítulo 4

Procedimento Experimental

4.1 - Considerações gerais

Neste trabalho, realizou-se somente o estudo cinético das reações, não tendo sido sintetizada ou caracterizada nenhuma substância.

Em publicação anterior (1), encontra-se a verificação da estequiometria da reação por meio de titulação espectrofotométrica.

Encontra-se também descrito o procedimento usado para isolar e caracterizar os produtos da reação. Em vista disso, não se repetiram tais verificações.

Toda a vidraria utilizada foi padronizada e encontra-se dentro das especificações do fabricante.

Neste trabalho, utilizaram-se somente substâncias de pureza analítica.

4.2 - Reagentes e soluções

Ácido perclórico - 11,65M (HClO_4 - p.a., Merck).

Padronizou-se, segundo a literatura (2), usando-se hidróxido de sódio (p.a., Merck) como titulante e fenolftaleína (Merck) como indicador.

Perclorato de sódio - 7,12M ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - p.a., Merck).

Dissolveram-se 500g de perclorato de sódio, em um balão de 500mL, com água destilada. Padronizou-se com resina de troca catiônica (Dowex 50W-X8), segundo método adaptado da literatura.(3)

A solução eluída da coluna foi titulada com hidróxido de sódio na presença de fenolftaleína como indicador.

Perclorato de lítio - 3,56M (LiClO_4 - p.a., Merck).

Dissolveram-se 75,700g de perclorato de lítio, em um balão de 200mL, com água destilada.

Padronizou-se, segundo o mesmo procedimento utilizado para a padronização do perclorato de sódio.(3)

A solução de hidróxido de sódio, utilizada nestas titulações, foi padronizada com ftalato ácido de potássio (p.a., Riedel) e fenolftaleína, segundo a literatura.(2)

Demais percloratos utilizados:

Perclorato de bário - 3,09 e 0,87M ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$);

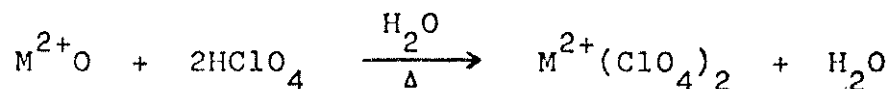
Perclorato de cálcio - 2,73M ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$);

Perclorato de magnésio - 2,91M ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$),

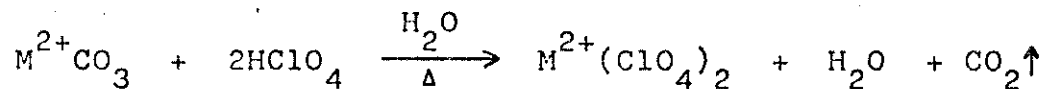
foram preparados a partir dos respectivos carbonatos ou óxidos (p.a., Merck; p.a., Reagen; p.a., Eciba) e ácido perclórico, segundo método citado na literatura.(1)

De modo geral, ocorreram as seguintes reações, para um cátion M^{2+} :

para $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$



para $\text{M}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$ e Mg^{2+}



Os percloratos de magnésio e cálcio foram padronizados, tendo-se EDTA (p.a., Merck) como titulante na presença de pastilhas tamponadas indicadoras Idranal (Riedel), segundo método descrito na literatura.(4)

O perclorato de bário foi padronizado potenciométricamente, utilizando-se EDTA e um eletrodo de prata amalgamado com mercúrio, segundo metodologia desenvolvida por Michelazzo, Capelato e Fatibello-Filho.(5)

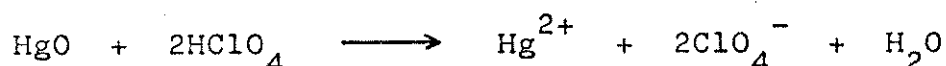
O EDTA bissódico, utilizado nessas titulações, foi padronizado com solução de sulfato de zinco heptahidratado (p.a., Cinética Química) em meio amoniacal. Utilizaram-se como indicador, pastilhas tamponadas Idranal.(3,4)

Perclorato de mercúrio II - $(\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2)$.

Prepararam-se as soluções de perclorato de mercúrio II, dissolvendo-se óxido de mercúrio (p.a., Riedel-de Haën) em ácido perclórico (p.a., Merck) aquoso, como citado na literatura.(1)

A seguir, um exemplo típico.

Na preparação de uma solução de perclorato de mercúrio II $3,00 \times 10^{-2} \text{M}$, pesam-se 0,0650g de óxido de mercúrio em um balão volumétrico de 10mL. Para um estudo cinético na presença de 1,00M de ácido perclórico adicionam-se 0,91mL do mesmo, sendo que 0,86mL destinam-se a manter as condições requeridas, ou seja, uma concentração hidrogeniônica de 1,00M. Os outros 0,05mL são necessários, tendo-se em mente a seguinte reação:



A seguir, adiciona-se perclorato de bário e completa-se o volume com água destilada.

Dessa maneira, sendo o ácido perclórico um ácido forte, totalmente dissociado, supõe-se que todo o HgO esteja na forma de Hg^{2+} .

A Tabela 4.1 fornece alguns valores úteis à preparação de soluções de perclorato de mercúrio II, utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.1- Valores usados na preparação das soluções de perclorato de mercúrio II.

$[\text{Hg}^{2+}]$, M no balão	HgO, g	HClO_4^a , mL	$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2^b$, mL	$[\text{Hg}^{2+}]$, M na cela	Y^c
$3,00 \times 10^{-2}$	0,0650	0,05	1,00	$1,00 \times 10^{-2}$	MeO.
$5,00 \times 10^{-2}$	0,1083	0,09	0,77	$1,67 \times 10^{-2}$	Me, Et, i-Pr, F.
$6,00 \times 10^{-2}$	0,1300	0,10	0,66	$2,00 \times 10^{-2}$	H.
$8,00 \times 10^{-2}$	0,1733	0,14	0,43	$2,67 \times 10^{-2}$	Br, Cl.
$1,10 \times 10^{-1}$	0,2383	0,19	0,08	$3,67 \times 10^{-2}$	NO_2 , CN, COOH.

a- refere-se à quantidade de HClO_4 concentrado que deve ser adicionada, devido à ocorrência da reação com o HgO, para que o meio reacional mantenha a concentração hidrogenionica necessária.

b- Neste caso, a solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ utilizada tem uma concentração de 0,87M.

c- Y indica o grupo substituinte na posição para do anel fenil das benzilcobaloximas em estudo.

Cobaloximas

As soluções desses complexos foram preparadas, dissolvendo-se a massa adequada de determinada cobaloxima, em ácido perclórico (p.a., Merck) aquoso. (1)

Como exemplo, pode-se citar a solução $7,52 \times 10^{-4}$ M de $p\text{-MeOCH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$ em 1,00M de ácido perclórico aquoso.

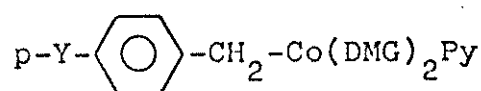
Pesaram-se 0,0092g da citada cobaloxima. Dissolveram-se em 2,15mL de ácido perclórico e completou-se o volume, com água destilada, em um balão volumétrico de 25mL.

Utilizou-se água destilada na preparação de todas as soluções anteriormente mencionadas.

4.3 - Estudo cinético

No estudo cinético das reações dos derivados benzila de cobaloxima com $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, em ácido perclórico aquoso, usou-se um conjunto de condições-padrão.

O estudo envolveu onze compostos de fórmula geral:



sendo que $\text{Y} = \text{MeO}, \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{COOH}, \text{CN}$ e NO_2 .

As cinéticas das reações foram determinadas monitorando-se o decréscimo na absorvância do composto organocobalto na região adequada, entre 460-470nm, onde o composto possui uma absorção característica e as soluções são praticamente transparentes.

As velocidades da reação foram seguidas em um espectrofotômetro da VARIAN, modelo Cary 219, de feixe duplo, com unidade registrada, o qual, por estar munido de um carrossel, permitiu que até cinco medidas fossem tomadas simultaneamente.

Obtiveram-se as medidas, utilizando-se uma cela de quartzo de 1,0cm de caminho ótico, provida de tampa de teflon.

A temperatura manteve-se constante em $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, por meio de um banho refrigerado circulante da marca Neslab Instruments, Inc.

O estudo cinético dos compostos organocobalto pode-se dividir em quatro partes, ou seja, à temperatura constante foram variadas, uma de cada vez:

- a concentração do composto organocobalto;
- a concentração do perclorato de mercúrio II;
- a concentração de ácido perclórico;
- a força iônica.

Por fim, cabe acrescentar que as soluções de $\text{Hg}(\text{II})$ e das cobaloximas foram preparadas em concentrações superiores às que serão enumeradas a seguir.

Isso se deve ao fato de que, na cela do espectrofotômetro,

tais soluções foram postas a reagir na proporção de 1:2, ou seja , 1,0mL de Hg(II):2,0mL de cobaloxima. Tal procedimento, evidentemente, acarreta a diluição de ambas.

Então, todas as concentrações mencionadas, a partir de agora, se referem à concentração, de determinado composto, que é encontrada na cela do espectrofotômetro e não a concentração da solução originariamente preparada.

Variação na concentração do composto organocobalto

Para este estudo, empregaram-se cinco cobaloximas (Y= Et, H, F, CN, COOH), sendo que a concentração variou de $0,89 \times 10^{-4}$ a 10×10^{-4} M.

Mantiveram-se constantes a concentração de ácido perclórico (0,12M), a concentração total de íons Hg(II) (ver Tabela 4.1) e a temperatura ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$). A força iônica manteve-se constante durante todas as cinéticas, sendo que seu valor, para as várias cobaloximas, não foi inferior a 1,06M nem superior a 1,11M.

Variação na concentração de perclorato de mercúrio II

Neste estudo utilizaram-se os onze compostos, sendo que a concentração total de íons Hg(II) variou de $1,00 \times 10^{-2}$ a $3,67 \times 10^{-2}$ M.

Mantiveram-se constantes a concentração de ácido perclórico (0,10M para Y= MeO e 0,12M para os demais compostos), a concentração da cobaloxima ($= 5,00 \times 10^{-4}$ M) e a temperatura ($25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$). A força iônica manteve-se constante durante todas as cinéticas e seu valor, para as várias cobaloximas, não foi inferior a 1,06M nem superior a 1,11M.

Variação na concentração de ácido perclórico

Este estudo realizou-se, também, com todos os compostos, sendo que a concentração de ácido variou de 0,10 a 1,02M.

Mantiveram-se constantes a concentração total de íons Hg(II) (ver Tabela 4.1), a concentração de cobaloxima ($\approx 5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$) e a temperatura ($25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$). A força iônica manteve-se constante durante todas as cinéticas; seu valor, para as várias cobaloximas, não foi inferior a 1,06M nem superior a 1,11M.

Nesses três estudos, a força iônica relativa ao ácido perclórico foi mantida em 1,00M, tanto na solução do composto organocobalto, como na solução do Hg(II), usando-se perclorato de sódio como eletrólito inerte, isto é, $[\text{HClO}_4] + [\text{NaClO}_4] = 1,00\text{M}.$ (1)

A força iônica devida ao perclorato de mercúrio II é, aproximadamente, 0,10M. Neste caso, usou-se perclorato de bário, como eletrólito inerte, para manter a força iônica relativa ao mercúrio no valor desejado.(6)

Variação na força iônica

Este estudo usou apenas uma cobaloxima ($Y = F$), em uma concentração aproximadamente constante ($4,86 \times 10^{-4} - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$).

Mantiveram-se também constantes a temperatura ($25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$), a concentração de ácido perclórico (0,10M) e a concentração total de íons Hg(II) ($(1,665 \pm 0,005) \times 10^{-2} \text{ M}$).

A força iônica foi estudada numa faixa de 0,12 a 3,03 molal. Com a finalidade de verificar-se a influência da carga e do tamanho do cátion sobre a velocidade da reação, empregaram-se, como eletrólitos, os percloratos de bário, cálcio, magnésio, lítio e sódio.

4.4 - Espectros eletrônicos

Os espectros eletrônicos para todos os compostos foram registrados, de modo geral, na região de 250 a 600nm. Utilizaram-se soluções com concentração na faixa de $7,30 \times 10^{-4} - 7,52 \times 10^{-4} \text{ M}$, exceto para o complexo com $Y = \text{NO}_2$, onde a concentração foi de $4,20 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Registraram-se, também, espectros usando as soluções anteriores, diluídas na proporção de 1:10.

As soluções foram feitas em água destilada e os espectros obtidos em temperatura de $20,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. A força iônica manteve-se constante ($\mu = 1,00\text{M}$) usando-se ácido perclórico.

Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro da VARIAN, modelo Cary 219, de feixe duplo, utilizando-se uma cela de quartzo de 1,0cm de caminho ótico com tampa de teflon e, como referência, uma cela igual, com 1,00M de ácido perclórico.

Para três compostos ($Y = \text{MeO}$, F , CN), registraram-se espectros da reação em andamento, a intervalos determinados, por um período de 24 ($Y = \text{CN}$ e MeO) e 48 horas ($Y = \text{F}$). Desse modo, pôde-se observar o desaparecimento da banda entre 400 e 500nm.

Estes espectros foram obtidos no mesmo espectrofotômetro e mesmas celas que os anteriores, a uma temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

As concentrações das cobaloximas foram $5,01 \times 10^{-4}\text{M}$ (para $Y = \text{MeO}$), $3,73 \times 10^{-4}\text{M}$ (para $Y = \text{F}$) e $3,63 \times 10^{-4}\text{M}$ (para $Y = \text{CN}$). As concentrações de Hg(II) foram $1,48 \times 10^{-3}\text{M}$ (para $Y = \text{MeO}$) e $2,24 \times 10^{-3}\text{M}$ (para $Y = \text{F}$ e CN). A concentração de ácido manteve-se constante em 1,00M e a força iônica foi de 1,11M (para $Y = \text{MeO}$) e 1,16M (para $Y = \text{CN}$ e F).

4.5 - Bibliografia

- 1- Abley, P.; Dockal, E.R.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 3166.
- 2- Bassett, J., et al.; "Vogel: análise inorgânica quantitativa" , trad. Espínola, A.; 4ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, cap.10(1981).
- 3- Bassett, J., et al.; "Vogel: análise inorgânica quantitativa" , trad. Espínola, A.; 4ª edição, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, cap.7(1981).
- 4- Merck; "Métodos complexométricos de valoración con Titriplex" , 3ª edição, Darmstadt, p.27 e 40(1976).
- 5- Michelazzo, V.; Capelato, M.D.; Fatibello-Filho, O.; 40ª Reunião Anual, SBPC, São Paulo, SP, 10-16 de julho de 1988, 32-D.2.1.
- 6- Espenson, J.H.; Bushey, W.R.; Chmielewski, M.E.; *Inorg. Chem.* (1975), 14, 1302.

Capítulo 5

Tratamento de dados

5.1 - Introdução

O objetivo deste capítulo é descrever o procedimento usado no tratamento dos dados obtidos experimentalmente.

Com tais dados, calcularam-se duas constantes de velocidade, as quais originaram, posteriormente, uma série de gráficos e tabelas.

Com gráficos e tabelas em mãos, foi possível determinarem-se outros parâmetros, bem como obter-se uma interpretação mais completa dos resultados.

A discussão dos resultados se efetuará no próximo capítulo, enquanto neste se delineará todo o tratamento matemático.

O primeiro procedimento foi graficar os dados de absorvância e tempo, obtidos do espectrofotômetro, na forma de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo.

A Figura 5.1 mostra esse gráfico para o composto $p\text{-MeO}\phi\text{CH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo o mesmo repetido para os outros dez complexos.

O resultado desse gráfico é uma curva mais evidente, ou mais pronunciada, em complexos nos quais o substituinte no anel fenil é um grupo doador de elétrons.

Isto sugere que a reação ocorre em mais de uma etapa.

Se o resultado desse gráfico fosse uma reta, poderia ser interpretado de duas maneiras:

- há uma única etapa, na reação em pauta;
- há mais de uma etapa, mas, as constantes de velocidade, correspondentes a cada uma, são tão próximas que se torna impossível visualizar-se, pelo gráfico, as diferentes etapas.

Tendo-se, pois, em vista, que a reação se dá em mais de uma etapa, iniciou-se o tratamento dos dados em um sistema de microcomputador. Na verdade, utilizaram-se três conjuntos microcomputador/impressora, que são:

- TK 3000//e - Graflix 80F/T.
- Apple II Plus - Ecodata.
- IBM/AT 286 - Rima XT 250.

Os dois primeiros utilizam a linguagem Basic e, o último, Fortran.

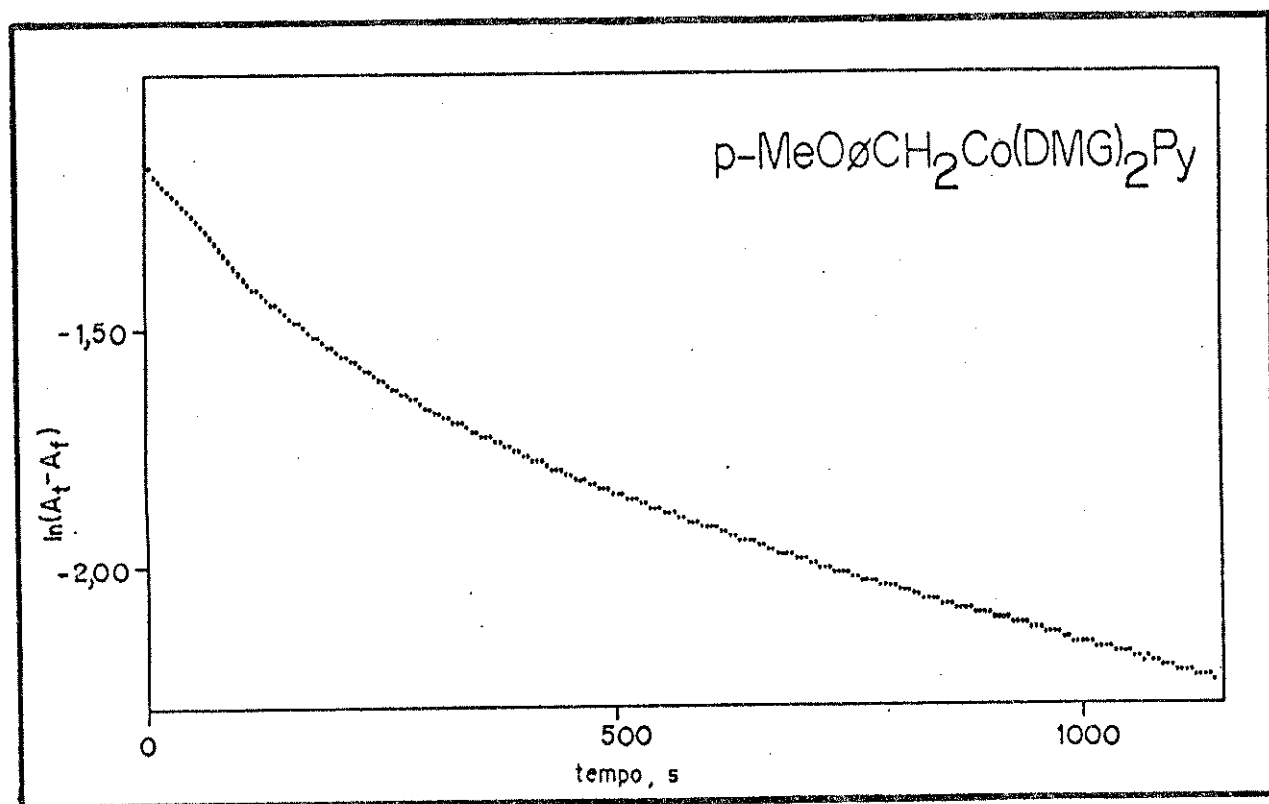


Figura 5.1- Gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo para a reação de benzilação de Hg(II) , $\lambda = 470\text{nm}$, temp. = $25,0^\circ\text{C}$, $[\text{Hg}^{2+}]_T = 0,99 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{H}^+] = 0,60\text{M}$, $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $\mu = 1,1\text{M}$. A_t = absorvância experimental; A_f = absorvância para $t = \infty$, estimado dos valores experimentais.

5.2 - Gravação dos dados

Antes de efetuar qualquer cálculo, os dados de absorvância e tempo, obtidos experimentalmente para cada cinética, foram gravados em disco.

Cada cinética, devido ao uso do carrossel, possui quatro conjuntos de dados. O quinto lugar do carrossel é reservado para uma cela contendo água destilada, que serve para "compensar" cada medida efetuada pelo espectrofotômetro. Dessa maneira, procurou-se "descontar" as flutuações advindas da rede elétrica.

Para a gravação dos dados, utilizou-se um programa denominado *DATA*, o qual está listado no Apêndice 1.1.

A gravação antecipada dos dados facilitou, e muito, o seu uso posterior nos programas destinados ao cálculo das constantes.

5.3 - Cálculo das constantes de velocidade

O primeiro cálculo das constantes foi feito por meio de uma regressão linear em partes. O programa usado denomina-se *CONCEC*, o qual é adaptado da literatura (1,2) e encontra-se listado no Apêndice 1.2.

A função desse programa é fornecer uma primeira estimativa das constantes de velocidade observadas, bem como, determinar o número de etapas da reação em estudo. O programa também fornece valores de absorvância, inicial e final, para cada etapa da reação.

O programa utiliza valores de absorvância e tempo, obtidos experimentalmente, previamente gravados. Além disso, ainda são fornecidos:

A_f = absorvância no tempo infinito ($t=\infty$), ou absorvância final, a qual se estima tendo-se em vista os últimos valores de absorvância obtidos na prática.

NP = número de pontos, que determina a faixa do gráfico (Figura 5.1), a ser considerada para efeito de cálculo.

No presente trabalho, utilizou-se a segunda metade dos valores de tempo, para o cálculo de uma primeira constante.

Exemplo: para uma cinética de 100 minutos, utiliza-se a quantidade de pontos correspondentes ao intervalo de $t = 50$ minutos a $t = 100$ minutos.

Isso se deve ao fato de que as medidas não foram registradas a intervalos constantes. Geralmente, inicia-se com intervalos pequenos e vai-se aumentando com o passar do tempo. O motivo desse procedimento é que, no início, há uma variação muito grande nas absorvâncias e tal variação vai diminuindo à medida que a reação avança.

Este programa utiliza a seguinte equação para o cálculo das constantes observadas:

$$\ln(A_t - A_f) = -k_{\text{obsd}} \cdot t + C \quad (\text{Eq.1})$$

onde $C = \ln(A_o - A_f)$.

t = tempo.

k_{obsd} = constante de velocidade observada de pseudo-primeira ordem.

A_o = absorvância no tempo $t=0$, absorvância inicial.

A_t = absorvância no tempo $t=t$, absorvância experimental.

A_f = absorvância no tempo $t=\infty$, absorvância final.

São conhecidos os valores de A_t e t . Portanto, k_{obsd} , A_o e A_f são tratados como variáveis.

Seguindo-se ao cálculo de k_{obsd} , o programa lista a absorvância observada (A_t), a absorvância calculada (A_{calc}) e a diferença calculada entre ambas, para cada tempo t , referente ao intervalo de pontos pré-determinados.

O aparecimento de sinais positivos e negativos, totalmente ao acaso, para os valores da diferença calculada, não indicando uma curva, dá maior confiabilidade de que os dados representem uma linha reta.

Na sequência, o programa fornece também os valores de absorvância observada (A_t), absorvância calculada (A_{calc}) e a diferença entre ambas (A'_t), para os outros tempos t .

Em outras palavras, o programa fornece os valores da diferença entre a parte da reta extrapolada (absorvância calculada) e a curva experimental (absorvância observada) para os outros tempos t .

A partir destes dados, escolhe-se novo conjunto de pontos (os que mais se afastem da reta anterior, ou seja, os maiores valores) e com eles o programa efetua o cálculo de outra constante.

Para este segundo cálculo, o programa utiliza os valores da diferença entre as absorvâncias, observada e calculada, (A'_t) e os respectivos tempos, para o novo conjunto de pontos escolhido.

A variável A_f é, inicialmente, considerada como sendo igual a zero, pois se admite que, num tempo $t=\infty$, a diferença entre a curva experimental e a reta extrapolada é zero.

Como resultado, o programa fornece o cálculo desta outra constante e lista os valores da absorvância observada (que nada mais são do que os valores da diferença calculada entre as absorvâncias observada e calculada, os quais aparecem na parte final do cálculo anterior - A'_t), a absorvância calculada e a diferença entre ambas.

Novamente, o aparecimento de sinais positivos e negativos, ao acaso, para os valores da diferença calculada, indica a existência de uma reta, para representar o conjunto de pontos em questão.

Dessa forma, atribui-se ao conjunto de pontos, absorvância e tempo, relativos a determinada cinética, valores estimativos para duas constantes de velocidade. Em outras palavras, a reação em estudo se dá em duas etapas, cujas velocidades estão relacionadas com tais constantes.

Utilizou-se este programa para cálculo estimativo de todas as constantes.

A seguir, expor-se-á todo o procedimento anterior, através de gráficos.

A Figura 5.2 mostra o gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo para o complexo $p\text{-FØCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$.

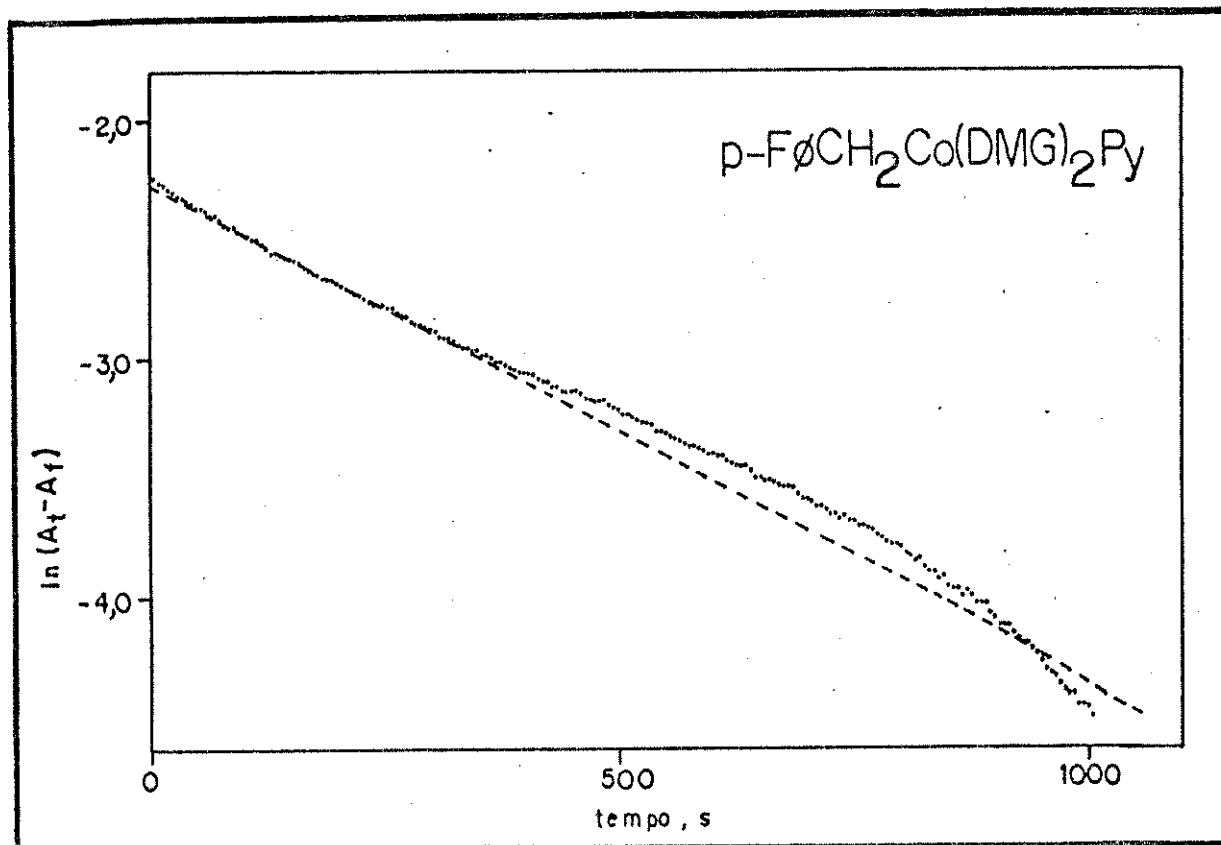


Figura 5.2- Gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo para a reação de benzilação de Hg(II) , $\lambda = 470\text{nm}$, temp. = $25,0^\circ\text{C}$, $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{H}^+] = 0,62\text{M}$, $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $\mu = 1,1\text{M}$. A_t = absorvância experimental; A_f = absorvância para $t = \infty$, calculada pelo programa.

Nesta figura, os dados são tratados pelo programa, supondo-se que a reação ocorre em uma única etapa.

Como se pode observar, o resultado deste gráfico é uma curva, não uma reta.

Aliás, a reta traçada ajuda a visualizar a curva.

Os dados obtidos do programa *CONCEC*, para este caso, são: a absorvância observada, a absorvância calculada e a diferença calculada entre ambas.

Neste caso, entretanto, a diferença calculada, não apresenta sinais positivos e negativos ao acaso, mas longos trechos, onde os valores possuem o mesmo sinal, positivo ou negativo.

Tal fato é um forte indício de que os pontos em questão não representam uma reta, mas uma curva.

A apreciação de um cálculo desse tipo, exatamente como ele é fornecido pelo microcomputador, pode ser visto no Apêndice 1.3. Para

tanto, escolheu-se o complexo $p\text{-MeO}\phi\text{CH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, cujos dados obtidos a intervalos de, no mínimo, 5 minutos, somam cinquenta pontos e providenciam um exemplo satisfatório.

Conclui-se, então, que um conjunto de dados deste tipo não é representativo de uma reação possuindo apenas uma etapa.

Prosseguindo, tem-se a Figura 5.3.

Os dados graficados nesta figura são os mesmos da figura anterior.

Aqui, entretanto, tais dados foram tratados segundo uma regressão linear em partes.

Ao conjunto de pontos associam-se duas retas, sendo que, de suas inclinações, são calculadas duas constantes de velocidade.

A Figura 5.3 ilustra, graficamente, todo o procedimento que o programa *CONCEC* efetua, através do microcomputador.

Feito o cálculo das primeiras estimativas das duas constantes de velocidade, passou-se a utilizar outro programa, o qual está listado no Apêndice 1.4.

Este programa, denominado *CINÉTICA 2*, modificado da literatura (3) para se ajustar ao sistema em estudo, calcula, por método iterativo, os valores definitivos das duas constantes de velocidade observadas, por uma regressão não-linear.

O programa vale-se da equação:

$$A_t = \epsilon_A [A]_0 \exp(-k_1 t) + \epsilon_B [A]_0 \left\{ \left[\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right] \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \right\} + \epsilon_C [A]_0 \left\{ [1 - \exp(-k_1 t)] - \left[\frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \right] \cdot [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \right\} \quad (\text{Eq.2})$$

Este programa utiliza os dados de absorvância e tempo, obtidos do espectrofotômetro, gravados previamente.

Além disso, ainda são fornecidos:

k_1 = a primeira constante de velocidade observada, estimada pelo *CONCEC*.

k_2 = a segunda constante de velocidade observada, estimada pelo *CONCEC*.

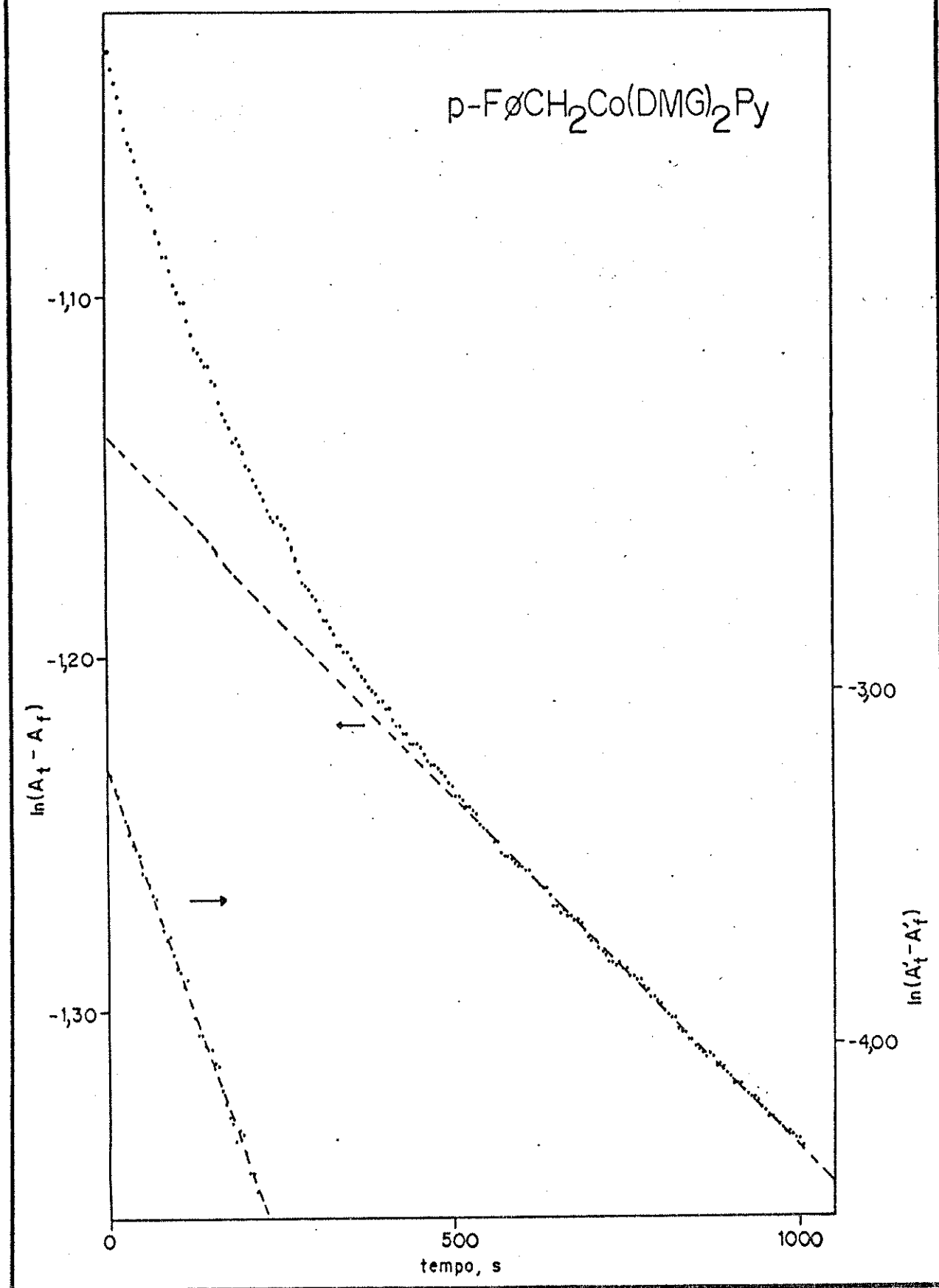


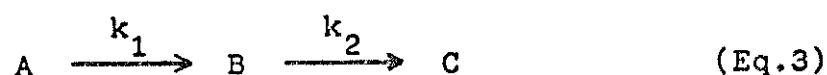
Figura 5.3- Gráfico de $\ln(A_t - A_f)$ versus tempo e $\ln(A'_t - A'_f)$ versus tempo, para a reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, $\lambda = 470\text{nm}$, temp. = $25,0^\circ\text{C}$, $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \times 10^{-2}\text{M}$, $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $[\text{H}^+] = 0,62\text{M}$, $\mu = 1,11\text{M}$. A_t = absorvância experimental; A_f = absorvância para $t = \infty$, calculada pelo programa; A'_t = diferença calculada entre as absorvâncias experimental e calculada, para a faixa de tempo em questão; A'_f = absorvância para $t = \infty$, calculada pelo programa e = zero.

A_0 = a absorvância da espécie A em $t=0$, obtido dos dados experimentais, sendo que $A_0 = \epsilon_A [A]_0$, onde $[A]_0$ é a concentração inicial da espécie A.

A_I = a absorvância da espécie intermediária, estimada pelo *CONCEC*, sendo que A_I é igual ao A_0 para a primeira constante calculada pelo *CONCEC*. Tem-se que $A_I = \epsilon_B [A]_0$.

A_f = a absorvância infinita, ou final, estimada pelo *CONCEC*, sendo que A_f é igual ao A_f para a primeira constante calculada pelo *CONCEC*. Tem-se que $A_f = \epsilon_C [A]_0$.

A sequência de duas reações irreversíveis de primeira ordem



é muito comum.(4)

As equações de velocidade são

$$-d[A] / dt = k_1 [A] \quad (\text{Eq.4})$$

$$d[B] / dt = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (\text{Eq.5})$$

$$d[C] / dt = k_2 [B] \quad (\text{Eq.6})$$

Integrando estas equações e assumindo que $[A]=[A]_0$, $[B] = [C] = 0$ para $t=0$, obtêm-se as concentrações de A, B e C, para qualquer tempo t , em função da concentração de $[A]_0$:

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t) \quad (\text{Eq.7})$$

$$[B] = [A]_0 k_1 / (k_2 - k_1) [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (\text{Eq.8})$$

$$[C] = [A]_0 (1 - [k_2 / (k_2 - k_1) \exp(-k_1 t)] + [k_1 / (k_2 - k_1) \exp(-k_2 t)]) \quad (\text{Eq.9})$$

Considerando a absorvância ótica A da solução reagente em qualquer tempo t , em uma cela de 1,0cm de comprimento, tem-se que

$$A_t = \epsilon_A [A] + \epsilon_B [B] + \epsilon_C [C] \quad (\text{Eq.10})$$

onde ϵ_A é a absortividade molar de A, e assim por diante. Substituindo-se as equações 7, 8 e 9 na equação 10 e rearranjando os termos, chega-se a

$$A_t - A_f = a_1 \exp(-k_1 t) + a_2 \exp(-k_2 t) \quad (\text{Eq.11})$$

onde $A_f = \epsilon_C [A]_0$ e a_1 e a_2 são formadas de constantes de velocidade e absortividades molares.

$$a_1 = \epsilon_A [A]_0 + (\epsilon_B [A]_0 k_1)/(k_2 - k_1) + (\epsilon_C [A]_0 k_2)/(k_1 - k_2) \quad (\text{Eq.12})$$

$$a_2 = [k_1 [A]_0 (\epsilon_B - \epsilon_C)]/(k_1 - k_2) \quad (\text{Eq.13})$$

Substituindo-se as equações 12 e 13 na equação 11, e sabendo-se que $A_f = \epsilon_C [A]_0$, obtém-se a equação 2.

O programa atua da seguinte maneira.

A partir dos valores propostos de k_1 , k_2 , A_0 , A_I e A_f , são calculados, usando-se a equação 2, valores de A_t para cada tempo t .

Em seguida, há comparação entre os valores de A_t obtidos experimentalmente ($A_{t \text{ exp}}$) e os valores de A_t , calculados por este programa ($A_{t \text{ calc}}$), para cada tempo t , através da fórmula ($A_{t \text{ exp}} - A_{t \text{ calc}}$).

A soma dos valores de $(A_{t \text{ exp}} - A_{t \text{ calc}})^2$, dividida pelo número de pontos em questão, recebe o nome de resíduo.

Prosseguindo, o programa calcula outros valores para k_1 , k_2 , A_0 , A_I e A_f . Faz a substituição dos mesmos na equação 2, encontrando os respectivos valores de A_t para cada t . Depois, compara os valores dos $A_{t \text{ exp}}$ com os novos $A_{t \text{ calc}}$, segundo a mesma fórmula anterior.

Na sequência, o programa lista os valores de k_1 , k_2 , A_0 , A_I e A_f , com os respectivos erros. Lista também os dois resíduos, referen-

tes aos dois cálculos efetuados. O primeiro, que leva em conta os valores das variáveis, propostos pelo operador e, o segundo, que leva em conta os valores das variáveis, calculados pelo próprio programa.

Finalmente, lista a absorvância calculada, a absorvância experimental e a diferença entre ambas, que, neste programa, recebe o nome de "error", para cada tempo t . Esta última listagem é opcional e pode ser feita só no final do cálculo.

Deste modo, o programa continua efetuando ciclos e, por cálculo interativo, calculando valores de k_1 , k_2 , A_o , A_I e A_f , que resultem em valores de A_t calc cada vez mais próximos dos valores obtidos experimentalmente. Em outras palavras, o programa procura minimizar o valor do resíduo.

Neste ponto, chega-se a um impasse: em que condições o cálculo deve ser dado por terminado?

Há três possibilidades:

- 1- O programa deve prosseguir até que a diferença entre os resíduos atinja determinado valor, por exemplo, $\leq 1 \times 10^{-5}$.
- 2- O programa deve prosseguir até que a diferença entre a última constante calculada e a imediatamente anterior atinja valor determinado, por exemplo, $\leq 0,01\%$, ou $|k_{1(n)} - k_{1(n-1)}| \leq 0,0001 \cdot k_{1(n-1)}$.
- 3- O programa deve prosseguir até que o valor do último resíduo seja maior do que o seu antecedente.

As possibilidades 1 e 2 podem ser inseridas no programa como opções, mas a última está embutida, faz parte da programação.

Optou-se pela segunda alternativa, embora, algumas vezes, a terceira alternativa ocorra antes.

Então, quando a diferença entre duas constantes calculadas em sequência é $\leq 0,01\%$ (ou $|k_{1(n)} - k_{1(n-1)}| \leq 0,0001 \cdot k_{1(n-1)}$ e $|k_{2(n)} - k_{2(n-1)}| \leq 0,0001 \cdot k_{2(n-1)}$), o cálculo é dado por terminado e os valores atribuídos a k_1 , k_2 , A_o , A_I e A_f , com os respectivos erros, são considerados valores definitivos para tais parâmetros.

Este programa foi utilizado para o cálculo das constantes de velocidade observadas, k_{1obsd} e k_{2obsd} , para:

- estudo da variação da concentração de ácido perclórico - dados obtidos a intervalos de, no mínimo, 1 minuto;
- estudo da variação da concentração do composto organocobalto - dados obtidos a intervalos de, no mínimo, 1 minuto;
- estudo da variação da concentração do perclorato de mercúrio II - dados obtidos a intervalos de, no mínimo, 1 minuto;
- estudo da força iônica - dados obtidos a intervalos de minuto ou de segundo.

Observou-se que, enquanto os valores de k_{2obsd} se mostravam satisfatórios, com valores precisos, aos quais se associam erros pequenos, os valores obtidos para k_{1obsd} eram acompanhados de grande dispersão e também de grande incerteza, ou seja, a eles estava associada alta porcentagem de erro.

Na tentativa de se obterem melhores valores para k_{1obsd} , seguiu-se o procedimento seguinte: registraram-se medidas a intervalos de tempo da ordem de segundos, por um período aproximado de quinze a vinte e cinco minutos, o qual é variável de um complexo para outro.

Deste modo, obteve-se grande quantidade de pontos, durante um intervalo de tempo insuficiente para o término da reação.

Tais dados, então, foram usados para o cálculo de k_{1obsd} , tendo k_{2obsd} valor constante.

O valor de k_{2obsd} , considerado valor constante, era obtido do programa anterior (CINÉTICA 2).

O cálculo de k_{1obsd} , foi efetuado pelo mesmo programa, bastando, para isso, alguns ajustes, de modo que este considerasse o valor de k_{2obsd} como invariável e os demais valores (k_1 , A_0 , A_I e A_f), como variáveis a serem ajustadas.

O programa, com tal modificação, foi rebatizado com o nome de CINÉTICA 1.

Pode-se, então, dizer que, para o estudo da variação da con-

centração de ácido perclórico todos os valores de k_{2obsd} foram obtidos do programa *CINÉTICA 2* e todos os valores de k_{1obsd} foram obtidos do programa *CINÉTICA 1* o qual utilizava k_{2obsd} , do programa anterior, como parâmetro invariável.

O mesmo é válido para o estudo da variação da concentração do composto organocobalto.

O sistema da variação da concentração de perclorato de mercúrio II não mostrou comportamento regular. Em outras palavras, enquanto, na maioria das vezes, foi necessário o uso do procedimento explicado anteriormente, ocorreram também casos em que as duas constantes puderam ser calculadas de um mesmo conjunto de dados experimentais.

Se este procedimento alternativo, usado para o cálculo de k_{1obsd} , foi bem sucedido, ver-se-á posteriormente. Pode-se adiantar, entretanto, que em alguns casos, não em todos, este método se mostrou satisfatório e digno de crédito.

Por fim, cabe acrescentar que as cinéticas foram efetuadas em condições de pseudo-primeira ordem. Os programas utilizados no cálculo das constantes de velocidade (*CONCEC*, *CINÉTICA 2* e *CINÉTICA 1*) tratam as reações, em estudo, como consecutivas.

No Apêndice 1.5, há uma listagem de dados de absorvância e tempo, para ilustrar o modo pelo qual eles são obtidos do espectrofotômetro.

Os dados se referem ao complexo $p-F\phi CH_2Co(DMG)_2Py$.

O Apêndice 1.6, mostra os dados, relativos ao conjunto A_{t1} , tratados pelo programa *CONCEC*.

O Apêndice 1.7, mostra os mesmos dados tratados pelo programa *CINÉTICA 2*, o qual usa os valores obtidos do *CONCEC* como valores iniciais.

5.4 - Cálculo de outros parâmetros

Calculadas as constantes de velocidade observadas e, antes de qualquer cálculo envolvendo-as, fêz-se o teste-Q.

Em seu trabalho sobre estatística simplificada para um pequeno número de observações, Dean e Dixon (5) descreveram este teste, que é muito simples e serve como critério de rejeição para séries com $n \leq 10$.

Chama-se Q à razão da diferença entre o resultado duvidoso e seu vizinho mais próximo para a amplitude. A razão experimental é então, comparada com valores de rejeição críticos para um dado nível de confiança. A Tabela 5.1 dá os valores críticos de Q para o nível de 90% de confiança. Se Q exceder os valores críticos, que dependem do número de observações, o resultado duvidoso pode ser ignorado com 90% de confiança.

Tabela 5.1- Valores críticos do quociente de rejeição Q. (modificada da referência 5).

número de observações	Quociente de rejeição, $Q_{90\%}$
2	—
3	0,94
4	0,76
5	0,64
6	0,56
7	0,51
8	0,47
9	0,44
10	0,41
∞	0,00

Para o presente trabalho, tem-se que, a cada cinética, estão associados quatro valores de constantes para cada uma das duas etapas da reação.

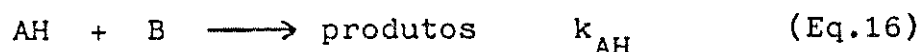
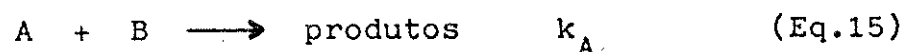
O teste-Q foi feito tendo-se em vista estes quatro valores, objetivando-se uma precisão de 90%.

Isso significa que, com uma certeza de 90%, um dado foi considerado, ou rejeitado, para participar no cálculo da média de determinada constante.

Pode-se, então, dizer que cada constante de velocidade resulta da média de, no máximo, quatro e, no mínimo, três valores, no caso de um dos dados ser rejeitado.

Os primeiros parâmetros calculados, depois de estabelecidos os valores das constantes, foram k_{AH} , k_A e K_B , os quais serão definidos a seguir.

A lei de velocidade e o esquema geral da reação associado com o sistema em estudo podem ser facilmente derivados (4). Para tanto, considera-se a reação de um ácido AH e sua base conjugada A com um substrato B (algumas cargas foram omitidas):



No presente trabalho, estudaram-se as cinéticas em meio ácido. De maneira rápida, pois, no próximo capítulo, voltaremos ao assunto mais detalhadamente, podem-se fazer as seguintes correlações entre as equações anteriores e o sistema em estudo:

AH - refere-se à espécie benzilcobaloxima protonada;

A - refere-se à espécie benzilcobaloxima não-protonada;

H^+ - ácido presente no meio reacional;

B - refere-se ao íon Hg^{2+} , ou à espécie que o contém.

Invariavelmente, a concentração total de A e AH é monitorada e a expressão da lei de velocidade é formulada em termos de $([A]+[AH])$

$$-d([A]+[AH])/dt = k([A]+[AH]) [B]^n \quad (\text{Eq.17})$$

onde k é a constante de velocidade experimental, de primeira ordem, se $n=0$; de segunda ordem, se $n=1$ e assim sucessivamente.

Para o sistema em estudo, $n=1$ e a reação é de segunda ordem total.

A velocidade também pode ser fornecida pela soma das contribuições individuais de AH e A:

$$-d([A]+[AH])/dt = k_A [A][B]^n + k_{AH} [AH][B]^n \quad (\text{Eq.18})$$

Combinando-se as equações 17 e 18, obtém-se

$$k = (k_{AH} [AH] + k_A [A]) / ([AH] + [A]) \quad (\text{Eq.19})$$

Usando-se

$$K_{AH} = [A][H^+] / [AH] \quad (\text{Eq.20})$$

e substituindo-se $[AH] = [A][H^+] / K_{AH}$ na equação 19, têm-se

$$k = (k_{AH} [H^+] + k_A K_{AH}) / ([H^+] + K_{AH}) \quad (\text{Eq.21})$$

Considerando-se situações limites, tem-se que $k = k_{AH}$ quando $[H^+] \gg K_{AH}$ e $k = k_A$ quando $[H^+] \ll K_{AH}$.

Se uma das formas no equilíbrio ácido-base, por exemplo AH, não reage, tem-se que, para $k_{AH} \ll k_A$, pode-se reescrever a equação 21 como:

$$k = (k_A K_{AH}) / ([H^+] + K_{AH})$$

dividindo-se numerador e denominador por K_{AH} , obtêm-se

$$k = k_A / ([H^+] / K_{AH} + 1)$$

Sendo $1/K_{AH} = K_B$:

$$k = k_A / (1 + K_B [H^+]) \quad (\text{Eq.22})$$

Supondo a situação inversa, ou seja, para $k_A \ll k_{AH}$

$$k = k_{AH} / [1 + (K_{AH} / [H^+])] \quad (\text{Eq.23})$$

Efetuuou-se o cálculo dos parâmetros k_{AH} , k_A e K_{AH} , para a segunda etapa da reação, usando-se o programa *CINÉTICA 2*, com alguns ajustes.

Ao programa, adaptado para calcular os parâmetros desejados, denominou-se *MARQUARDT 3*.

Percebe-se, pois, que o programa, ao qual se denominou anteriormente de *CINÉTICA 2*, é muito versátil. Como veremos mais adiante, esse programa foi usado para muitas finalidades, bastando, para isso, modificar a equação a ser utilizada nos cálculos.

Durante o cálculo das constantes de velocidade, ajustou-se o programa para se processar mais rapidamente, de modo que não foi preciso teclar "RETURN" repetidas vezes, após cada passo.

No cálculo dos outros parâmetros, empregou-se o programa na forma usual, sendo necessário teclar "RETURN" repetidas vezes, efetuando-se o cálculo mais lentamente.

O programa *MARQUARDT 3* utiliza a equação 21 para o cálculo de k_{AH} , k_A e K_{AH} .

Além dos valores, previamente gravados, de:

$k_{2\text{obsd}} / [Hg^{2+}]_T = k_2$ - as constantes de velocidade de segunda ordem, referentes à segunda etapa desta reação;

$[H^+]$ - as concentrações de ácido, referentes ao estudo da variação da concentração de ácido perclórico para essa reação;

ainda são fornecidos valores estimativos para:

k_{AH} = constante de velocidade relativa à espécie protonada. O valor estimado é aproximadamente 10% do valor de k_A ;

k_A = constante de velocidade relativa à espécie não-protonada. Segundo os valores obtidos para k_2 , observa-se que a constante de velocidade de segunda ordem diminui com o aumento da concentração hidrogeniônica. Nesse caso, o valor estimado é um pouco maior do que o encontrado para $[H^+] = 0,10M$;

K_{AH} = constante de dissociação. O valor estimado é 0,25, baseado em dados da literatura.(6)

O procedimento efetuado pelo programa *MARQUARDT 3* é o mesmo do programa *CINÉTICA 2*.

Os dados estimados de k_A , k_{AH} e K_{AH} são substituídos na equação 21.

Para cada valor da $[H^+]$, calculam-se valores de k correspondentes.

Esses valores de k calculados (k_{calc}) são comparados aos valores obtidos experimentalmente (k_{exp}), através da fórmula $(k_{exp} - k_{calc})$, sendo que a soma dos valores de $(k_{exp} - k_{calc})^2$, dividida pelo número de pontos em questão, fornece o valor do resíduo.

Em seguida, o programa calcula outros valores para k_A , k_{AH} e K_{AH} e toda a operação se repete, fornecendo outro resíduo.

O programa, então, lista os valores das três constantes calculadas, com os respectivos erros. Lista, também, os resíduos associados aos dois cálculos efetuados.

Por fim, lista os valores de k_{calc} , k_{exp} e o "error", a diferença entre ambas as constantes, para cada valor da $[H^+]$

Neste caso, o programa deve prosseguir até que os valores de cada um dos dois resíduos se repitam em dois cálculos consecutivos, ou o valor do último resíduo seja maior do que o imediatamente anterior.

Como já foi dito, os valores de k_2 diminuem com o aumento da concentração hidrogeniônica. Tal fato indica que a espécie não-proto

nada deve ter uma contribuição maior, para esta etapa, do que a espécie protonada.

Os valores de k_{AH} , obtidos por este programa, comprovam essa hipótese.

Os resultados desses cálculos serão discutidos no próximo capítulo.

Por enquanto, diremos apenas que, em vista de tais resultados, calcularam-se os valores de k_A e K_B , a partir dos mesmos dados experimentais da $[H^+]$ e de k_2 , através da equação 22.

Os valores estimativos iniciais para k_A e K_B ($K_B = 1/K_{AH}$), foram os mesmos.

Ao programa *CINÉTICA 2*, utilizando a equação 22, denominou-se *MARQUARDT 2*.

Concluindo, podemos falar que, através dos valores de k_2 e da concentração hidrogenionica, utilizando-se o programa *MARQUARDT 3*, calcularam-se os parâmetros k_A , k_{AH} e K_{AH} . Por outro lado, utilizando-se o programa *MARQUARDT 2*, calcularam-se os parâmetros k_A e K_B .

Prosseguindo, iniciou-se o cálculo desses mesmos parâmetros associados a k_1 e a concentração hidrogenionica, ou seja, as constantes de velocidade de segunda ordem, relativas à primeira etapa da reação e as respectivas concentrações de ácido perclórico no meio reacional.

Pode-se assegurar, de antemão, que os valores de k_A e k_{AH} serão diferentes para as duas etapas dessa reação. Entretanto, o valor de K_B , a constante de protonação, é o mesmo.

Em vista disso, efetuaram-se cálculos, utilizando-se o programa *CINÉTICA 2* adaptado, de modo a usar a seguinte equação:

$$k = [k_{AH}[H^+] + (k_A/K_B)] / [[H^+] + (1/K_B)] \quad (\text{Eq.24})$$

Esta equação é igual à equação 21, apenas substituiu-se K_{AH} por $1/K_B$.

O programa modificado para calcular segundo esta equação recebeu o nome de *MARQUARDT 3E*.

Fêz-se a alteração de K_{AH} para K_B , pois o valor que nos interessa é K_B e não K_{AH} . Assim, obtém-se o valor desejado com erro simétrico.

Os valores utilizados pelo programa *MARQUARDT 3E* são:

$k_{\text{lobsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T = k_1$ - as constantes de velocidade de segunda ordem, referentes à primeira etapa desta reação;

$[\text{H}^+]$ - as concentrações de ácido, referentes ao estudo da variação da concentração de ácido perclórico para esta reação.

São ainda fornecidos valores estimativos para:

k_A = constante de velocidade relativa à espécie não-protonada. Observou-se que, neste caso, os valores obtidos para k_1 aumentam com o aumento da concentração hidrogenionica, para a maioria dos complexos em estudo. Então, o valor estimado, para a maioria dos complexos, é um pouco menor do que o encontrado para $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$;

k_{AH} = constante de velocidade relativa à espécie protonada. O valor estimado é, em média, 75% do valor para $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$;

K_B = constante de protonação. Colocou-se como valor estimativo o K_B , obtido pelo programa *MARQUARDT 2*, a partir dos dados de k_2 e da concentração hidrogenionica.

Porque as constantes de velocidade de segunda ordem para a segunda etapa da reação (k_2) apresentam melhor resultado, os parâmetros k_A , k_{AH} e K_B foram calculados, inicialmente, com essas constantes.

Ao se calcularem os mesmos parâmetros para as constantes de velocidade de segunda ordem, para a primeira etapa da reação (k_1), as quais não apresentaram tão bom resultado, quando comparadas a k_2 , segue-se determinado método.

Se as constantes k_A , k_{AH} e K_B obtidas a partir dos dados de k_1 pelo programa *MARQUARDT 3E*, apresentavam um K_B semelhante ao obtido a partir dos dados de k_2 pelo programa *MARQUARDT 2*, tais resultados eram considerados.

Por outro lado, se K_B apresentasse um valor muito diferente do obtido a partir dos dados de k_2 , o cálculo era refeito, utilizando-se a mesma equação. Neste novo cálculo, entretanto, K_B possuía um valor constante.

O programa assim modificado, para que K_B fosse considerado invariável, foi denominado *MARQUARDT 2E*.

O valor de K_B , considerado constante, era justamente o obtido a partir dos dados de k_2 e da concentração hidrogenionica, através do programa *MARQUARDT 2*.

Desse modo, através dos valores de k_1 e da concentração hidrogenionica, utilizando-se o programa *MARQUARDT 3E*, calcularam-se os parâmetros k_A , k_{AH} e K_B e, utilizando-se o programa *MARQUARDT 2E*, os parâmetros k_A e k_{AH} .

Contrariamente ao que se verificou para a segunda etapa desta reação, a primeira etapa forneceu valores maiores para k_{AH} do que para k_A , na maioria dos casos, significando que a contribuição da espécie protonada é maior que a da espécie não-protonada, para a primeira etapa da reação em estudo.

O estudo da variação da força iônica resultou no cálculo de mais um parâmetro.

Efetuada o cálculo das constantes de velocidade, segundo o procedimento já descrito, os valores de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ foram graficados de quatro maneiras diferentes:

- $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ ;
- $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$;
- $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $(1,018 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu})$;
- $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$.

A última alternativa envolve o parâmetro B, fator ajustável, destinado a linear a equação, descrita a seguir (7):

$$\log k = \log k_o + (2AZ_1Z_2 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$$

onde k_0 = é a constante de velocidade de segunda ordem, quando $\mu=0$, para a etapa da reação em questão.

A = é uma constante que depende da temperatura absoluta e da constante dielétrica do solvente. É igual a 0,509 para a água a 25,0°C. (8)

μ = força iônica da solução, em molal.

Z_1 e Z_2 = são as cargas dos íons presentes em solução.

A equação pode ser, então, reescrita como:

$$\log k = \log k_0 + (1,018 Z_1 Z_2 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu \quad (\text{Eq.25})$$

Para calcular o parâmetro B, usou-se o programa *CINÉTICA 2*, adaptado à equação 25.

O programa usa os seguintes valores, gravados previamente:

$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ - que é o logaritmo das constantes de velocidade de segunda ordem, k_1 e k_2 .

$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$ - termo relacionado com a força iônica da solução, em molal.

Além disso, são estimados valores iniciais para:

$\log k_0$ = o valor estimado, tendo-se em vista que $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ aumenta com o aumento da força iônica, é um pouco menor que o correspondente ao menor valor de $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$;

$Z_1 Z_2$ = o valor estimado é 1;

B = o valor estimado é 0,30, segundo a literatura.(9)

Pelo mesmo processo, o programa efetua os cálculos e lista, como resultado:

- os valores de $\log k_0$, $Z_1 Z_2$ e B, com os respectivos erros;

- os resíduos relativos a dois cálculos consecutivos;
- os valores de $\log k_1$ (ou $\log k_2$) observados, de $\log k_1$ (ou $\log k_2$) calculados e a diferença entre ambos para cada valor de $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$.

Neste caso, o programa deve prosseguir até que os valores de cada um dos dois resíduos se repitam, em dois cálculos consecutivos, ou o valor do último resíduo seja maior do que o imediatamente anterior.

5.5 - Cálculo da melhor reta

Uma vez obtidos os valores das constantes de velocidade, as mesmas foram graficadas sob várias formas, com a finalidade de se obter o valor de outros parâmetros.

Os gráficos, geralmente, indicaram a existência de uma reta como a melhor curva para representar determinado conjunto de pontos.

A melhor reta a passar pelos pontos graficados não foi traçada ao acaso, mas, com a ajuda de um programa denominado *LINGEN*, comercialmente disponível (10) e foi utilizado sem ajustes ou modificações.

O problema de ajustar dados experimentais a uma equação do tipo $y = a + bx$, onde y é a variável dependente e x , a variável independente, não é simples. Sabe-se que, quando ambos os valores medidos $y(y_1, y_2, \dots, y_N)$ e $x(x_1, x_2, \dots, x_N)$ estão sujeitos a erros, o ajuste dos dados a um modelo linear requer o uso da análise não-linear dos mínimos quadrados. *LINGEN* é um programa na linguagem Basic para os microcomputadores da linha Apple II+ ou //e, que ajustará os dados a uma equação do tipo $y = a + bx$, para N conjuntos de valores de y_1, x_1, σ_{y_1} e σ_{x_1} , onde σ_{y_1} e σ_{x_1} são estimativas do desvio padrão em y_1 e x_1 , respectivamente.

Ao usar o princípio dos mínimos quadrados, para ajustar os dados a $y = a + bx$, tem-se em mente que a função a ser minimizada é:

$$S = \sum_1 (y_i - a - b x_i)^2 / (\sigma_{y_i}^2 + b^2 \sigma_{x_i}^2) \quad (\text{Eq.26})$$

Um mínimo em S, a soma dos resíduos com pesos ao quadrado, ocorrerá quando as duas equações derivadas

$$\partial S / \partial a = 0 \quad \text{e} \quad \partial S / \partial b = 0$$

forem resolvidas simultaneamente para os valores de a e b .

O programa *LINGEN* obtém os melhores valores para a e b e calcula o erro padrão nestes parâmetros, o valor mínimo de S, o coeficiente de correlação e a covariância de a e b .

Utilizou-se este programa para o cálculo da melhor reta nos gráficos relacionados a seguir. A intersecção e/ou inclinação, associadas a determinado conjunto de pontos, fornecem o valor de um parâmetro ou evidenciam alguma tendência reacional do sistema em estudo.

1- $k_{1\text{obsd}}, s^{-1}$ versus $[\text{Cob}]_T, M$ e $k_{2\text{obsd}}, s^{-1}$ versus $[\text{Cob}]_T, M$.

São fornecidos os valores de k_{obsd} , referentes às constantes de velocidade observadas para a primeira e segunda etapas da reação, separadamente, com os respectivos erros; e os valores da concentração total da cobaloxima com erro de 1×10^{-6} .

Calculou-se o erro na concentração da cobaloxima como sendo 1% da menor concentração encontrada no estudo da variação da mesma e generalizado para as demais.

Efetuaram-se cálculos mais detalhados, levando-se em conta os erros máximos de pipeta, balão e balança analítica. Observou-se, entretanto, que a diferença na concentração total da cobaloxima, calculada com tamanho rigor e a calculada sem consideração de tais erros, é de aproximadamente 1%.

O mesmo aconteceu em relação aos cálculos da concentração total do íon Hg^{2+} e da concentração total do íon H^+ .

Por esse motivo, considerou-se o erro na concentração dessas três espécies como sendo 1% da menor concentração encontrada no estudo

correspondente, erro esse generalizado para as demais.

Calculada a melhor reta, o programa lista os valores da constante de velocidade observada para a etapa da reação em questão e da constante de velocidade, calculada para cada valor da $[\text{Cob}]_T$, referente ao estudo da variação da concentração total de cobaloxima neste sistema.

A partir deste gráfico, verifica-se que a velocidade da reação não sofre nenhuma alteração significativa, à medida que se varia a concentração inicial da cobaloxima.

Em outras palavras, a inclinação da reta traçada deve ter um valor muito próximo de zero, pois pretende-se mostrar, com este gráfico, que a reação foi estudada em condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, a velocidade da reação independe da concentração inicial de cobaloxima.

Uma análise mais criteriosa destes gráficos, bem como dos outros gráficos aqui relacionados, será efetuada no próximo capítulo.

2- $k_{1\text{obsd}}$, s^{-1} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, M e $k_{2\text{obsd}}$, s^{-1} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, M.

São fornecidos os valores de k_{obsd} , referentes às constantes de velocidade observadas para a primeira e segunda etapas da reação, separadamente, com os respectivos erros; e os valores da concentração total do íon Hg^{2+} com erro de 1×10^{-4} .

Calculada a melhor reta, o programa lista os valores da constante de velocidade observada, para a etapa da reação em questão e da constante de velocidade, calculada para cada valor da $[\text{Hg}^{2+}]_T$, referente ao estudo da variação da concentração total do íon Hg^{2+} neste sistema.

As informações obtidas através do gráfico são:

- intersecção: deve ter um valor muito próximo de zero, pois, quando $[\text{Hg}^{2+}]_T = 0$, não há reação;
- inclinação: fornece o valor de k_1 (constante de velocidade de segunda ordem para a primeira etapa da reação) ou k_2 (constante de velocidade de segunda ordem para a segunda etapa

da reação) nas condições específicas em que o estudo foi feito, ou seja, $[H^+] = 0,10M$ (para $Y=MeO$) ou $0,12M$ (para os demais substituintes), $temp.=25,0^\circ C$ e $\mu=1,06 - 1,11M$.

Tendo-se em vista o resultado dos gráficos anteriores, não é necessário incluir concentração específica de cobaloxima.

Somente para este estudo, fêz-se o cálculo de maneira alternativa.

Além dos valores referentes à constantes de velocidade observada (k_{1obsd} e k_{2obsd}) e à concentração total do íon $Hg^{2+} - [Hg^{2+}]_T$ - ambos com os respectivos erros, adicionou-se o valor zero, em x e y, como um ponto integrante dos dados experimentais. Para assegurar que a reta calculada passe pela origem (0,0), associou-se ao valor zero um erro muito pequeno (1×10^{-8}).

O cálculo assim refeito, logicamente, possui valores de a e b, com o mesmo significado do cálculo anterior. A diferença é que, desta vez, forçou-se a reta a passar pela origem.

No cálculo anterior, o fato de a reta passar ou não pela origem, dependia, exclusivamente, dos outros pontos do gráfico.

3- $k_{1obsd} / [Hg^{2+}]_T, M^{-1}s^{-1}$ versus $[H^+]$, M.

São fornecidos os valores de $k_{1obsd} / [Hg^{2+}]_T$, as constantes de velocidade de segunda ordem para a primeira etapa da reação (k_1), com os respectivos erros e os valores da concentração do íon H^+ com erro de 1×10^{-3} .

Calculada a melhor reta, o programa lista os valores da constante de velocidade observada de segunda ordem, para a primeira etapa da reação e a constante de velocidade, calculada para cada valor da $[H^+]$, referente ao estudo da variação da concentração total do íon H^+ , neste sistema.

As informações obtidas no gráfico são:

- intersecção: fornece o valor de k_A , a constante de velocidade de segunda ordem, relativa à espécie não-protonada, para a

primeira etapa da reação. Quando $[H^+] = 0$, não existe cobaloxima protonada no meio reacional e a reação se deve, somente, à cobaloxima não-protonada;

- inclinação: fornece o valor de k_{AH} , a constante de velocidade de segunda ordem, relativa à espécie protonada, para a primeira etapa da reação.

4- $\log(k_{o1} / [Hg^{2+}]_T)$ versus Hammett σ_x e $\log(k_{o2} / [Hg^{2+}]_T)$ versus Hammett σ_x .

São fornecidos os valores de $\log(k_o / [Hg^{2+}]_T)$, o logaritmo das constantes de velocidade observadas de segunda ordem, referente à espécie não-protonada ($k_A = k_o$) dos diferentes substituintes, para a primeira e segunda etapas da reação, separadamente, com os respectivos erros; e os valores tabelados de Hammett σ_x , a constante σ da posição para referente a determinado grupo x, com erro igual a zero.

Calculada a melhor reta, o programa lista os valores do logaritmo das constantes de velocidade observadas, de segunda ordem, fornecidos inicialmente e os logaritmos das constantes de velocidade, calculadas para cada valor de Hammett σ_x , referente ao estudo da variação do substituinte na posição para da benzilcobaloxima.

A informação obtida no gráfico é:

- inclinação: indica que grupos doadores de elétron aumentam a velocidade, enquanto grupos aceptores de elétron diminuem a velocidade da reação. Quanto mais acentuada for a inclinação, mais visível é o efeito de grupos substituintes, doadores e aceptores de elétron, sobre a velocidade de determinada reação.

5- O estudo da força iônica resultou em quatro gráficos:

- $\log(k_{obsd} / [Hg^{2+}]_T)$ versus μ (para k_{1obsd} e k_{2obsd});
- $\log(k_{obsd} / [Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$ (para k_{1obsd} e k_{2obsd});

- $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $(1,018 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu})$ (para $k_{1\text{obsd}}$ e $k_{2\text{obsd}}$);
- $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (para $k_{1\text{obsd}}$ e $k_{2\text{obsd}}$),

os quais se originaram, respectivamente, das seguintes fórmulas:

$$1- \log k = \log k_o + 2AZ_1Z_2\mu \quad (\text{Eq.27})$$

$$2- \log k = \log k_o + 2AZ_1Z_2 \sqrt{\mu} \quad (\text{Eq.28})$$

$$3- \log k = \log k_o + (Z_1Z_2 1,018 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu}) \quad (\text{Eq.29})$$

$$4- \log k = \log k_o + (2AZ_1Z_2 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu \quad (\text{Eq.30})$$

Em cada caso são fornecidos os valores do logaritmo das constantes de velocidade observadas de segunda ordem, para a primeira e segunda etapas da reação, separadamente, com os respectivos erros; e os valores correspondentes a μ , $\sqrt{\mu}$, $(1,018 \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu})$ e $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ com erro igual a zero.

O primeiro ponto desses gráficos refere-se a uma solução onde nenhum eletrólito, nenhum dos cinco sais de perclorato foram adicionados.

São compostos presentes em tal solução:

- cobaloxima: com concentração aproximada de $5,00 \times 10^{-4} \text{M}$, a qual é mantida constante;
- $[\text{Hg}^{2+}]_T$: com concentração constante de $(1,665 \pm 0,005) \times 10^{-2} \text{M}$;
- $[\text{H}^+]$: com concentração constante de $0,10 \text{M}$.

Portanto, mesmo na ausência dos cinco eletrólitos estudados, a força iônica da solução jamais é igual a zero.

O erro relacionado com o termo envolvendo a força iônica, nos quatro gráficos, advém de uma série de fatores: concentração do ácido, concentração da espécie que contém o íon Hg^{2+} , concentração do eletrólito adicionado. Em vista da dificuldade para se calcular o erro de uma solução envolvendo tantos parâmetros, o mesmo foi considerado

igual a zero.

Calculada a melhor reta, o programa lista os valores do logaritmo das constantes de velocidade observadas de segunda ordem, fornecidas anteriormente e os logaritmos das constantes de velocidade, calculadas para cada valor de μ , $\sqrt{\mu}$, $(1,018 \sqrt{\mu})/(1 + \sqrt{\mu})$ ou $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$.

As informações obtidas no gráfico são:

- intersecção: fornece o valor de $\log k_o$, ou seja, o logaritmo da constante de velocidade de segunda ordem, para a etapa da reação em questão (k_{o1} e k_{o2}), nas condições específicas em que o estudo foi feito, considerando-se $\mu=0$.
- inclinação: no caso dos gráficos 1 e 2, fornece o valor de $2AZ_1Z_2$. Como $2A$ é aproximadamente igual a 1 ($2A= 1,018$), admite-se que a inclinação é igual a Z_1Z_2 . No gráfico 3, a inclinação é igual a Z_1Z_2 . No gráfico 4, a inclinação não tem sentido. O valor de Z_1Z_2 , para este termo de força iônica é obtido do cálculo do parâmetro B , que fornece valores para $\log k_o$, Z_1Z_2 e B .

Uma reta com inclinação ascendente, como as encontradas neste estudo, indica que as duas espécies reagentes possuem cargas com o mesmo sinal, ou seja, ambas positivas ou negativas.

6- $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, M.

O k , a que se refere o gráfico, é o k_{obsd} e o $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ é o logaritmo das constantes de velocidade observadas de segunda ordem, para a primeira e segunda etapas da reação (k_1 e k_2).

Estes gráficos foram feitos em consequência do estudo da força iônica.

Ao se estudar a influência do tamanho e da carga de alguns cátions sobre a velocidade da reação em pauta, ocorreu, conjuntamente, a variação na concentração do ânion.

Em vista disso, fez-se o gráfico, anteriormente mencionado,

para os cinco sais de percloratos estudados.

São fornecidos os valores de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$, o logaritmo das constantes de velocidade observadas de segunda ordem, para a primeira e a segunda etapas da reação, separadamente, com os respectivos erros; e os valores da concentração total do íon ClO_4^- , com erro igual a zero.

Vale aqui, o mesmo argumento discutido anteriormente, como justificativa de se atribuir erro zero a esta variável.

O primeiro ponto desses gráficos é o mesmo dos gráficos envolvendo a força iônica, ou seja, refere-se a uma solução em que nenhum eletrólito foi adicionado.

Nessa solução, porém, a concentração do íon perclorato não é zero, pois há 0,10M de ácido perclórico constantemente presente no meio reacional.

Calculada a melhor reta, o programa lista os valores do logaritmo das constantes de velocidade observadas de segunda ordem, fornecidos anteriormente e o logaritmo das constantes, calculadas para cada valor da $[ClO_4^-]_T$, referente à variação na concentração total do íon ClO_4^- no meio reacional.

A informação obtida no gráfico é:

- intersecção: fornece o valor do logaritmo da constante de velocidade de segunda ordem, para a primeira e segunda etapas da reação, quando $[ClO_4^-]_T = 0$. Admite-se que, neste caso, o íon reagente $Hg(II)$, está totalmente livre de qualquer influência do íon ClO_4^- .

5.6 - Porcentagem das espécies

O último programa empregado destina-se a calcular a variação, em porcentagem, das espécies contendo cobalto, presentes no meio reacional, com o tempo.

O sistema em estudo é representado como sequência de duas reações irreversíveis de primeira ordem, como indicado pela equação 3.

Este programa, denominado ABC%, calcula as porcentagens das espécies A, B e C, referentes a um intervalo de tempo pré-determinado.

O Apêndice 1.8 contém a listagem deste programa.

O Apêndice 1.9 contém um exemplo da aplicação deste programa.

As fórmulas utilizadas são (4):

$$A\% = 100 \exp(-k_1 t) \quad (\text{Eq.31})$$

$$B\% = 100 k_1 / (k_2 - k_1) [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)] \quad (\text{Eq.32})$$

$$C\% = 100 \{1 - [k_2 / (k_2 - k_1) \exp(-k_1 t)] + [k_1 / (k_2 - k_1) \exp(-k_2 t)]\} \quad (\text{Eq.33})$$

Fornecem-se os tempos e as constantes de velocidade observadas ($k_{1\text{obsd}}$ e $k_{2\text{obsd}}$). Se as constantes estiverem em unidades de s^{-1} , consideram-se os valores de tempo em segundo. Por outro lado, se as constantes estiverem em min^{-1} , consideram-se os valores de tempo em minuto.

No presente trabalho, as constantes foram fornecidas em unidades de min^{-1} .

O cálculo foi feito para três concentrações de ácido diferentes, de uma mesma cobaloxima ($Y = Et$ e $[H^+] = 1,02; 0,52$ e $0,12M$).

Então, substituindo-se os valores de tempo, $k_{1\text{obsd}}$ e $k_{2\text{obsd}}$, nas equações 31, 32 e 33, o programa calcula e lista a porcentagem das espécies A, B e C para cada valor de tempo t .

Em seguida, os valores calculados de A%, B%, C% e os tempos t , correspondentes a determinada concentração de ácido, foram graficados juntos.

Tais gráficos serão discutidos no próximo capítulo

A partir dos gráficos, ou dos dados fornecidos pelo programa, obtêm-se informações sobre as espécies presentes, ou seja:

- em que concentração de ácido há acúmulo da espécie intermediária B, quando comparada com as outras concentrações;
- quanto tempo leva para que $[A] = 0\%$ e $[C] = 100\%$, isto é, a reação possa ser considerada como terminada.

5.7 - Bibliografia

- 1- Detar, D.F.; "Computer Programs for Chemistry", 1st ed., Benjamin, Inc.; New York, vol.1, p.126-173(1968).
- 2- Wiberg, K.; "Use of Computers in Investigation of Rates and Mechanism of Reactions", 3rd ed., Part I, E.S. Lewis Ed. , Techniques of Chemistry, Wiley Interscience, vol.6, p.741-776 (1974).
- 3- Trindle, C.; *J. Chem. Educ.* (1983), 60, 566.
- 4- Wilkins, R.G.; "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", 1st ed., Allyn and Bacon, Inc.; Boston, cap.1(1974).
- 5- Dean, R.B.; Dixon, W.J.; *Anal. Chem.* (1951), 23, 636.
- 6- Abley, P.; Dockal, E.R.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 3166.
- 7- Pethybridge, A.D.; Prue, J.E.; *Prog. Inorg. Chem.* (1972), 17, 327.
- 8- Capellos, C.; Bielski, B.H.J.; "Kinetics Systems - Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution", John Wiley and Sons, Inc.; New York, p.119-123(1972).
- 9- Moelwyn-Hughes, E.A.; "The Chemical Statics and Kinetics of Solutions", Academic Press Inc.; London, p.166(1971)
- 10- Christian, S.D.; Tucker, E.E.; *J. Chem. Educ.* (1984), 61, 788.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6.1 - Introdução

Uma vez que o procedimento experimental foi exposto no capítulo 4 e o tratamento de dados, no capítulo 5, resta-nos agora exibir os resultados encontrados e discuti-los.

Os resultados serão mostrados e discutidos, respeitando - se uma sequência lógica, de modo a facilitar-lhes a compreensão.

6.2 - Espectros Eletrônicos

O primeiro procedimento experimental, no empreendimento deste trabalho, foi a obtenção dos espectros eletrônicos dos onze complexos em estudo.

Registraram-se tais espectros, geralmente, numa faixa de 250-600nm.

A seguir, as Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 mostram os espectros registrados para Y= MeO, H e F, respectivamente.

Os demais espectros encontram-se relacionados no Apêndice 2.

Embora não seja objetivo principal deste trabalho uma discussão detalhada de tais espectros, ou, mesmo, atribuição de bandas, podem-se fazer algumas suposições sobre as transições encontradas, com base em dados da literatura.

Schrauzer e colaboradores (1) discutiram a estrutura eletrônica e o espectro de alquilcobaloximas e alquilcobalaminas.

Seus resultados indicaram uma distribuição similar da carga- π para os dois sistemas ligantes, a corrina e o bis(dimetilglio~~xi~~ma to). Nas cobaloximas, o átomo de cobalto parece possuir uma carga positiva maior do que nos corrinóides, mas, as distribuições de carga nos ligantes axiais são similares em ambas as classes de compostos.(2)

O sistema de elétrons π , muito menor nas cobaloximas, faz com

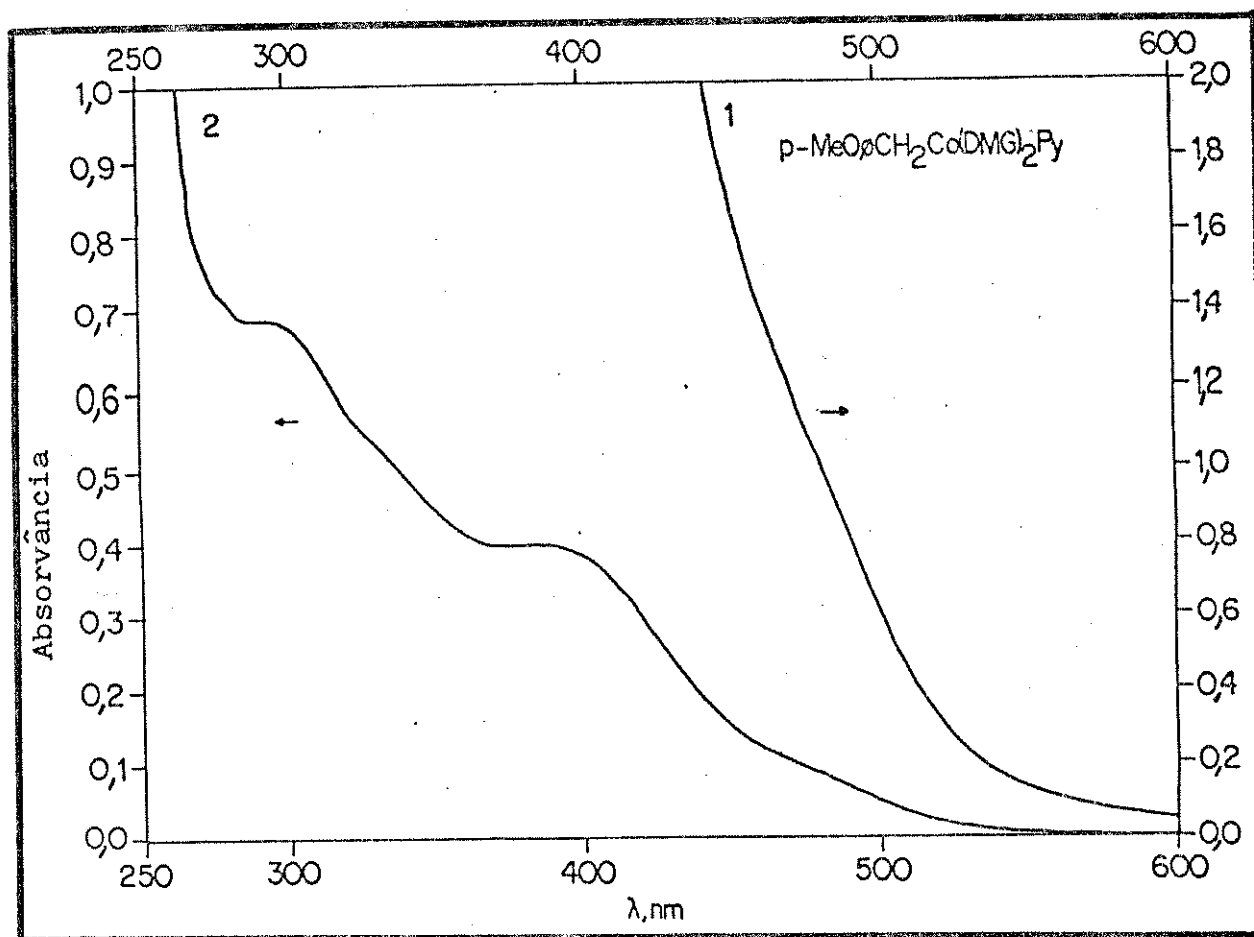


Figura 6.1- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-MeOCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,52 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,52 \times 10^{-5}\text{M}$.

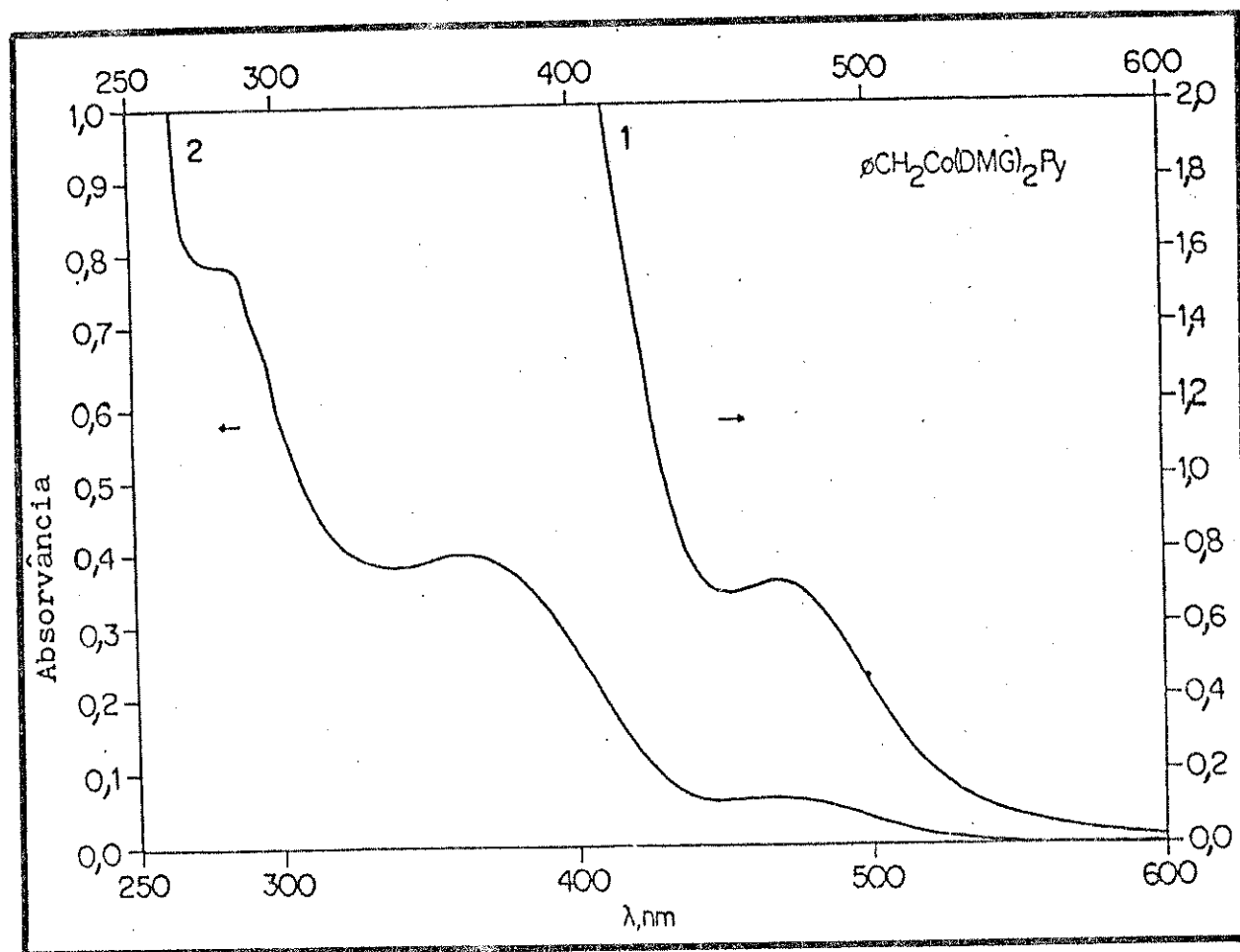


Figura 6.2- Espectro eletrônico do complexo $\text{ØCH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 7,40 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 7,40 \times 10^{-5}\text{M}$.

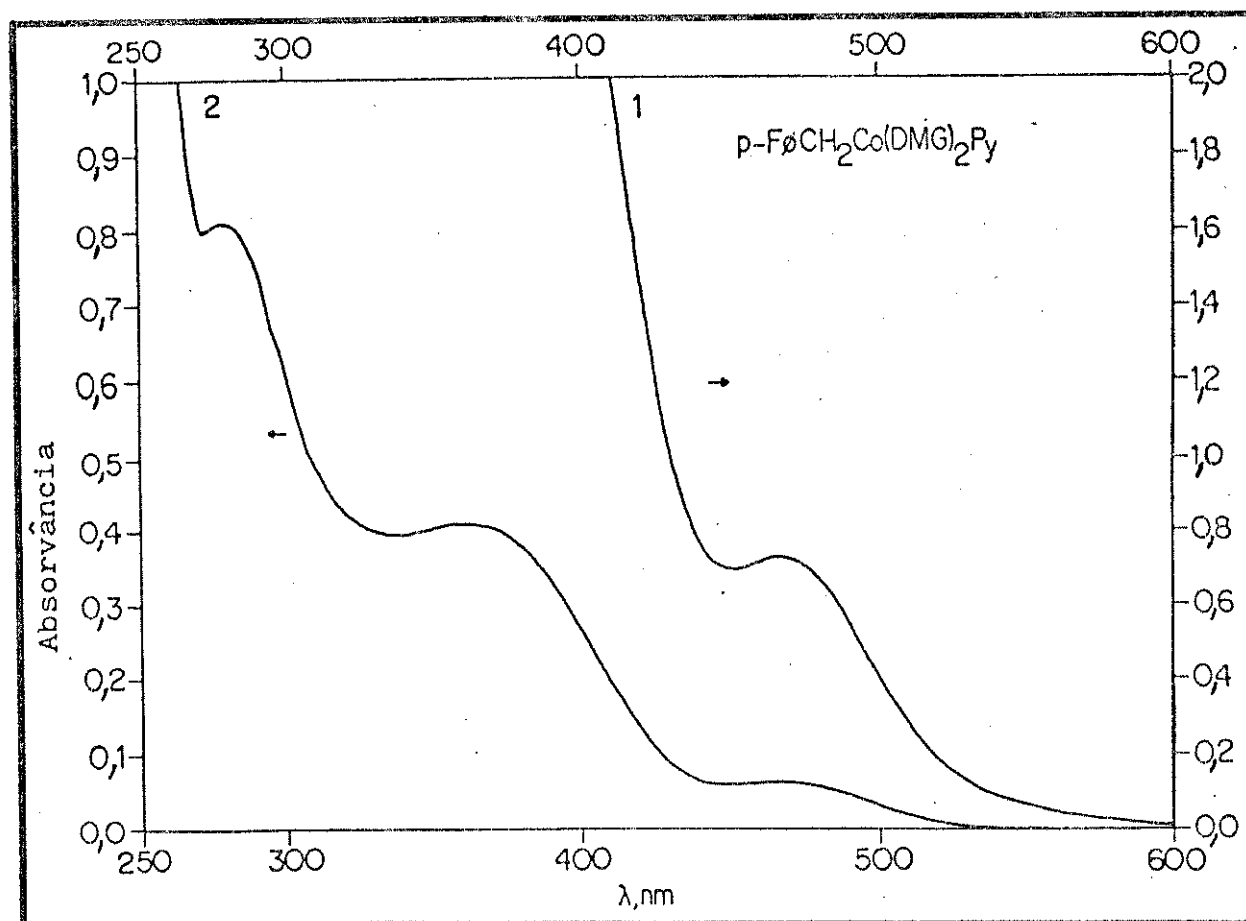


Figura 6.3- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-FØCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; temp. = $20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,46 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,46 \times 10^{-5}\text{M}$.

que as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ possuam energias consideravelmente mais altas do que nas corrinas, com a mais baixa energia da transição inter- π ocorrendo por volta de 240nm.

Entre 400 e 250nm, encontram-se muitas bandas mal-resolvidas, não interpretadas, com ϵ entre 10^3 e 10^4 . Como as bases axiais podem absorver nesta região, tais bandas são de pouco valor diagnóstico.(1)

Importante absorção nos espectros de organocobaloximas, ocorre entre 400 e 500nm, a qual é típica da presença de ligação axial covalente no sistema. Tendo seu coeficiente de absorvidade molar um valor aproximadamente igual a 10^3 ($\epsilon = 10^3$), atribuiu-se esta banda a uma transição de transferência de carga, a qual designaremos como Co-C TC.(1,2)

A posição, ou a energia desta banda de absorção depende da natureza da base trans-axial, bem como dos efeitos indutivos e da quantidade de caráter 2s do carbono ligado ao cobalto.

A transição Co-C TC é deslocada para menor comprimento de onda, maior energia, mudando-se a hibridização do carbono ligado ao cobalto de sp^3 para sp . O mesmo se verifica com o aumento do caráter σ -doador, π -acceptor da base trans-axial.

A Tabela 6.1 exemplifica o deslocamento ocorrido no comprimento de onda máximo - λ_{max} - com a mudança na hibridização do átomo de carbono ligado ao cobalto, de sp^3 para sp .

Sabendo-se que o caráter σ -doador, π -acceptor das bases axiais aumenta na seguinte ordem: $H_2O < P(C_6H_5)_3 < Py < benzimidazol(1)$, a Tabela 6.2 exemplifica o deslocamento ocorrido no λ_{max} com a mudança da base axial, em organocobaloximas.

Maiores detalhes sobre os espectros eletrônicos de organocobaloximas e outros compostos-modelo são encontrados na literatura.(1,2)

Tabela 6.1- Comprimentos de onda observados para a transição Co-C TC, para uma variedade de organocobaloximas em álcool-água.(modificada da referência 1).

R (hibridização)	ligante no plano	base axial	λ_{max} , nm (ϵ)
CH_3 (sp^3)	DMG	Py	438($1,48 \times 10^3$)
C_2H_5 (sp^3)	DMG	Py	448($1,40 \times 10^3$)
C_6H_5 (sp^2)	DMG	Py	419($1,30 \times 10^3$)
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ -(sp^2)	DMG	Py	424($1,30 \times 10^3$)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C}$ -(sp)	DMG	Py	370($0,95 \times 10^3$)

Tabela 6.2- Comprimentos de onda observados para a transição Co-C TC, para organocobaloximas com diferentes bases axiais.(modificada da referência 1).

R	ligante no plano	base axial	λ_{max} , nm (ϵ)
CH_3	DMG	H_2O	448($1,53 \times 10^3$)
CH_3	DMG	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	446($1,37 \times 10^3$)
CH_3	DMG	Py	438($1,48 \times 10^3$)
CH_3	DMG	benzimidazol	425($1,20 \times 10^3$)

Por fim, resta acrescentar que para as cobalaminas, segundo Schrauzer (1), a transição Co-C TC ocorre, aproximadamente, na mesma energia (mesmo comprimento de onda) que a das cobaloximas. Nas cobalaminas, entretanto, esta transição é obscurecida pela transição $\pi \rightarrow \pi^*$, mais intensa.

Ao se tentar comparar o presente trabalho com os dados obtidos por Schrauzer, não se consegue, infelizmente, chegar a muitos resultados.

Enquanto, neste trabalho, se usou uma solução ácida aquosa como solvente, Schrauzer utilizou uma mistura álcool-água.

Além disso, apesar do grande número de compostos relatados por Schrauzer, onde são variados os ligantes axial e equatorial, não se encontra listada entre eles nenhuma benzilcobaloxima, somente alquil e aril cobaloximas.

Yamano e colaboradores (3) estudaram o efeito de piridina, como ligante axial, sobre as bandas de transferência de carga de complexos trans-bis(dimetilglioximato) cobalto (III).

Em outras palavras, estudaram o espectro de absorção eletrônica de complexos do tipo $[\text{Co}(\text{DMG})_2\text{B}_2]^+$ (B= derivados de piridina).

Tais espectros mostraram três bandas intensas na região de 250-400nm.

A banda por volta de 250nm foi associada à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligante, referente ao ligante equatorial (DMG).

As bandas em 315-370nm e 275-305nm, também chamadas de bandas α e β , respectivamente, não são bem definidas.

Tais bandas, α e β , para os complexos $[\text{Co}(\text{DMG})_2\text{B}_2]^+$, foram atribuídas a bandas de transferência de carga dos derivados de piridina axial para o íon cobalto e do íon cobalto para o ligante equatorial dimetilglioximato, respectivamente.

A banda de menor intensidade, por volta de 450nm, foi atribuída a uma transição d-d.

Correlacionando os trabalhos publicados por Schrauzer (1) e Yamano (3), notamos que:

- nos dois trabalhos, a banda por volta de 250nm foi associada à tran-

sição $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema ligante equatorial, (DMG);

- a banda na região de 400-500nm também foi observada pelos dois pesquisadores. Sua origem, entretanto, foi associada a duas transições distintas. Para Schrauzer, que estudou organocobaloximas, trata-se de uma transição Co-C TC. Para Yamano, que estudou cobaloximas possuindo derivados de piridina como ligantes axiais, trata-se de uma transição d-d.

Todavia, cabe ressaltar que os complexos estudados por Yamano não possuíam uma ligação Co-C covalente, como as cobaloximas estudadas por Schrauzer. Apesar disso, a banda na região de 400-500nm foi observada. Tal fato sugere que outras ligações, além da Co-C, absorvem na mesma faixa, ou, então, tal banda se origina de uma transição d-d do átomo de cobalto.

- na região de 250-400nm, Schrauzer observou muitas bandas mal-resolvidas, às quais não foi feita nenhuma atribuição. Nessa mesma região, Yamano observou duas bandas distintas, α e β e atribuiu-as a bandas de transferência de carga.

Aplicando tais resultados aos espectros obtidos neste estudo, verificamos que:

- devido às concentrações utilizadas e aos valores do coeficiente de absortividade molar, não foi possível observar a banda na região de 250nm;

- observou-se a banda na faixa de 400-500nm. Como os complexos em estudo são benzilcobaloximas, podemos associar tal banda a uma transição Co-C TC, apoiando a interpretação de Schrauzer;

- as bandas em 315-370nm (banda- α) e 275-305nm (banda- β), mencionadas apenas por Yamano, foram observadas para todos os complexos em estudo, exceto quando $Y = \text{NO}_2$, COOH e CN . Nestes três complexos, observou-se a banda- α e não se observou a banda- β . O motivo para isso pode ser o coeficiente de absortividade molar muito alto, o qual impossibilitou o aparecimento da banda, na faixa de 275-305nm, nas concentrações utilizadas.

Transportando para o presente estudo a interpretação que Yamano deu para estas duas bandas, observamos que: as bandas α e β referem-se à transferência de carga do ligante axial água para o íon cobalto e do íon cobalto para o ligante equatorial dimetilglioximato, respectivamente.

Vale ressaltar que tais considerações feitas sobre os espectros não passam de "suposições". Um estudo espectrofotométrico mais detalhado, envolvendo as benzilcobaloximas, seria necessário, a fim de confirmar ou invalidar as hipóteses aqui formuladas.

A Tabela 6.3 lista, para os onze complexos estudados, os valores de $\lambda_{\max}$ relativos à banda- β , à banda- α e à Co-C TC.

Tabela 6.3- Valores de $\lambda_{\max}$ estimados, relativos às organocobaloximas em estudo.

Y	banda- β ($\lambda_{\max}$, nm)	banda- α ($\lambda_{\max}$, nm)	Co-C TC ($\lambda_{\max}$, nm)
MeO	294	385	470
Me	284	373	470
Et	284	376	470
i-Pr	284	374	460
H	282	363	460
F	279	360	470
Cl	282	365	463
Br	284	366	463
COOH	-	355	467
CN	-	358	465
NO ₂	-	360	463

6.3 - Condição de pseudo-primeira ordem

Uma vez determinado, para os onze complexos, o valor do comprimento de onda máximo (λ_{max}) para a banda na região de 400-500nm, iniciou-se o estudo cinético, propriamente dito.

As cinéticas foram estudadas em condição de pseudo-primeira ordem, condição esta que será definida a seguir.

A literatura mais antiga (4) define reação pseudo-unimolecular, ou reação de pseudo-primeira ordem, como reação bimolecular, na qual um componente se encontra presente em grande excesso, como é o caso das reações em que o solvente é um dos reagentes.

Então, embora a reação seja bimolecular, os resultados experimentais seguem uma lei de primeira ordem, sendo impossível detectar-se a variação da concentração, devida à reação do componente que se encontra em excesso.

Por exemplo: a molaridade da água é $1000/18=55,6$. Hidrolisando-se completamente uma solução 0,1 M de acetato de etila, de acordo com a equação seguinte:



a molaridade da água diminuirá 0,1 em 55,6, ou seja, 0,18%.

A adição de um solvente inerte mostra que uma reação desse tipo é bimolecular.

Assim, na reação seguinte,



substituindo-se o etanol por uma solução diluída de etanol em benzeno, a velocidade da reação dependerá da concentração do etanol, tendo-se, então, uma lei de velocidade de segunda ordem.

A literatura mais recente (5), entretanto, possui uma definição mais abrangente, a qual será dada a seguir.

Para um dado componente i , cuja concentração muda de acordo

com a equação

$$dc_i / dt = k c_1^m c_2^n c_3^l \dots \quad (\text{Eq.34})$$

a ordem relativa ao componente c_1 pode ser determinada, se for possível manter os outros componentes $c_2, c_3, \dots$ em excesso, de modo a ocorrer mudança mínima em suas concentrações, durante o período de tempo sob investigação.

Este método é conhecido como "Ostwald's method of isolation" ou "flooding technique". Sob estas condições, a equação 34 se torna

$$dc_1 / dt = -k' c_1^m$$

onde k' é uma nova constante, que inclui as concentrações de todas as espécies mantidas constantes, elevadas à potência apropriada. Em outras palavras, a reação torna-se *pseudo-m ordem*.

Como exemplo, consideremos a reação entre o íon bromato e o íon brometo, a qual possui a seguinte lei de velocidade

$$-d [\text{BrO}_3^-] / dt = k_1 [\text{BrO}_3^-]$$

em concentrações constantes de íons hidrogênio e brometo.

A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem k_1 relaciona-se com a verdadeira constante de velocidade pela expressão

$$k_1 [\text{BrO}_3^-] = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2$$

Esta última expressão foi, de fato, determinada, seguindo-se a reação apenas sob condições de pseudo-primeira ordem, sobre uma grande faixa de concentrações iniciais.

Estudando-se a reação com as concentrações dos íons hidrogênio e brometo em excesso e, praticamente, constantes, reduz-se a complexidade de uma expressão de quarta ordem para a de uma expressão de primeira ordem.

Para se obterem dados de velocidade com uma precisão normal, tendo-se em vista este método, um excesso de dez vezes de determinado componente em geral é suficiente para que a concentração do mesmo seja considerada constante.

A reação estudada no presente trabalho apresenta uma cinética de segunda ordem global (6,7), isto é, depende da concentração da cobaloxima e do mercúrio, onde:

$$-d [\text{Cob}]_T / dt = k [\text{Cob}]_T [\text{Hg}^{2+}]_T \quad (\text{Eq.35})$$

sendo $[\text{Cob}]_T$ = concentração total de cobaloxima presente no meio reacional;

t = tempo;

k = constante de velocidade de segunda ordem;

$[\text{Hg}^{2+}]_T$ = concentração total de íon mercúrio presente no meio reacional.

Devido às dificuldades experimentais e no tratamento matemático de uma reação de segunda ordem, transformou-se o processo em uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Partindo-se da equação 35, tem-se

$$-d [\text{Cob}]_T / [\text{Cob}]_T = k [\text{Hg}^{2+}]_T dt$$

Sabendo-se que

$$\int du / u = \ln u \quad \text{e} \quad \int x du = xu;$$

e, integrando-se os dois lados da expressão anterior, chega-se a

$$-d \ln [\text{Cob}]_T / dt = k [\text{Hg}^{2+}]_T \quad (\text{Eq.36})$$

A partir da explicação dada anteriormente, sobre condição de pseudo-primeira ordem, temos que, para $i=1$:

$$k c_1^m c_2^n c_3^1 \dots = k' c_1^m$$

onde a ordem relativa a c_1 pode ser determinada, se as concentrações de $c_2, c_3, \dots$ forem mantidas em excesso e k' é uma nova constante.

Aplicando a expressão anterior ao sistema em questão, temos:

$$k [\text{Cob}]_T [\text{Hg}^{2+}]_T = k_{\text{obsd}} [\text{Cob}]_T$$

onde k_{obsd} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, a qual inclui a concentração da espécie mantida constante.

Então, a equação 36 pode ser reescrita como:

$$-d \ln [\text{Cob}]_T / dt = k_{\text{obsd}} \quad (\text{Eq.37})$$

e, substituindo-se $k[\text{Hg}^{2+}]_T = k_{\text{obsd}}$ na equação 35, obtém-se

$$-d [\text{Cob}]_T / dt = k_{\text{obsd}} [\text{Cob}]_T \quad (\text{Eq.38})$$

Neste estudo, usou-se excesso de mercúrio em relação à cobaloxima. O motivo desta escolha foi a maior solubilidade do mercúrio, em água, quando comparado à cobaloxima.

O primeiro estudo a ser relatado refere-se à verificação da condição de pseudo-primeira ordem às cinéticas em pauta, ou seja, é necessário verificar se o excesso de mercúrio no meio reacional é suficiente para transformar uma reação de segunda ordem em outra, de primeira ordem.

6.4 - Variação da concentração da cobaloxima

Para este estudo, usaram-se cinco cobaloximas ($Y = \text{Et}, \text{H}, \text{F}, \text{COOH}$ e CN), sendo que a concentração das mesmas variou de $0,89 \times 10^{-4}$ a $10,02 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Os demais parâmetros permaneceram constantes, como já foi mencionado anteriormente (ver capítulo 4).

O excesso de mercúrio, como é requerido para uma cinética em condição de pseudo-primeira ordem, manteve-se, sempre, em níveis adequa-

dos (ver Tabela 6.4).

Tabela 6.4- Excesso de mercúrio, verificado no estudo da variação da concentração da cobaloxima.

Y	[Cob] _T , M	[Hg ²⁺] _T , M ^a	[Hg ²⁺] _T /[Cob] _T
Et	9,96x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	17
	4,98x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	33
	2,46x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	67
	0,93x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	178
H	9,98x10 ⁻⁴	2,00x10 ⁻²	20
	4,99x10 ⁻⁴	2,00x10 ⁻²	40
	2,50x10 ⁻⁴	2,00x10 ⁻²	80
	0,99x10 ⁻⁴	2,00x10 ⁻²	202
F	10,00x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	17
	4,86x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	34
	2,46x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	67
	0,89x10 ⁻⁴	1,66x10 ⁻²	187
COOH	10,01x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	37
	4,87x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	75
	2,49x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	147
	1,01x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	363
CN	10,02x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	37
	4,96x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	74
	2,42x10 ⁻⁴	3,67x10 ⁻²	152

a) as concentrações totais de Hg(II), citadas nesta tabela, referem-se à concentração correspondente a [Cob]_T = 5,00x10⁻⁴M, a qual foi estendida às demais concentrações de cobaloxima;

b) os demais parâmetros, que se mantiveram constantes, são: [H⁺]=0,12M; temp.= 25,0°C e μ= 1,06-1,11M.

Como se pode ver na Tabela 6.4, o excesso de mercúrio, avaliado a partir da relação $[\text{Hg}^{2+}]_T / [\text{Cob}]_T$, vai de 17 a 363 vezes. Observa-se, pois, que o mercúrio se encontra sempre em concentração superior ao mínimo sugerido pela literatura (5), que é de dez vezes.

A seguir, na Tabela 6.5, são expostos os resultados deste estudo.

Tabela 6.5- Estudo da variação da concentração inicial de cobaloxima.

Y	$[\text{Cob}]_T, \text{M}$	$k_{1\text{obsd}}, \text{s}^{-1}$	$k_{2\text{obsd}}, \text{s}^{-1}$
Et ^a	$9,96 \times 10^{-4}$	$(1,91 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(1,96 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$4,98 \times 10^{-4}$	$(1,89 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,78 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	$2,46 \times 10^{-4}$	$(1,90 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(2,03 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	$0,93 \times 10^{-4}$	$(1,94 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(1,97 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
H ^b	$9,98 \times 10^{-4}$	$(1,54 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(1,49 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	$4,99 \times 10^{-4}$	$(1,76 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(1,54 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$2,50 \times 10^{-4}$	$(2,18 \pm 0,09) \times 10^{-3}$	$(1,38 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$0,99 \times 10^{-4}$	$(1,70 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	$(1,28 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
F ^a	$10,00 \times 10^{-4}$	$(8,95 \pm 0,26) \times 10^{-4}$	$(5,31 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	$4,86 \times 10^{-4}$	$(9,60 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(4,92 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	$2,46 \times 10^{-4}$	$(8,14 \pm 0,12) \times 10^{-4}$	$(5,24 \pm 0,13) \times 10^{-4}$
	$0,89 \times 10^{-4}$	$(8,94 \pm 0,35) \times 10^{-4}$	$(5,76 \pm 0,25) \times 10^{-4}$
COOH ^c	$10,01 \times 10^{-4}$	-	$(7,59 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	$4,87 \times 10^{-4}$	$(10,19 \pm 0,28) \times 10^{-4}$	$(7,00 \pm 0,24) \times 10^{-4}$
	$2,49 \times 10^{-4}$	$(10,42 \pm 0,26) \times 10^{-4}$	$(7,34 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	$1,01 \times 10^{-4}$	$(10,24 \pm 0,22) \times 10^{-4}$	$(9,32 \pm 0,36) \times 10^{-4}$
CN ^c	$10,02 \times 10^{-4}$	$(5,52 \pm 0,19) \times 10^{-4}$	$(3,55 \pm 0,15) \times 10^{-4}$
	$4,96 \times 10^{-4}$	$(5,40 \pm 0,08) \times 10^{-4}$	$(3,49 \pm 0,18) \times 10^{-4}$
	$2,42 \times 10^{-4}$	$(5,26 \pm 0,35) \times 10^{-4}$	$(3,37 \pm 0,36) \times 10^{-4}$

a) $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$. b) $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{M}$.

c) $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$. Os demais parâmetros, mantidos constantes neste estudo, são: $[\text{H}^+] = 0,12 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$ e $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$.

Os dados, mostrados na Tabela 6.5, foram graficados e são apresentados a seguir, nas Figuras 6.4 e 6.5.

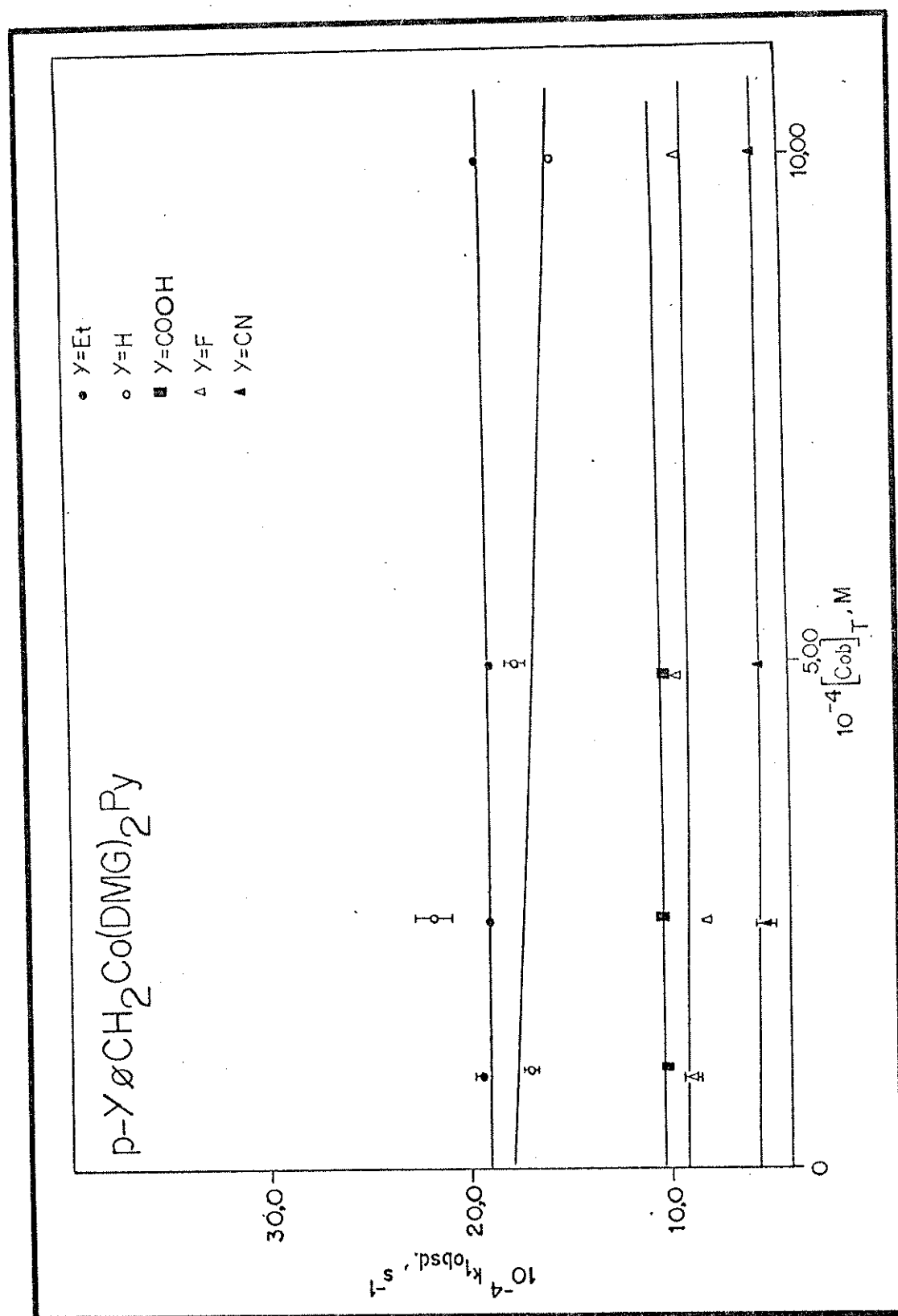


Figura 6.4- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Cob}]_T$, referente às cinco cobaloximas estudadas. (ver Tabela 6.5).

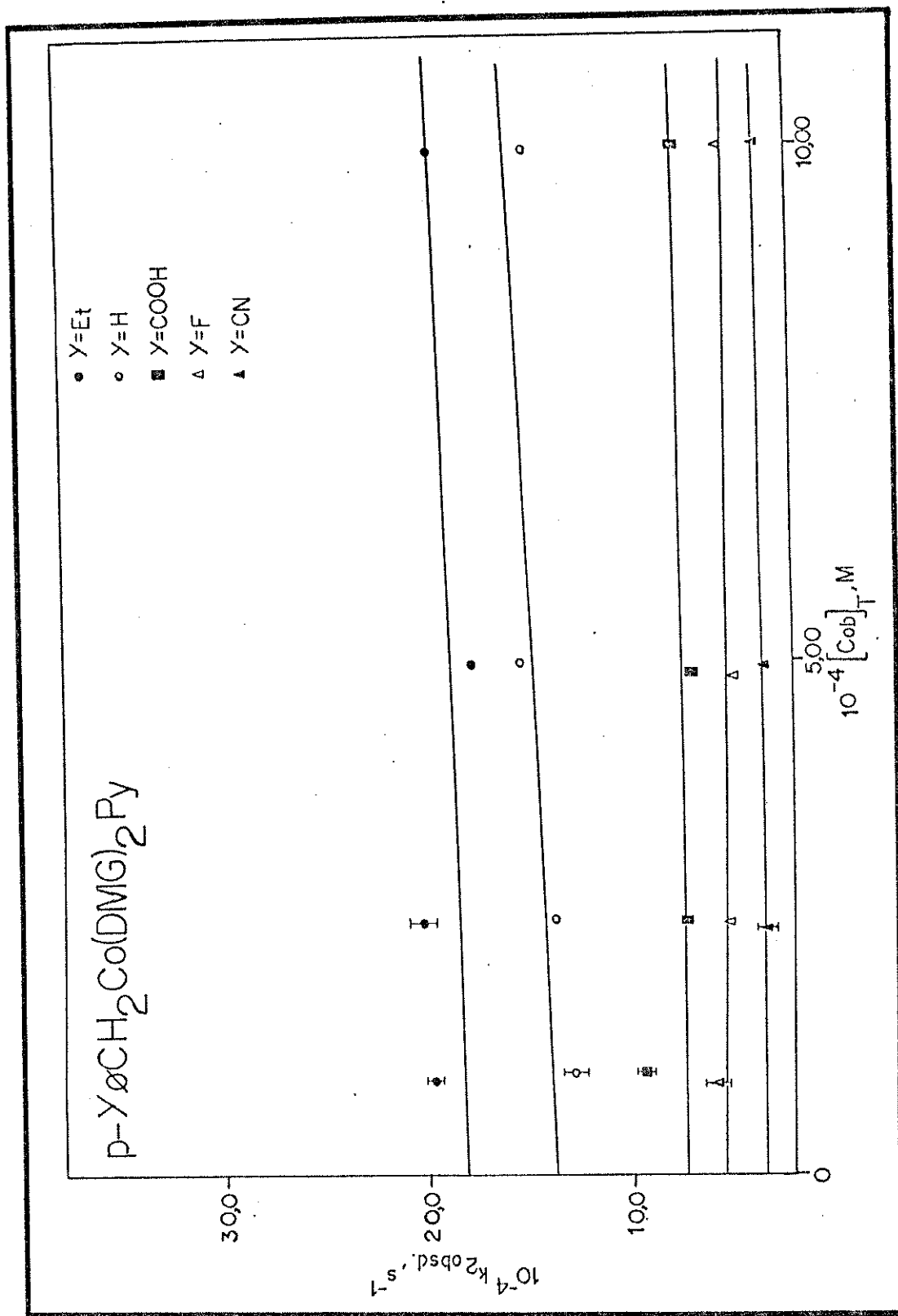


Figura 6.5- Gráfico de $k_{2\text{obsd}}$ versus $[\text{Cob}]_T$, referente às cinco cobaloximas estudadas. (ver Tabela 6.5).

A partir destes gráficos, verificamos que as constantes de velocidade observadas para as duas etapas da reação (k_{1obsd} e k_{2obsd}) não variam, de modo acentuado, com a mudança na concentração inicial da cobaloxima.

Em outras palavras, o valor de k_{obsd} é aproximadamente o mesmo, para um determinado complexo, seja qual for a concentração inicial utilizada do referido composto.

Podemos, também, observar, no gráfico, que uma reta, paralela ao eixo x , é encontrada para $Y = F$, $COOH$ e CN , ou seja, grupos aceptores de elétrons.

Para cobaloximas com $Y = H$ e Et , ou seja, para a cobaloxima não substituída na posição para do anel fenil e para a cobaloxima substituída com um grupo doador de elétrons, observou-se que a reta possui certa inclinação, não estando paralela ao eixo x .

Na tentativa de explicar melhor os resultados, principalmente as inclinações associadas às retas, quando $Y = H$ e Et , elaborou-se outra tabela, na qual são enumerados os valores de k'_{1obsd} e k'_{2obsd} , extrapolados a zero, ou seja, o ponto onde a reta "paralela" ao eixo x intercepta o eixo y , com o respectivo desvio-padrão.

Tais valores foram obtidos do programa *LINGEN* (ver capítulo 5), usado no cálculo da melhor reta associada a determinado conjunto de pontos.

O valor de k'_{1obsd} e k'_{2obsd} , correspondente a cada cobaloxima, reflete a média dos valores que deram origem à reta, considerando -se os respectivos desvios associados a cada valor.

O valor do desvio-padrão será convertido em porcentagem, para que se possa estimar melhor a diferença entre os valores referentes a uma mesma cobaloxima. Portanto, o desvio-padrão relaciona-se com a dispersão dos valores encontrados.

Geralmente, considera-se normal, para um sistema simples, um desvio-padrão de até 5%.

Entretanto, como veremos mais adiante, este sistema é um tanto quanto complexo. Neste caso, desvios maiores do que 5% podem ser considerados como resultados razoáveis.

Tabela 6.6- Valores médios de $k_{1\text{obsd}}$ e $k_{2\text{obsd}}$, referentes ao estudo da variação da concentração inicial de cobaloxima.

Y	$(k'_{1\text{obsd}} \pm \sigma), s^{-1}$	$\sigma\%$	$(k'_{2\text{obsd}} \pm \sigma), s^{-1}$	$\sigma\%$
Et ^a	$(1,90 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	1,05	$(1,81 \pm 0,14) \times 10^{-3}$	7,73
H ^b	$(1,78 \pm 0,13) \times 10^{-3}$	7,30	$(1,36 \pm 0,09) \times 10^{-3}$	6,62
F ^a	$(8,72 \pm 0,58) \times 10^{-4}$	6,65	$(5,46 \pm 0,32) \times 10^{-4}$	5,86
COOH ^c	$(10,31 \pm 0,17) \times 10^{-4}$	1,65	$(7,32 \pm 0,32) \times 10^{-4}$	4,37
CN ^c	$(5,26 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	0,95	$(3,38 \pm 0,06) \times 10^{-4}$	1,78

a) $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$. b) $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{M}$.

c) $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$. Os demais parâmetros, mantidos constantes para este estudo, são: $[\text{H}^+] = 0,12 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$ e $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$.

Vale ainda relembrar que os valores das constantes de velocidade, referentes às duas etapas da reação foram calculados de conjuntos de dados distintos (ver capítulo 5).

Novas medidas, a intervalos de cinco ou dez segundos, por um tempo maior, as quais possibilitassem que as duas constantes de velocidade fossem calculadas de um mesmo conjunto de dados, poderiam resolver esse problema. Talvez, desse modo, haja menor dispersão entre os dados.

Podemos, pois, dizer que, nas condições em que os dados foram obtidos e devido à complexidade do sistema, os resultados podem ser considerados bons, em alguns casos e aceitáveis, em outros.

Deixando um pouco os valores numéricos, obtidos neste estudo e voltando nossa atenção à interpretação do gráfico, temos:

$$\text{velocidade} = -d \ln [\text{Cob}]_T / dt = k_{\text{obsd}} = k [\text{Hg}^{2+}]_T$$

ou seja, a $[\text{Cob}]_T$ não faz parte da lei de velocidade da reação em con-

dição de pseudo-primeira ordem.

Portanto, uma variação na concentração inicial de cobaloxima não deve afetar o valor da k_{obsd} , que depende apenas da constante de velocidade de segunda ordem (k) e da concentração de íons Hg^{2+} .

Conclui-se, então, que os gráficos forneceram o resultado esperado, mostrando que k_{obsd} independe da concentração de cobaloxima.

Já se sabia, antecipadamente, que a reação era de primeira ordem em cobaloxima e de primeira ordem em mercúrio (segunda ordem global). (6,7)

Este estudo, entretanto, confirmou, através de tabelas e gráficos, que o composto reagente com concentração menor, o único que terá sua concentração alterada durante a cinética, é de primeira ordem.

Tratando-se os dados experimentais como se pertencessem a uma cinética de primeira ordem, e os gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Cob}]_T$ fornecendo retas paralelas ao eixo x, comprova-se que a cinética é de primeira ordem em cobaloxima.

O resultado seria o mesmo se o mercúrio, ao invés da cobaloxima, fosse mantido em baixas concentrações. Neste caso, a cobaloxima deveria estar em excesso em relação ao mercúrio e os gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$ dariam retas paralelas ao eixo x, indicando que o valor de k_{obsd} independe da concentração inicial de Hg^{2+} e que a reação é de primeira ordem em mercúrio. Tal verificação foi feita experimentalmente. (8)

6.5 - Variação da concentração do perclorato de mercúrio II

Este estudo foi feito para os onze complexos em questão.

Como a concentração da cobaloxima se manteve constante ($= 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$) e a concentração de Hg(II) variou de $1,00 \times 10^{-2}$ a $3,67 \times 10^{-2} \text{M}$, constatamos que a relação $[\text{Hg}^{2+}]_T / [\text{Cob}]_T$ variou de 20 a 73.

Em outras palavras, este estudo realizou-se sob condição de pseudo-primeira ordem.

Além da concentração da cobaloxima, os demais parâmetros também se mantiveram constantes.

Obter-se-á, como resultado deste estudo, a ordem relativa ao mercúrio para esta reação.

Será possível, também, obter-se o valor das constantes de velocidade de segunda ordem, referente às duas etapas da reação, relativas às condições específicas em que o estudo se efetuou.

Isto significa que obteremos os valores das constantes de velocidade, para as duas etapas da reação, relativas a $[H^+] = 0,10M$ para $Y = MeO$ e $0,12M$ para os demais substituintes, $\mu = 1,06-1,11M$ e temperatura de $25,0^\circ C$.

Tendo-se em vista que já é conhecido da literatura (6,7) que a ordem relativa ao $Hg(II)$, para esta reação, é um, tal verificação serviu apenas para a confirmação do fato.

A seguir, na Tabela 6.7, são expostas as constantes de velocidade, encontradas para este estudo.

Tabela 6.7- Estudo da variação da concentração de perclorato de mercúrio II.

Y	$[Hg^{2+}]_T, M$	k_{1obsd}, s^{-1}	k_{2obsd}, s^{-1}
MeO ^a	$1,00 \times 10^{-2}$	$(2,98 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,13 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(4,36 \pm 0,16) \times 10^{-3}$	$(2,61 \pm 0,12) \times 10^{-3}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(7,68 \pm 0,24) \times 10^{-3}$	$(3,91 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(8,48 \pm 0,18) \times 10^{-3}$	$(4,43 \pm 0,15) \times 10^{-3}$
Me	$1,00 \times 10^{-2}$	$(1,15 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,17 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	$1,66 \times 10^{-2}$	$(1,75 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,73 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(2,27 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(2,47 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(3,21 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	$(3,18 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	$3,66 \times 10^{-2}$	$(3,87 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(4,16 \pm 0,04) \times 10^{-3}$

Y	$[\text{Hg}^{2+}]_T, \text{M}$	$k_{1\text{obsd}}, \text{s}^{-1}$	$k_{2\text{obsd}}, \text{s}^{-1}$
Et	$1,00 \times 10^{-2}$	$(1,24 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(1,18 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$1,66 \times 10^{-2}$	$(1,89 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,78 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(2,68 \pm 0,14) \times 10^{-3}$	$(2,39 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(3,59 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	$(3,35 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(4,28 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	$(4,20 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
i-Pr	$1,00 \times 10^{-2}$	$(1,30 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(1,25 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$1,66 \times 10^{-2}$	$(2,16 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,85 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(2,60 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	$(2,42 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(3,89 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(3,19 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	$3,66 \times 10^{-2}$	$(4,83 \pm 0,10) \times 10^{-3}$	$(3,67 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
H	$1,00 \times 10^{-2}$	$(0,93 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	$(0,93 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(1,76 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	$(1,54 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(2,66 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	$(2,27 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(3,19 \pm 0,18) \times 10^{-3}$	$(3,16 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
F	$1,00 \times 10^{-2}$	$(6,92 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(3,31 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	$1,66 \times 10^{-2}$	$(9,60 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(4,92 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(15,20 \pm 0,92) \times 10^{-4}$	$(6,82 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(19,96 \pm 0,25) \times 10^{-4}$	$(10,38 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(25,50 \pm 0,72) \times 10^{-4}$	$(12,57 \pm 0,12) \times 10^{-4}$
Cl	$1,00 \times 10^{-2}$	$(3,91 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$(2,75 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(7,37 \pm 0,12) \times 10^{-4}$	$(5,35 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$2,67 \times 10^{-2}$	$(9,80 \pm 0,13) \times 10^{-4}$	$(7,79 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(10,92 \pm 0,07) \times 10^{-4}$	$(9,01 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(13,91 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	$(10,91 \pm 0,04) \times 10^{-4}$

continuação da Tabela 6.7.

Y	$[\text{Hg}^{2+}]_T, \text{M}$	$k_{1\text{obsd}}, \text{s}^{-1}$	$k_{2\text{obsd}}, \text{s}^{-1}$
Br	$1,00 \times 10^{-2}$	$(3,83 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(2,86 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(7,66 \pm 0,13) \times 10^{-4}$	$(5,92 \pm 0,19) \times 10^{-4}$
	$2,67 \times 10^{-2}$	$(10,27 \pm 0,11) \times 10^{-4}$	$(7,68 \pm 0,13) \times 10^{-4}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(11,59 \pm 0,33) \times 10^{-4}$	$(8,67 \pm 0,21) \times 10^{-4}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(14,56 \pm 0,25) \times 10^{-4}$	$(10,88 \pm 0,12) \times 10^{-4}$
COOH	$1,00 \times 10^{-2}$	$(2,76 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(1,94 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(5,56 \pm 0,08) \times 10^{-4}$	$(3,97 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(8,43 \pm 0,09) \times 10^{-4}$	$(6,20 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(10,19 \pm 0,28) \times 10^{-4}$	$(7,00 \pm 0,24) \times 10^{-4}$
CN	$1,00 \times 10^{-2}$	$(1,47 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	$(0,94 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(3,05 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(1,90 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(4,43 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	$(2,79 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$3,67 \times 10^{-2}$	$(5,40 \pm 0,08) \times 10^{-4}$	$(3,49 \pm 0,18) \times 10^{-4}$
NO_2	$1,00 \times 10^{-2}$	$(1,31 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(0,64 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$2,00 \times 10^{-2}$	$(2,68 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	$(1,27 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$3,00 \times 10^{-2}$	$(3,91 \pm 0,05) \times 10^{-4}$	$(1,94 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	$3,66 \times 10^{-2}$	$(4,78 \pm 0,10) \times 10^{-4}$	$(2,30 \pm 0,04) \times 10^{-4}$

a) para Y= MeO a $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$ e para os demais grupos substituintes a $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$.

Os demais parâmetros, mantidos constantes, são: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $\mu = 1,06-1,11\text{M}$ e $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$.

A seguir, são mostrados os gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, para os complexos com Y= MeO, Et, H, F, COOH e NO_2 , os quais se baseiam nos dados da Tabela 6.7.

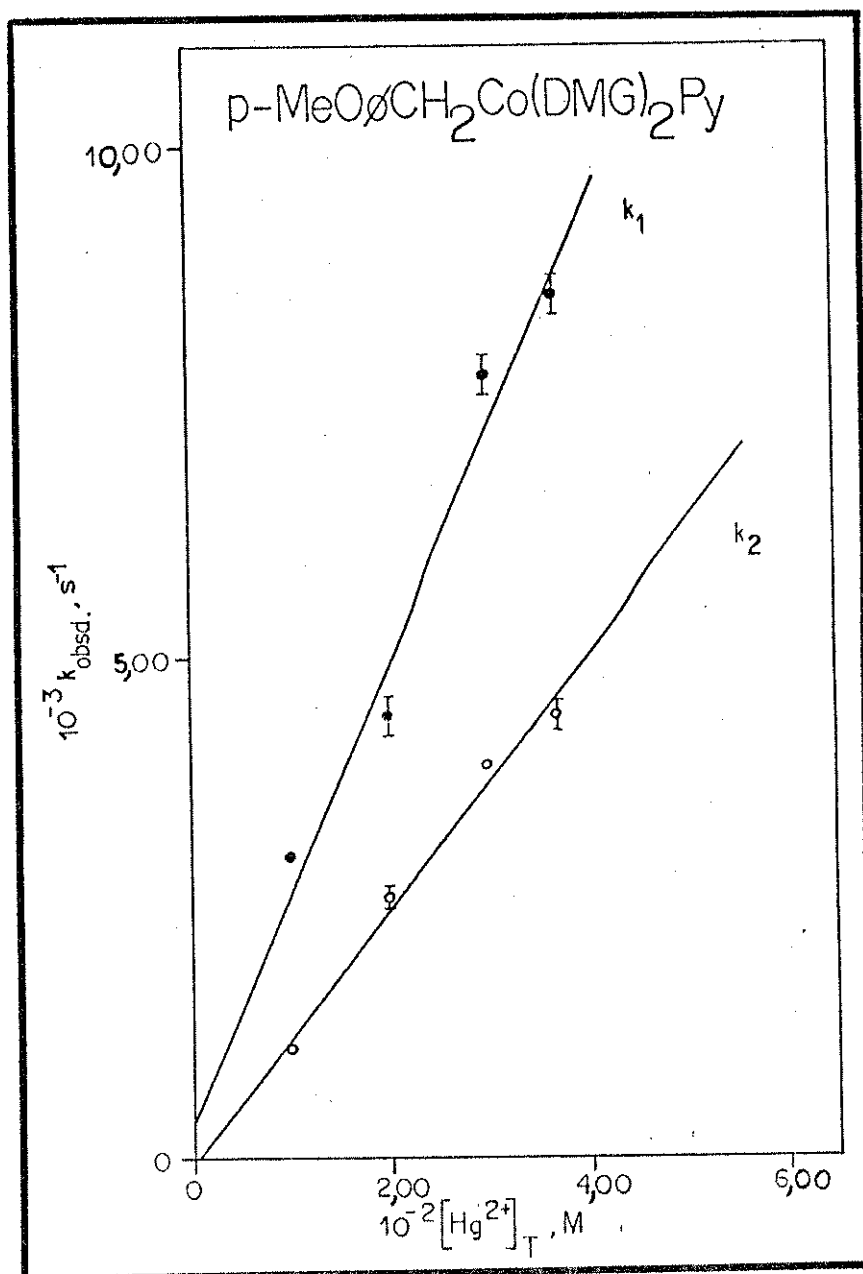


Figura 6.6- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{MeO}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{--}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

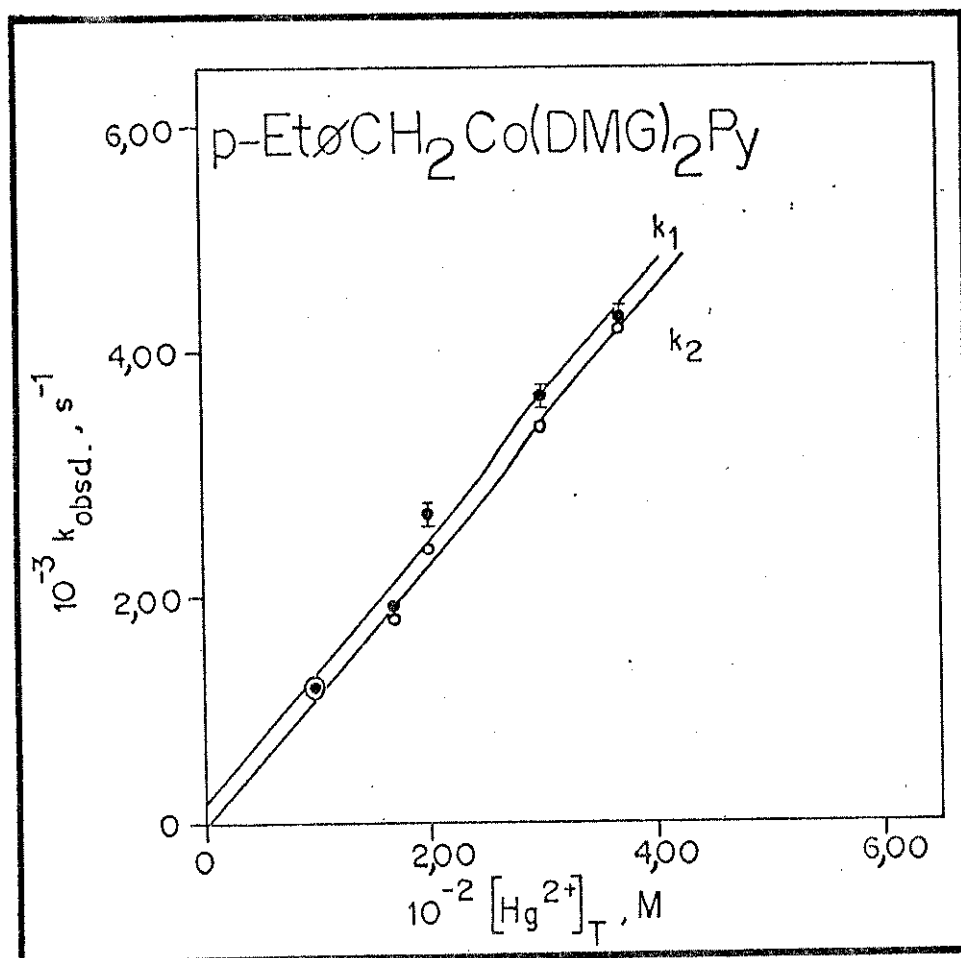


Figura 6.7- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{Et}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

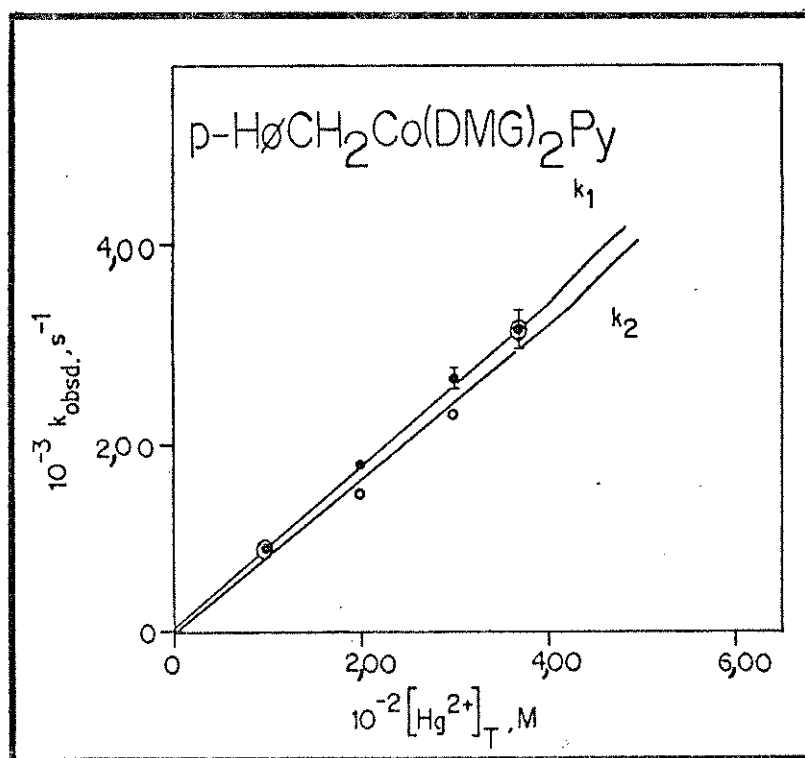


Figura 6.8- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $Y = \text{H}$, para as duas etapas da reação, sendo : $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$;
 $\mu = 1,06\text{--}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460\text{nm}$.

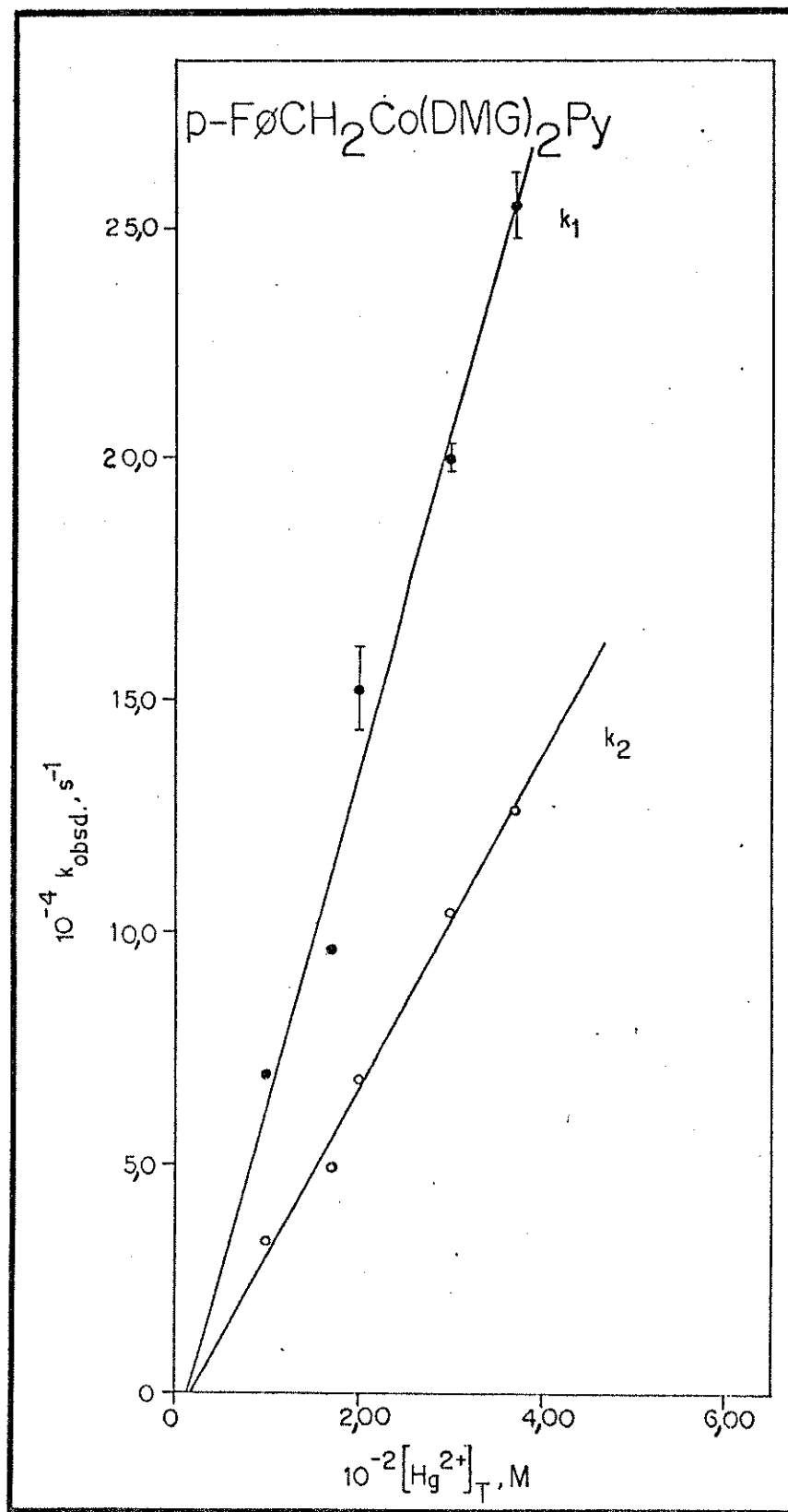


Figura 6.9- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $Y = F$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

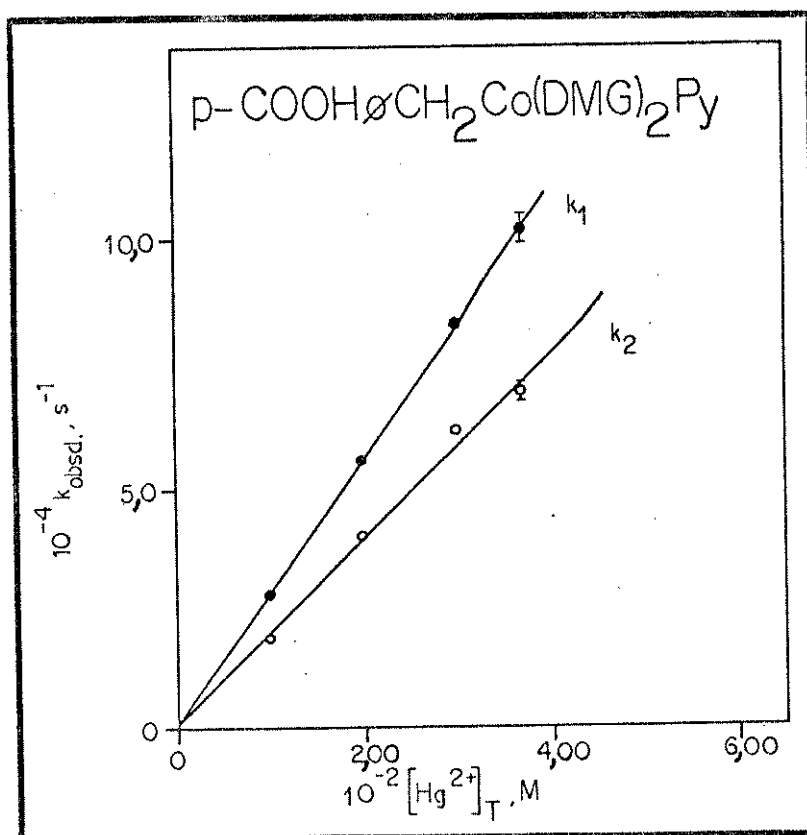


Figura 6.10- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{COOH}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 467\text{nm}$.

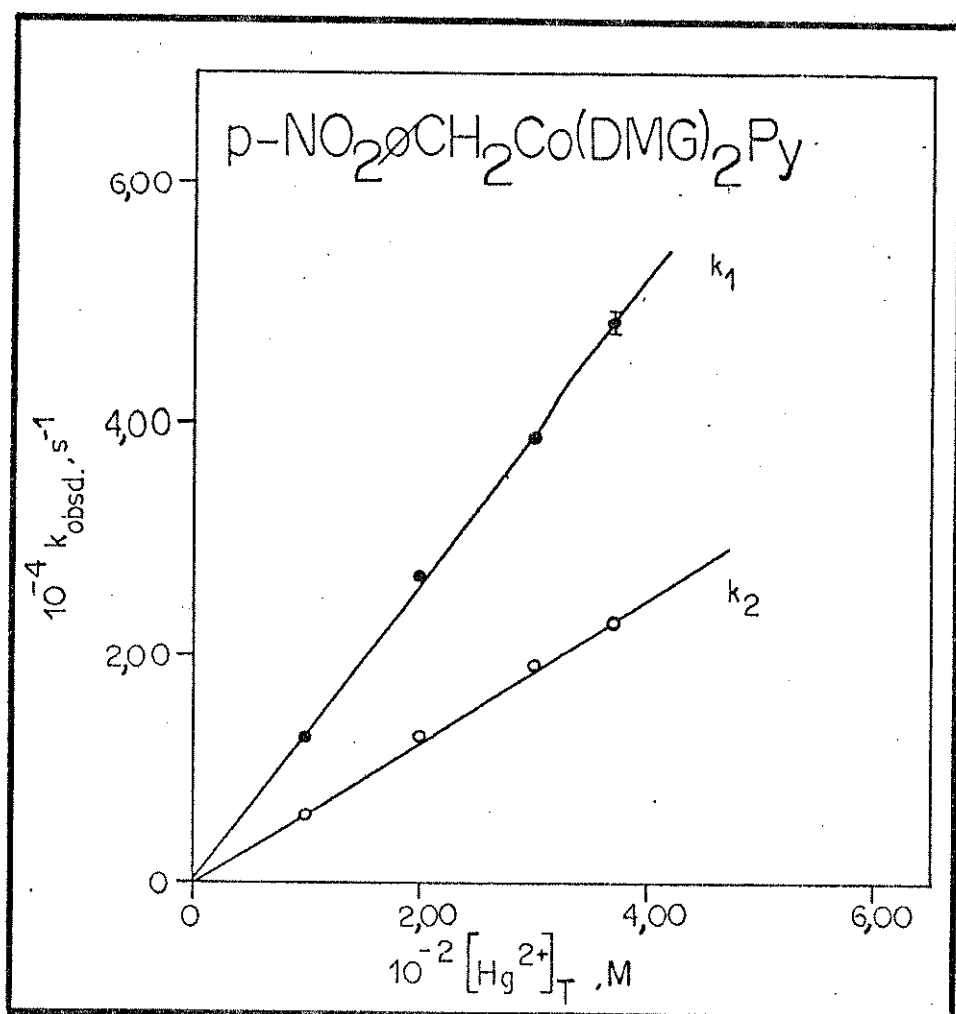


Figura 6.11- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{NO}_2$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{--}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$.

Os gráficos referentes aos demais complexos encontram-se no Apêndice 3.

Passemos, agora, à interpretação dos resultados.

Na Tabela 6.7, podemos observar que, ao dobrarmos a concentração de perclorato de mercúrio II, as constantes de velocidade têm seu valor, aproximadamente, duplicado. Ao triplicarmos a concentração do perclorato de mercúrio II, as constantes de velocidade têm seu valor aproximadamente triplicado.

Em outras palavras, há uma relação diretamente proporcional entre a concentração de Hg(II) e as constantes de velocidade, associadas às duas etapas da reação.

Isto significa que a ordem relativa ao Hg(II), para esta reação, é igual a um.

O mesmo fato pode ser verificado nos gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$. Nesses gráficos, observa-se uma relação linear entre as constantes de velocidade, associadas às duas etapas da reação e a concentração de Hg(II), indicando que a reação é de primeira ordem em mercúrio.

Se houvesse quadruplicação das constantes de velocidade observadas com a duplicação da concentração de Hg(II), a reação seria de segunda ordem em Hg(II).

No caso da reação ser de segunda ordem em Hg(II), os gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$ não resultariam em retas, mas, em curvas de fórmula geral igual a $y = a + bx^2$.

A partir das inclinações das retas traçadas nos gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, obtém-se o valor das constantes de velocidade de segunda ordem, relacionadas às duas etapas da reação, para as condições específicas em que se efetuou tal estudo.

Tais retas deveriam passar pela origem, uma vez que, na ausência de Hg(II), não se observa nenhuma reação.

Entretanto, como se pode observar nos gráficos anteriores, para alguns complexos, como para os que possuem $\text{Y} = \text{H}$ e NO_2 , as duas retas, referentes às duas etapas da reação, se aproximam muito da origem.

Outros compostos há, no entanto, como os que possuem $\text{Y} = \text{F}$ e COOH , nos quais as duas retas se afastam um pouco da origem.

Por fim, para os complexos com $Y = \text{MeO}$ e Et , uma das retas passa bem próximo ao ponto $(0,0)$, enquanto a outra corta o eixo y , em um ponto qualquer, um pouco acima da origem.

Tais desvios da origem, mostrados por algumas retas, foram associados à qualidade dos dados experimentais, fato este que se discutiu anteriormente, com relação ao estudo da variação da concentração inicial da cobaloxima no meio reacional.

Cabe ressaltar, neste momento, que tais retas foram traçadas com base apenas nos valores das constantes de velocidade observadas e das concentrações de Hg(II) , ou seja, o ponto $(0,0)$ não fez parte do conjunto de dados experimentais.

Desse modo, a reta poderia passar ou não pela origem, sendo que, o fato de a mesma passar, naturalmente, pela origem, estaria associado a um conjunto de dados experimentais, os quais seriam bons representantes do sistema em estudo.

Fez-se, entretanto, outro conjunto de gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, igualmente baseados nos dados da Tabela 6.7. A única diferença é que, nestes gráficos, forçou-se a passagem das retas pela origem.

Este procedimento pôde ser efetuado, pois já se sabia, previamente, que a reação em estudo é de primeira ordem em Hg(II) e que, na ausência do mesmo, a cobaloxima não sofre nenhum tipo de reação.

A literatura (9) cita que, para reações em condição de pseudo-primeira ordem, o valor das constantes de velocidade de segunda ordem pode ser linear, com relação a $[\text{B}]^n$, a espécie em excesso no meio reacional, onde n , geralmente, é igual a um. Quando a concentração de B , entretanto, for igual a zero, poderá haver reação residual. Tal comportamento é compatível com a ocorrência de reações concorrentes, de primeira e multi-ordem, envolvendo o reagente A , presente em baixa concentração no meio reacional.

Isto significa que o reagente A participa de mais de uma reação, simultaneamente.

Exemplos, desse fato, são citados na literatura (9).

Para este caso, a lei de velocidade da reação é:

$$v = k_1 [A]^m + k_2 [A]^m [B]^n$$

e, embora o gráfico de k_{obsd} versus $[B]^n$ seja uma reta, a mesma interceptará o eixo y, em um ponto qualquer, acima da origem.

O valor, associado à intersecção da reta, corresponderá, então, a k_1 e a inclinação da reta corresponderá a k_2 .

A seguir, são mostrados os gráficos de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, nos quais se forçou a passagem das retas pela origem.

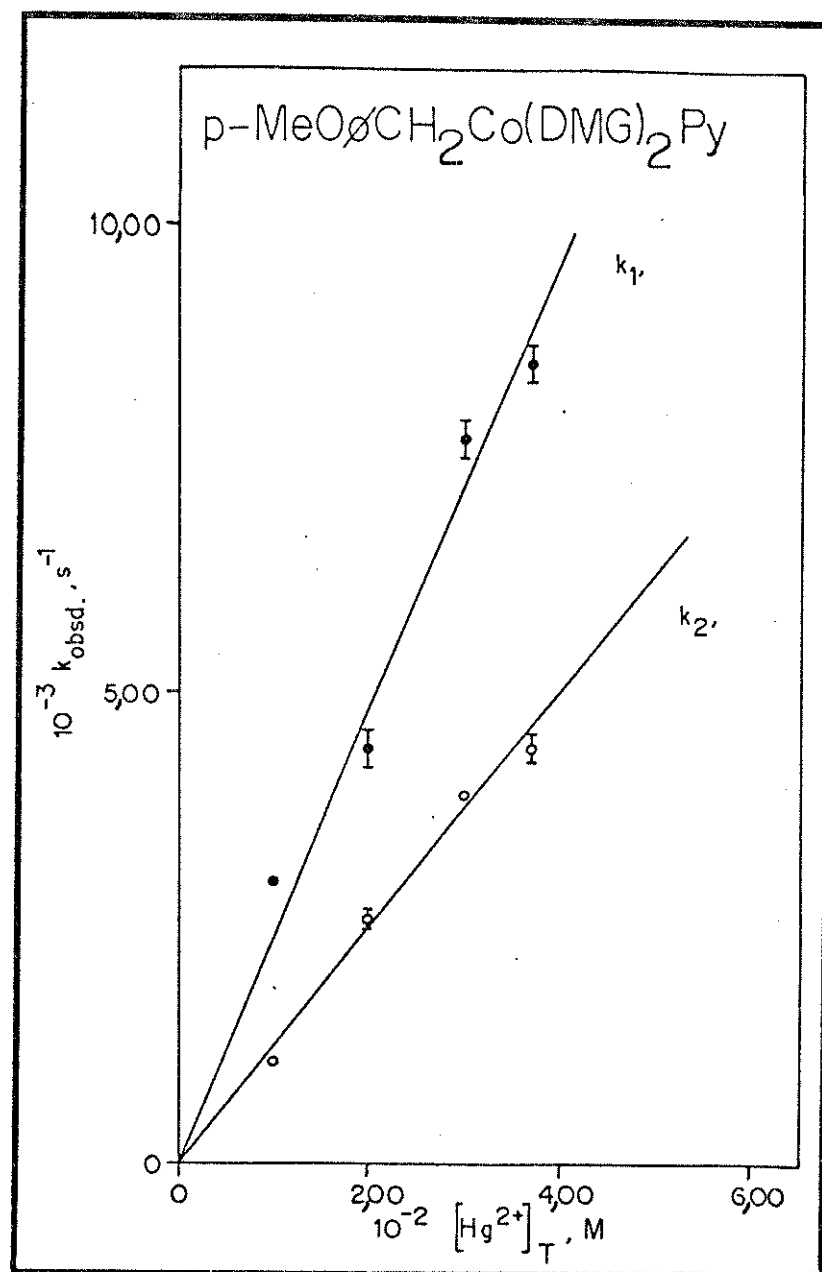


Figura 6.12- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com Y= MeO, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp.=25,0°C e $\lambda = 470\text{nm}$.

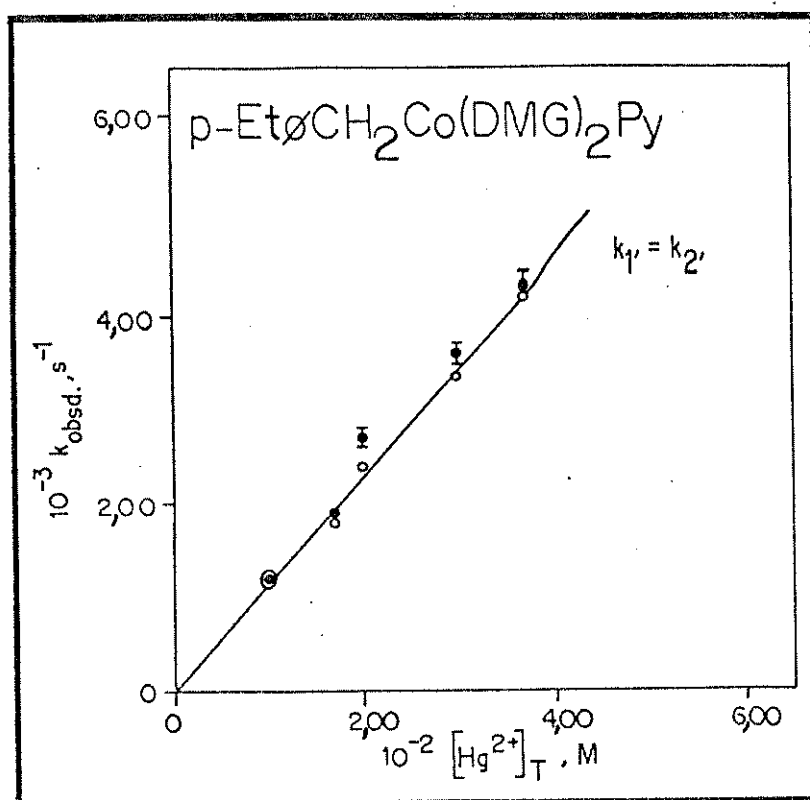


Figura 6.13- Gráfico de k_{obsd} versus $[Hg^{2+}]_T$, com $Y = \text{Et}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[H^+] = 0,12M$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $\mu = 1,06-1,11M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 470nm$.

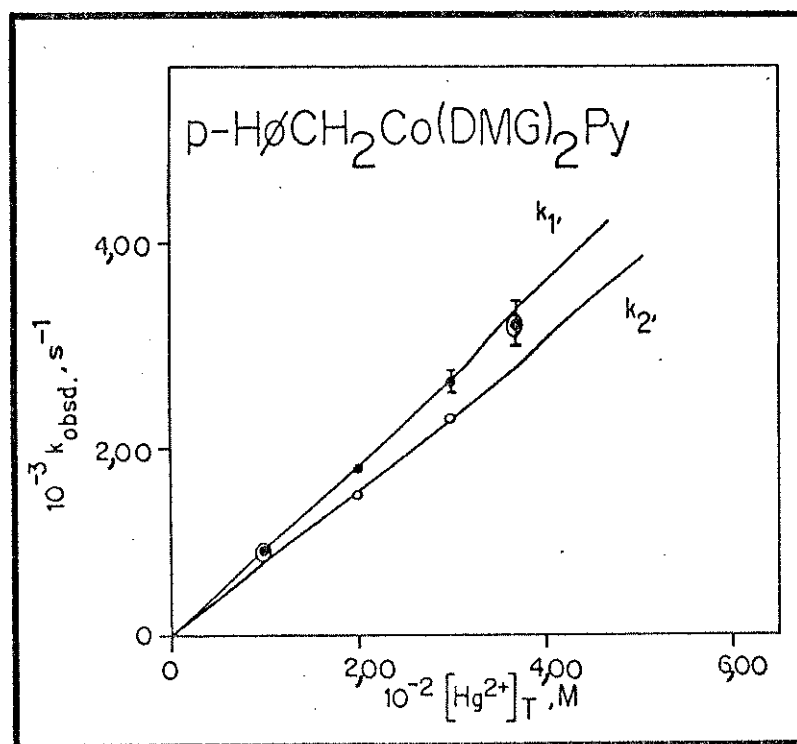


Figura 6.14- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $Y = \text{H}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460\text{nm}$.

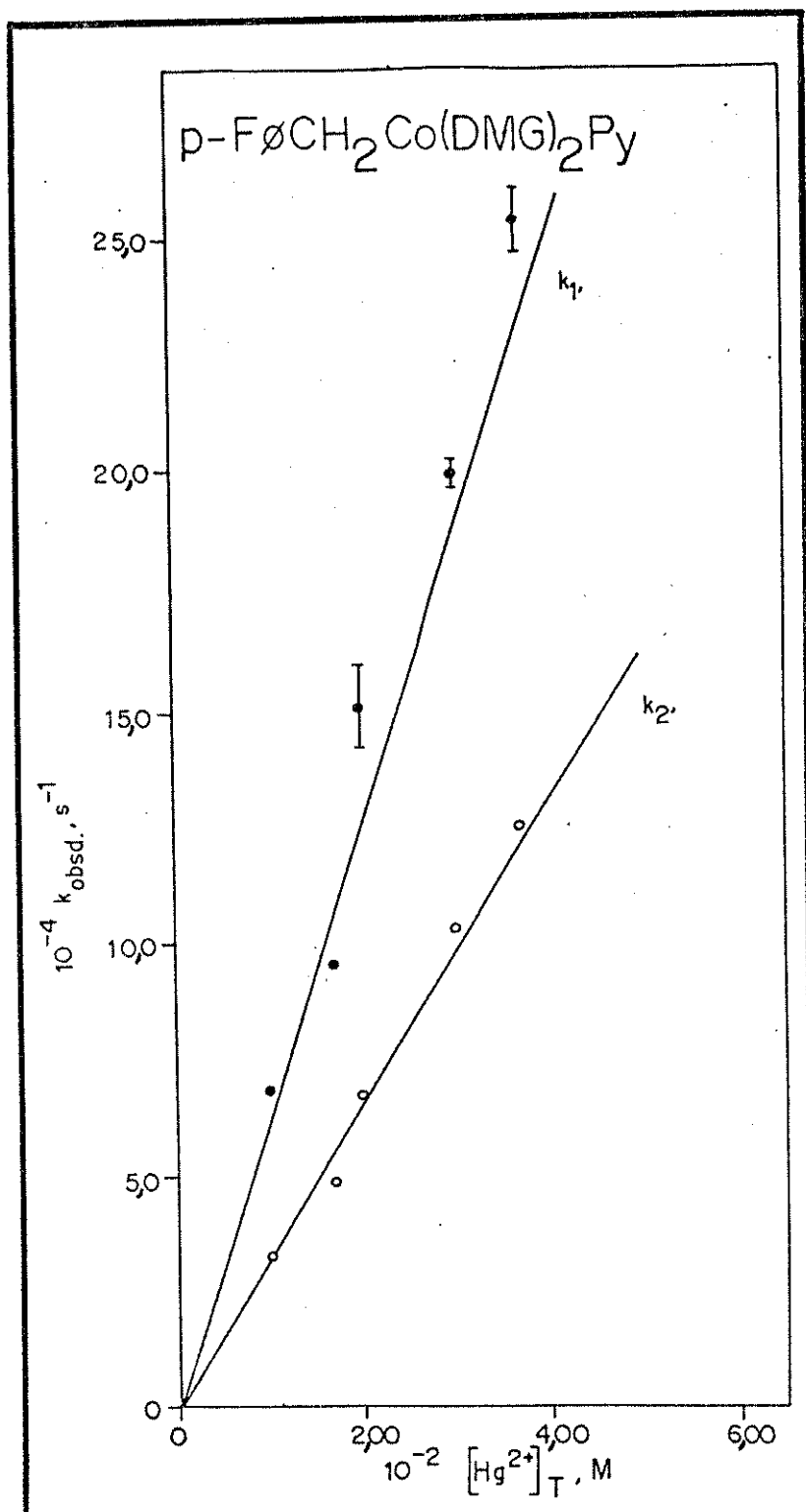


Figura 6.15- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $Y = \text{F}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

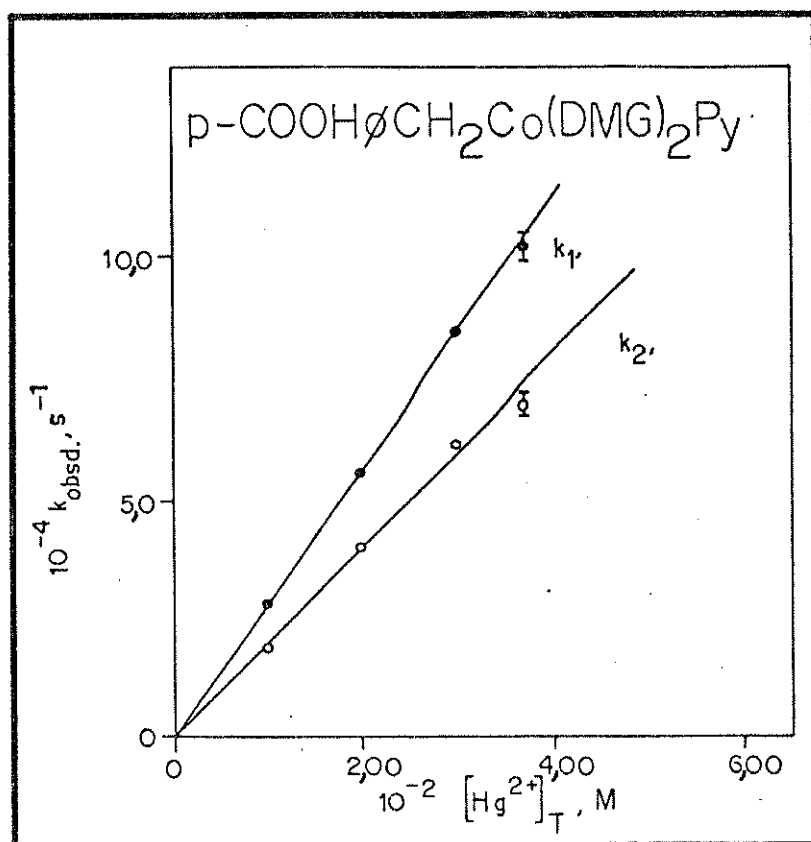


Figura 6.16- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{COOH}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 467\text{nm}$.

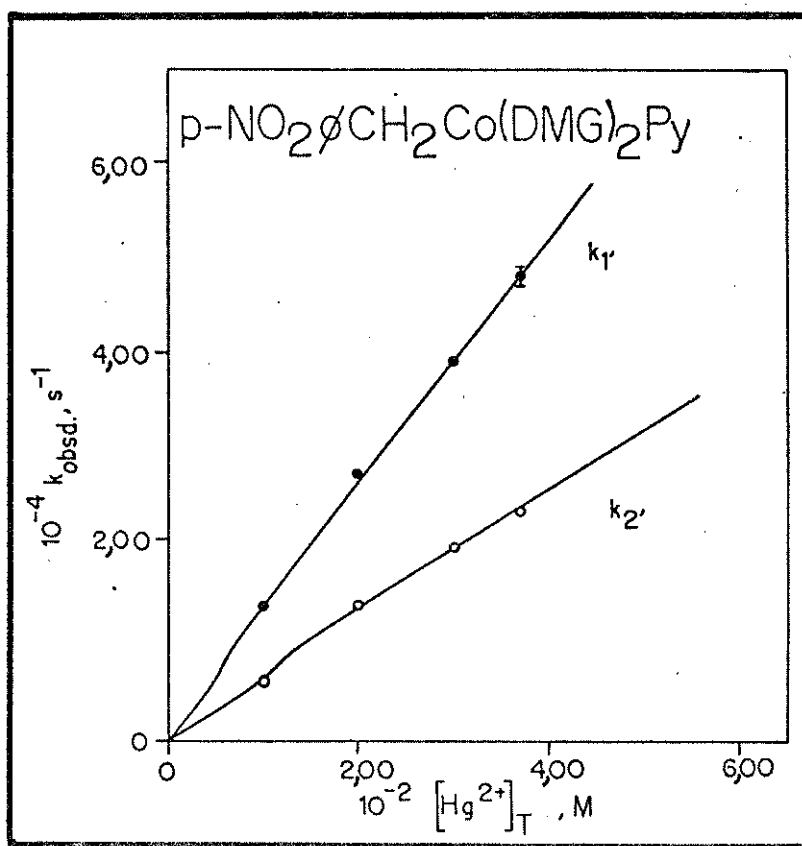


Figura 6.17- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{NO}_2$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$.

Os gráficos referentes aos demais compostos encontram-se no Apêndice 3.

A seguir, nas Tabelas 6.8 e 6.9, temos os valores das intersecções e inclinações relativas às retas dos dois grupos de gráficos. Tais valores foram obtidos pelo microcomputador, através do programa *LINGEN*, usado no cálculo da melhor reta associada a determinado conjunto de pontos.

Tabela 6.8- Valores de intersecção e inclinação das retas, obtidas nos gráficos, relaciona dos à primeira etapa da reação.

Y	intersecção ^a	$k_1, M^{-1}s^{-1}$ b	intersecção ^c	$k'_1, M^{-1}s^{-1}$ d
MeO	$(3,44^{+7,85}) \times 10^{-4}$	$(22,91^{+3,00}) \times 10^{-2}$	0	$(24,17^{+1,40}) \times 10^{-2}$
Me	$(1,12^{+0,84}) \times 10^{-4}$	$(10,32^{+0,34}) \times 10^{-2}$	0	$(10,69^{+0,16}) \times 10^{-2}$
Et	$(0,98^{+2,02}) \times 10^{-4}$	$(11,65^{+0,82}) \times 10^{-2}$	0	$(11,44^{+0,12}) \times 10^{-2}$
i-Pr	$(-3,41^{+2,94}) \times 10^{-5}$	$(13,20^{+0,12}) \times 10^{-2}$	0	$(13,00^{+0,02}) \times 10^{-2}$
H	$(7,29^{+3,42}) \times 10^{-5}$	$(8,54^{+0,13}) \times 10^{-2}$	0	$(9,03^{+0,15}) \times 10^{-2}$
F	$(-0,85^{+1,63}) \times 10^{-4}$	$(7,19^{+0,66}) \times 10^{-2}$	0	$(6,30^{+0,28}) \times 10^{-2}$
Cl	$(0,26^{+3,11}) \times 10^{-5}$	$(3,71^{+0,12}) \times 10^{-2}$	0	$(3,84^{+0,05}) \times 10^{-2}$
Br	$(-2,84^{+2,00}) \times 10^{-5}$	$(4,00^{+0,08}) \times 10^{-2}$	0	$(3,85^{+0,02}) \times 10^{-2}$
COOH	$(-2,57^{+7,47}) \times 10^{-6}$	$(2,80^{+0,03}) \times 10^{-2}$	0	$(2,79^{+0,01}) \times 10^{-2}$
CN	$(5,18^{+8,10}) \times 10^{-6}$	$(1,46^{+0,03}) \times 10^{-2}$	0	$(1,49^{+0,01}) \times 10^{-2}$
NO ₂	$(4,15^{+5,24}) \times 10^{-6}$	$(1,30^{+0,02}) \times 10^{-2}$	0	$(1,31^{+0,01}) \times 10^{-2}$

a) Estes valores de intersecção referem-se a k_1 ;

b) k_1 é a inclinação da reta referente ao gráfico onde não se considerou o ponto (0,0);

c) estes valores de intersecção referem-se a k'_1 ;

d) k'_1 é a inclinação da reta referente ao gráfico no qual se considerou o ponto (0,0),ou seja, forçou-se a reta a passar pela origem.

Tabela 6.9- Valores de intersecção e inclinação das retas, obtidas nos gráficos, relaciona das à segunda etapa da reação.

Y	intersecção a	$k_2, M^{-1} s^{-1} b$	intersecção c	$k'_2, M^{-1} s^{-1} d$
MeO	$(-0,47^{+2},55) \times 10^{-4}$	$(12,70^{+0},97) \times 10^{-2}$	0	$(12,51^{+0},44) \times 10^{-2}$
Me	$(0,05^{+2},20) \times 10^{-4}$	$(11,20^{+0},89) \times 10^{-2}$	0	$(11,83^{+0},38) \times 10^{-2}$
Et	$(0,02^{+1},19) \times 10^{-4}$	$(11,38^{+0},48) \times 10^{-2}$	0	$(11,38^{+0},21) \times 10^{-2}$
i-Pr	$(3,77^{+1},56) \times 10^{-4}$	$(9,27^{+0},64) \times 10^{-2}$	0	$(10,64^{+0},51) \times 10^{-2}$
H	$(-0,43^{+2},66) \times 10^{-4}$	$(8,35^{+1},01) \times 10^{-2}$	0	$(7,73^{+0},18) \times 10^{-2}$
F	$(-5,73^{+4},19) \times 10^{-5}$	$(3,61^{+0},17) \times 10^{-2}$	0	$(3,31^{+0},10) \times 10^{-2}$
Cl	$(-5,83^{+3},22) \times 10^{-5}$	$(3,14^{+0},12) \times 10^{-2}$	0	$(2,75^{+0},06) \times 10^{-2}$
Br	$(-1,23^{+1},65) \times 10^{-5}$	$(2,97^{+0},06) \times 10^{-2}$	0	$(2,87^{+0},02) \times 10^{-2}$
COOH	$(0,26^{+3},38) \times 10^{-5}$	$(1,97^{+0},13) \times 10^{-2}$	0	$(2,00^{+0},03) \times 10^{-2}$
CN	$(-0,56^{+4},76) \times 10^{-6}$	$(0,95^{+0},02) \times 10^{-2}$	0	$(0,94^{+0},01) \times 10^{-2}$
NO ₂	$(1,41^{+4},08) \times 10^{-6}$	$(0,63^{+0},02) \times 10^{-2}$	0	$(0,64^{+0},01) \times 10^{-2}$

a) Estes valores de intersecção referem-se a k_2 ;

b) k_2 é a inclinação da reta referente ao gráfico, no qual não se considerou o ponto (0,0);

c) estes valores de intersecção referem-se a k'_2 ;

d) k'_2 é a inclinação da reta referente ao gráfico no qual se considerou o ponto (0,0), ou seja, forçou-se a reta a passar pela origem.

Passamos, agora, à discussão dos resultados mostrados nas Tabelas 6.8 e 6.9.

Observamos que os gráficos, que originaram tais resultados, baseiam-se na equação

$$k [\text{Hg}^{2+}]_T = k_{\text{obsd}}$$

a qual pode ser associada à equação da reta da seguinte maneira:

$$\begin{array}{ccccccc} y & = & a & + & b & x \\ \vdots & & & & \vdots & \vdots \\ k_{\text{obsd}} & = & & & k & [\text{Hg}^{2+}]_T \end{array}$$

ou seja, a intersecção da reta deve ser igual a zero, pois $a = 0$ e a inclinação da reta é igual à constante de velocidade de segunda ordem, pois $b = k$.

Analisando a Tabela 6.8, observamos que os valores de intersecção relacionados a k_1 , a constante de velocidade de segunda ordem, para a primeira etapa da reação, apresentam, muitas vezes, sinal negativo.

Outras vezes, possuem um erro maior do que o próprio valor da intersecção.

Além disso, todos os valores são pequenos, variando entre 10^{-4} a 10^{-6} .

Todos estes fatos, associados, podem ser interpretados.

Podemos explicar tal comportamento, atribuindo o valor zero à intersecção e usando os valores anteriores, para justificar tal atribuição.

Comparando-se os valores de k_1 e k'_1 , observamos que os mesmos são muito próximos, para determinado complexo.

Quanto aos erros, observa-se que os associados a k'_1 são sempre menores do que os erros associados a k_1 , exceto para o complexo onde $Y = H$, quando ocorre o inverso.

Uma análise mais criteriosa, relacionando os vários substituintes, não pode ser feita com tais dados. Este estudo efetuou-se

em uma concentração de ácido fixa de 0,10M para Y= MeO e 0,12M para os demais substituintes.

Para que tal análise fosse possível, os valores das constantes de velocidade de segunda ordem precisariam ser extrapolados para uma concentração de ácido igual a zero.

Apesar disso, podem-se analisar os resultados em termos da tendência geral apresentada.

Neste caso, observou-se que as constantes de velocidade de segunda ordem, para a primeira etapa da reação, têm seus maiores valores quando o substituinte, Y, é um grupo doador de elétrons.

Os menores valores são observados quando o substituinte, Y, é um átomo ou grupo aceptor de elétrons.

Observou-se um valor situado entre esses dois grupos para o complexo com Y= H, ou seja, para a benzilcobaloxima não substituída.

Analisando a Tabela 6.9, observamos que os valores de intersecção, relacionados à k_2 , a constante de velocidade de segunda ordem para a segunda etapa da reação, apresentam o mesmo comportamento mostrado por k_1 .

Portanto, vale aqui a mesma explicação dada anteriormente.

Comparando os valores de k_2 e k'_2 , observamos que os mesmos são muito próximos para determinado complexo, como ocorreu no caso anterior entre k_1 e k'_1 .

Observou-se, também, que os erros associados a k'_2 são sempre menores, sem exceção, que os erros associados a k_2 .

Valendo-se da mesma justificativa dada anteriormente, neste caso também uma análise mais profunda, envolvendo os vários substituintes, não pode ser efetuada.

Entretanto, observou-se uma tendência geral. As constantes de velocidade de segunda ordem, para a segunda etapa da reação, têm seus maiores valores quando o substituinte, Y, é um grupo doador de elétrons.

Observaram-se os menores valores quando o substituinte, Y, é um grupo ou átomo aceptor de elétrons.

Novamente, observou-se que o valor atribuído ao complexo com

Y= H, situa-se entre esses dois grupos.

Podemos, por fim, comparar os valores de k'_1 e k'_2 , construindo, para tanto, a tabela 6.10.

Tabela 6.10- Comparação entre as constantes de velocidade de segunda ordem, para as duas etapas da reação.

Y	$k'_1, M^{-1}s^{-1} a$	$k'_2, M^{-1}s^{-1} b$	k'_1/k'_2
MeO	$(24,17 \pm 1,40) \times 10^{-2}$	$(12,51 \pm 0,44) \times 10^{-2}$	1,93
Me	$(10,69 \pm 0,16) \times 10^{-2}$	$(11,83 \pm 0,38) \times 10^{-2}$	0,90
Et	$(11,44 \pm 0,12) \times 10^{-2}$	$(11,38 \pm 0,21) \times 10^{-2}$	1,01
i-Pr	$(13,00 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	$(10,64 \pm 0,51) \times 10^{-2}$	1,22
H	$(9,03 \pm 0,15) \times 10^{-2}$	$(7,73 \pm 0,18) \times 10^{-2}$	1,17
F	$(6,30 \pm 0,28) \times 10^{-2}$	$(3,31 \pm 0,10) \times 10^{-2}$	1,90
Cl	$(3,84 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	$(2,75 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	1,40
Br	$(3,85 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	$(2,87 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	1,34
COOH	$(2,79 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(2,00 \pm 0,03) \times 10^{-2}$	1,40
CN	$(1,49 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(0,94 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	1,59
NO ₂	$(1,31 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(0,64 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	2,05

a) k'_1 é a inclinação da reta referente ao gráfico, no qual se considerou o ponto (0,0), ou seja, forçou-se a reta a passar pela origem;

b) k'_2 é a inclinação da reta referente ao gráfico, no qual se considerou o ponto (0,0), ou seja, forçou-se a reta a passar pela origem.

Observou-se, na Tabela 6.10, que as duas constantes, k'_1 e k'_2 , apresentam a mesma tendência geral.

Verificou-se, também, que o valor da constante de velocidade de segunda ordem, para a primeira etapa da reação, geralmente, é maior do que a mesma constante relativa à segunda etapa da reação, havendo duas exceções.

Para o complexo com Y= Et, as duas constantes são aproximadamente iguais e o gráfico de k_{obsd} versus $[Hg^{2+}]_T$ mostra apenas uma

reta, pois $k'_1 = k'_2$. Tal fato também pode ser verificado na Tabela 6.7.

Isto significa que, para este determinado complexo, estudado nestas condições específicas, as duas constantes de velocidade são aproximadamente iguais, para qualquer concentração de Hg(II) utilizada.

Para o complexo com Y = Me, observou-se o comportamento inverso, ou seja, $k'_2 > k'_1$. O mesmo pode ser verificado na Tabela 6.7.

Isto significa que, para este determinado complexo, estudado nestas condições específicas, a constante de velocidade relativa à segunda etapa da reação é maior do que a constante relativa à primeira etapa da reação.

Tais observações, no entanto, restringem-se às condições específicas de ácido, temperatura e força iônica, em que o estudo foi feito.

Como já foi visto, nenhuma comparação pode ser feita entre os vários substituintes.

Podemos fazer comparações somente entre as duas constantes relacionadas a um mesmo complexo.

Torna-se necessário, então, estudar como se comportam as constantes de velocidade, frente à variação na concentração de ácido no meio reacional.

Desse modo, poderemos verificar se a relação entre as duas constantes, para determinado complexo, é modificada com a variação na concentração de ácido.

É este estudo que focalizaremos no próximo tópico.

6.6 - Variação da concentração de ácido perclórico

Efetuuou-se este estudo para as onze cobaloximas, sendo que a concentração de ácido perclórico variou de 0,10 a 1,02M.

Os demais parâmetros mantiveram-se constantes, ou seja, a concentração de íons Hg(II) manteve-se constante, para determinado composto, nas várias concentrações de ácido, embora a mesma fosse diferente de um complexo para outro (ver Tabela 4.1, página 62).

A concentração de cobaloxima foi $5,00 \times 10^{-4}$ M, a temperatura

foi de 25,0°C e a força iônica manteve-se na faixa de 1,06-1,11M.

Alguns dados iniciais, referentes a este estudo, já foram comunicados.(10-12)

Como a concentração de cobaloxima se manteve constante, em um valor $\approx 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$, e as concentrações do íon Hg(II) , para os vários complexos, variaram entre $1,00 \times 10^{-2}$ e $3,67 \times 10^{-2} \text{M}$, vemos que a relação $[\text{Hg}^{2+}]_T / [\text{Cob}]_T$ oscilou entre 20 e 73.

Isto significa que, neste estudo, as cinéticas efetuaram-se, também, em condições de pseudo-primeira ordem.

Obter-se-ão, como resultado deste estudo, os valores de K_B , k_A e k_{AH} , já definidos no capítulo 5, para cada complexo, sendo que os valores de k_A e k_{AH} , são obtidos, separadamente, para as duas etapas da reação.

Será possível, também, verificarmos, pelas tabelas e gráficos, como se comportam as constantes de velocidade de segunda ordem, para as duas etapas da reação, mediante variação na concentração de ácido no meio reacional.

A seguir, na Tabela 6.11, são expostas as constantes de velocidade de segunda ordem, encontradas para este estudo.

Tabela 6.11- Estudo da variação da concentração de ácido perclórico.

Y	$[\text{H}^+], \text{M}$	$k_1, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
MeO ^a	1,00	$(56,77 \pm 2,92) \times 10^{-2}$	$(2,91 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,80	$(58,29 \pm 2,82) \times 10^{-2}$	$(3,52 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	0,60	$(49,05 \pm 1,96) \times 10^{-2}$	$(4,20 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
	0,51	$(46,38 \pm 1,19) \times 10^{-2}$	$(4,90 \pm 0,16) \times 10^{-2}$
	0,40	$(49,28 \pm 0,99) \times 10^{-2}$	$(5,90 \pm 0,14) \times 10^{-2}$
	0,30	$(48,74 \pm 0,94) \times 10^{-2}$	$(6,58 \pm 0,12) \times 10^{-2}$
	0,20	$(39,82 \pm 1,35) \times 10^{-2}$	$(8,35 \pm 0,07) \times 10^{-2}$
	0,10	$(29,93 \pm 0,13) \times 10^{-2}$	$(11,32 \pm 0,24) \times 10^{-2}$

continuação da Tabela 6.11.

Y	[H ⁺], M	k ₁ , M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ , M ⁻¹ s ⁻¹
Me ^b	1,00	(33,07 [±] 1,66)x10 ⁻²	(3,32 [±] 0,08)x10 ⁻²
	0,82	(25,13 [±] 0,65)x10 ⁻²	(4,13 [±] 0,24)x10 ⁻²
	0,62	(23,71 [±] 1,29)x10 ⁻²	(4,76 [±] 0,21)x10 ⁻²
	0,52	(18,67 [±] 1,01)x10 ⁻²	(5,32 [±] 0,09)x10 ⁻²
	0,42	(16,35 [±] 1,37)x10 ⁻²	(6,19 [±] 0,05)x10 ⁻²
	0,32	(14,18 [±] 1,02)x10 ⁻²	(6,99 [±] 0,07)x10 ⁻²
	0,22	(12,03 [±] 1,94)x10 ⁻²	(9,11 [±] 0,12)x10 ⁻²
	0,12	(9,24 [±] 1,42)x10 ⁻²	(10,39 [±] 0,13)x10 ⁻²
Et ^c	1,02	(26,77 [±] 1,97)x10 ⁻²	(3,33 [±] 0,06)x10 ⁻²
	0,82	(24,69 [±] 1,07)x10 ⁻²	(4,17 [±] 0,05)x10 ⁻²
	0,62	(21,14 [±] 2,73)x10 ⁻²	(4,97 [±] 0,06)x10 ⁻²
	0,52	(16,46 [±] 2,03)x10 ⁻²	(5,65 [±] 0,03)x10 ⁻²
	0,42	(18,33 [±] 1,25)x10 ⁻²	(6,32 [±] 0,03)x10 ⁻²
	0,32	(12,88 [±] 1,35)x10 ⁻²	(7,25 [±] 0,09)x10 ⁻²
	0,22	(13,12 [±] 2,74)x10 ⁻²	(9,22 [±] 0,12)x10 ⁻²
	0,12	(11,75 [±] 0,37)x10 ⁻²	(10,68 [±] 0,11)x10 ⁻²
i-Pr ^c	1,02	(28,97 [±] 1,57)x10 ⁻²	(3,09 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,82	(21,47 [±] 2,49)x10 ⁻²	(3,65 [±] 0,03)x10 ⁻²
	0,62	(19,43 [±] 2,04)x10 ⁻²	(4,54 [±] 0,04)x10 ⁻²
	0,52	(20,35 [±] 3,68)x10 ⁻²	(5,26 [±] 0,08)x10 ⁻²
	0,42	(18,25 [±] 0,26)x10 ⁻²	(6,08 [±] 0,10)x10 ⁻²
	0,32	(18,39 [±] 0,75)x10 ⁻²	(7,25 [±] 0,24)x10 ⁻²
	0,22	(13,70 [±] 0,35)x10 ⁻²	(8,38 [±] 0,04)x10 ⁻²
	0,12	(16,61 [±] 2,19)x10 ⁻²	(11,12 [±] 0,28)x10 ⁻²

continuação da Tabela 6.11.

Y	[H ⁺], M	k ₁ , M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ , M ⁻¹ s ⁻¹
H ^d	1,02	(17,92 [±] 2,40)x10 ⁻²	(3,84 [±] 0,12)x10 ⁻²
	0,82	(11,69 [±] 2,13)x10 ⁻²	(4,78 [±] 0,34)x10 ⁻²
	0,62	(7,16 [±] 0,02)x10 ⁻²	(5,02 [±] 0,13)x10 ⁻²
	0,52	(8,16 [±] 0,34)x10 ⁻²	(5,54 [±] 0,49)x10 ⁻²
	0,42	(6,70 [±] 0,31)x10 ⁻²	(5,93 [±] 0,16)x10 ⁻²
	0,32	(8,97 [±] 0,55)x10 ⁻²	(6,39 [±] 0,29)x10 ⁻²
	0,22	(7,98 [±] 0,08)x10 ⁻²	(6,73 [±] 0,08)x10 ⁻²
	0,12	(8,82 [±] 0,26)x10 ⁻²	(7,70 [±] 0,02)x10 ⁻²
F ^b	1,00	(29,44 [±] 0,63)x10 ⁻²	(1,19 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,82	(24,60 [±] 2,75)x10 ⁻²	(1,31 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,62	(21,11 [±] 0,33)x10 ⁻²	(1,58 [±] 0,04)x10 ⁻²
	0,52	(13,90 [±] 2,25)x10 ⁻²	(1,79 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,42	(10,75 [±] 0,84)x10 ⁻²	(2,02 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,32	(10,98 [±] 2,85)x10 ⁻²	(2,33 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,22	(4,48 [±] 1,24)x10 ⁻²	(2,67 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,12	(5,17 [±] 0,99)x10 ⁻²	(2,96 [±] 0,03)x10 ⁻²
Cl ^e	1,02	(7,33 [±] 0,60)x10 ⁻²	(1,03 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,82	(6,72 [±] 0,82)x10 ⁻²	(1,11 [±] 0,07)x10 ⁻²
	0,62	(4,36 [±] 0,11)x10 ⁻²	(1,41 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,52	(4,81 [±] 0,33)x10 ⁻²	(1,61 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,42	(4,46 [±] 0,24)x10 ⁻²	(1,78 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,32	(4,16 [±] 0,08)x10 ⁻²	(1,97 [±] 0,06)x10 ⁻²
	0,22	(4,39 [±] 0,09)x10 ⁻²	(2,47 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,12	(3,68 [±] 0,05)x10 ⁻²	(2,92 [±] 0,02)x10 ⁻²

continuação da Tabela 6.11.

Y	[H ⁺], M	k ₁ , M ⁻¹ s ⁻¹	k ₂ , M ⁻¹ s ⁻¹
Br ^e	1,02	(5,07 [±] 0,27)x10 ⁻²	(0,93 [±] 0,05)x10 ⁻²
	0,82	(5,44 [±] 0,08)x10 ⁻²	(1,11 [±] 0,04)x10 ⁻²
	0,62	(5,97 [±] 0,22)x10 ⁻²	(1,50 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,52	(3,45 [±] 0,03)x10 ⁻²	(1,58 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,42	(4,95 [±] 0,12)x10 ⁻²	(1,86 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,32	(3,80 [±] 0,17)x10 ⁻²	(2,03 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,22	(4,03 [±] 0,07)x10 ⁻²	(2,38 [±] 0,03)x10 ⁻²
	0,12	(3,85 [±] 0,04)x10 ⁻²	(2,88 [±] 0,05)x10 ⁻²
COOH ^f	1,02	(2,22 [±] 0,20)x10 ⁻²	(0,83 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,82	(2,32 [±] 0,06)x10 ⁻²	(0,97 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,62	(2,51 [±] 0,08)x10 ⁻²	(1,16 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,52	(2,49 [±] 0,02)x10 ⁻²	(1,28 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,42	(2,59 [±] 0,07)x10 ⁻²	(1,45 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,32	(2,56 [±] 0,06)x10 ⁻²	(1,58 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,22	(2,61 [±] 0,06)x10 ⁻²	(1,92 [±] 0,03)x10 ⁻²
	0,12	(2,68 [±] 0,03)x10 ⁻²	(1,91 [±] 0,07)x10 ⁻²
CN ^f	1,02	(2,34 [±] 0,22)x10 ⁻²	(0,42 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,82	(1,34 [±] 0,02)x10 ⁻²	(0,47 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,62	(1,54 [±] 0,09)x10 ⁻²	(0,56 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,52	(1,51 [±] 0,04)x10 ⁻²	(0,57 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,42	(1,32 [±] 0,02)x10 ⁻²	(0,68 [±] 0,02)x10 ⁻²
	0,32	(1,46 [±] 0,20)x10 ⁻²	(0,77 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,22	(1,55 [±] 0,06)x10 ⁻²	(0,87 [±] 0,01)x10 ⁻²
	0,12	(1,47 [±] 0,02)x10 ⁻²	(0,95 [±] 0,05)x10 ⁻²

continuação da Tabela 6.11.

Y	$[H^+]$, M	k_1 , $M^{-1}s^{-1}$	k_2 , $M^{-1}s^{-1}$
NO ₂ ^f	1,02	$(2,60 \pm 0,11) \times 10^{-2}$	$(0,29 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,82	$(2,88 \pm 0,13) \times 10^{-2}$	$(0,34 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,62	$(1,91 \pm 0,12) \times 10^{-2}$	$(0,39 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,52	$(1,12 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	$(0,40 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,42	$(0,99 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(0,45 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,32	$(1,17 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	$(0,50 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,22	$(1,58 \pm 0,08) \times 10^{-2}$	$(0,57 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	0,12	$(1,30 \pm 0,03) \times 10^{-2}$	$(0,63 \pm 0,01) \times 10^{-2}$

a) $[Hg^{2+}]_T = 0,99-1,00 \times 10^{-2} M$.

b) $[Hg^{2+}]_T = 1,00 \times 10^{-2} M$ para $[H^+] = 1,00 M$ e $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$ para as demais concentrações de ácido.

c) $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$.

d) $[Hg^{2+}]_T = 2,00 \times 10^{-2} M$.

e) $[Hg^{2+}]_T = 2,66-2,67 \times 10^{-2} M$.

f) $[Hg^{2+}]_T = 3,66-3,67 \times 10^{-2} M$.

Para todos os complexos: $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$, temp. = 25,0°C e $\mu = 1,06 - 1,11 M$.

A seguir, são mostrados os gráficos de $k_{1obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$ e $k_{2obsd}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$ para os complexos com Y = MeO, Et, H, F, COOH e NO₂, os quais se baseiam nos dados da Tabela 6.11.

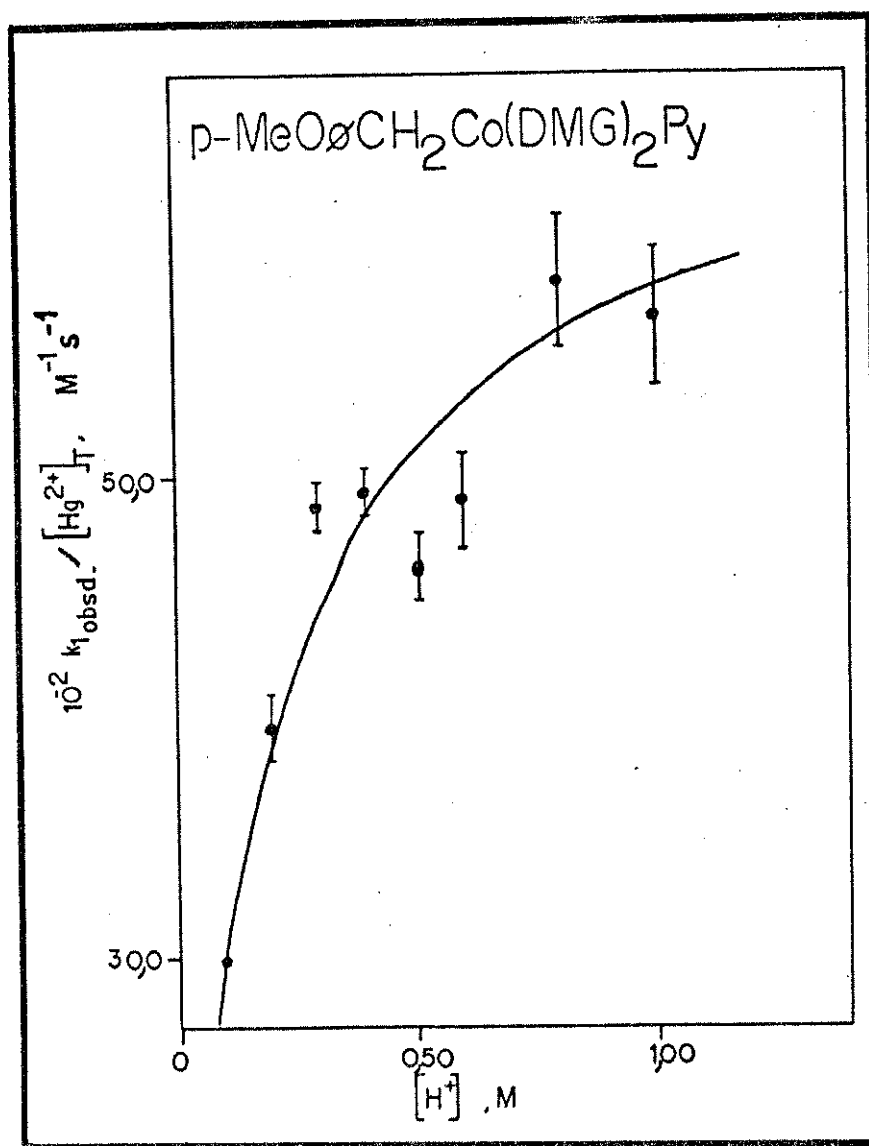


Figura 6.18- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$, com $Y = \text{MeO}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T = 0,99 - 1,00 \times 10^{-2} M$; $\mu = 1,06-1,11 M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

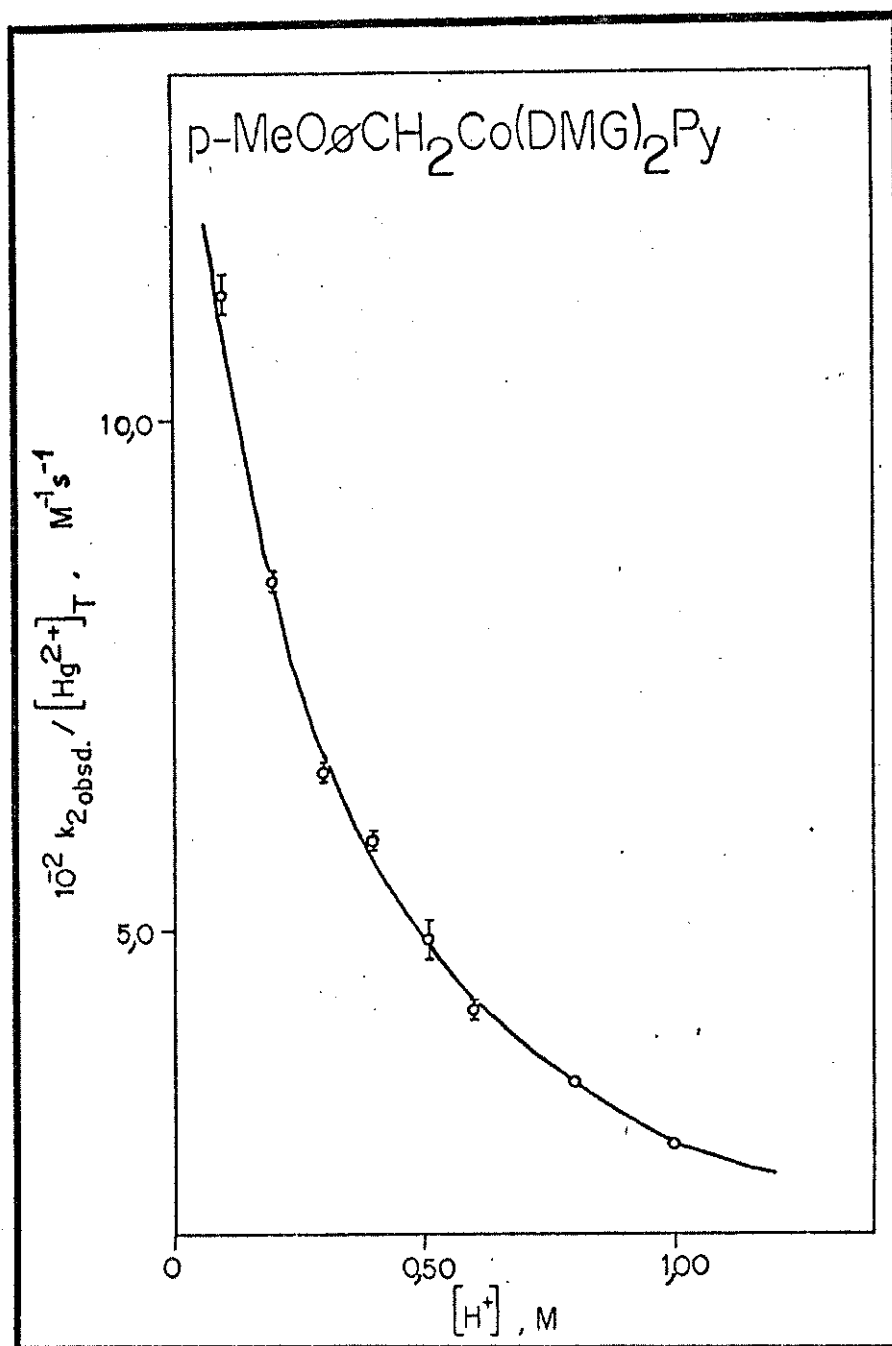


Figura 6.19- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{MeO}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 0,99 - 1,00 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470 \text{nm}$.

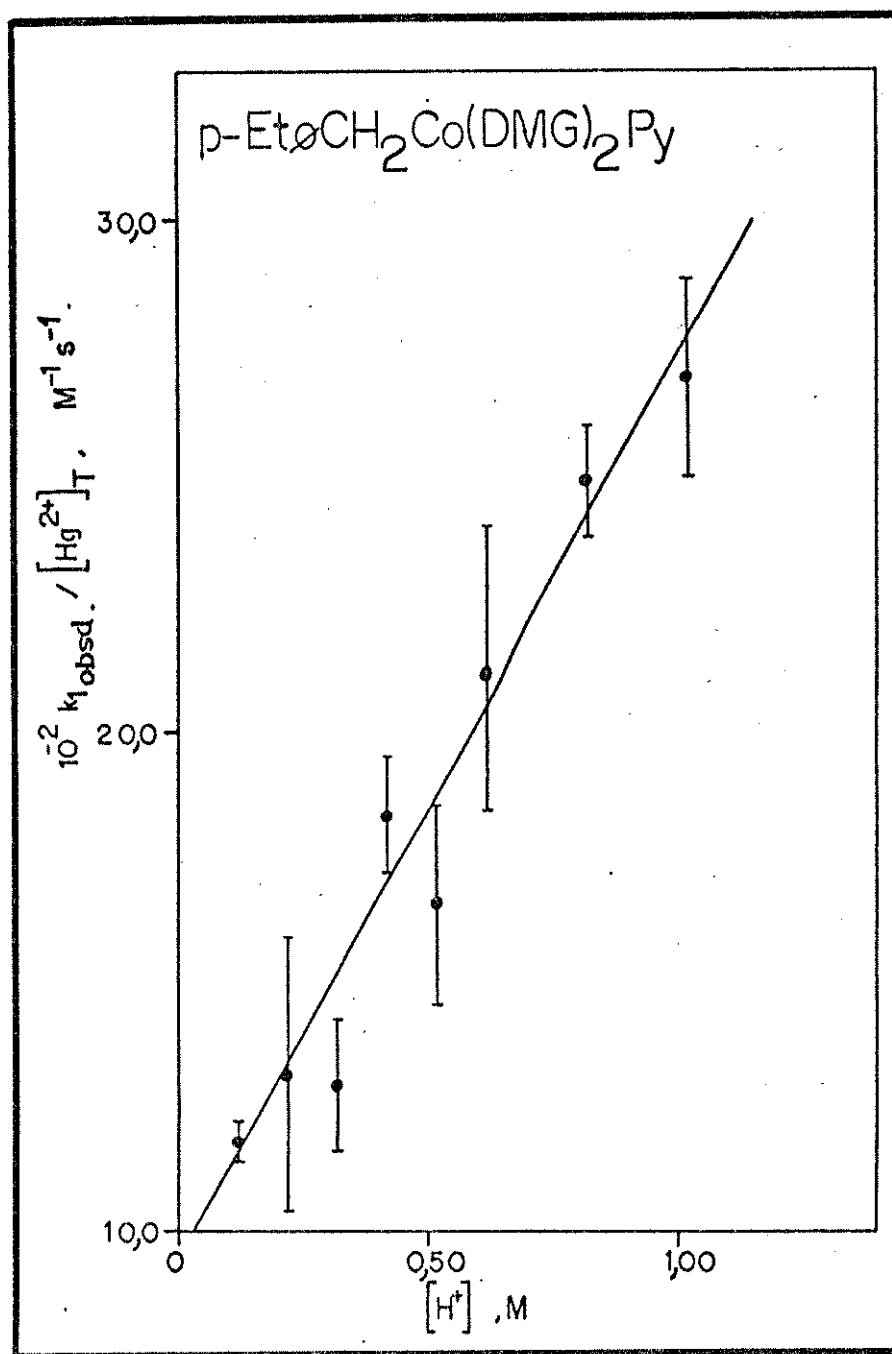


Figura 6.20- Gráfico de $k_{1\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{Et}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470 \text{nm}$.

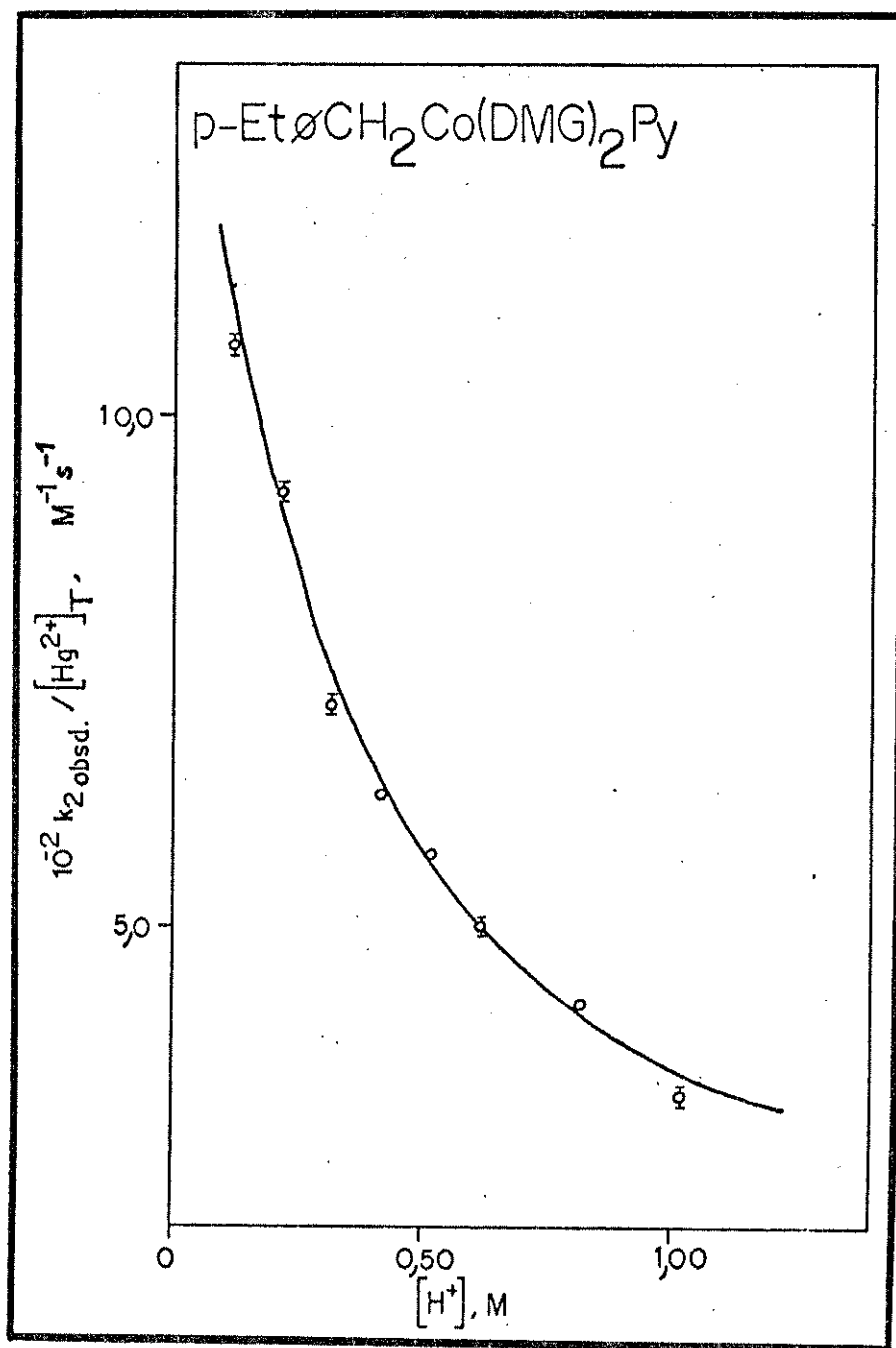


Figura 6.21- Gráfico de $k_{2 \text{ obsd.}} / [\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{Et}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470 \text{nm}$.

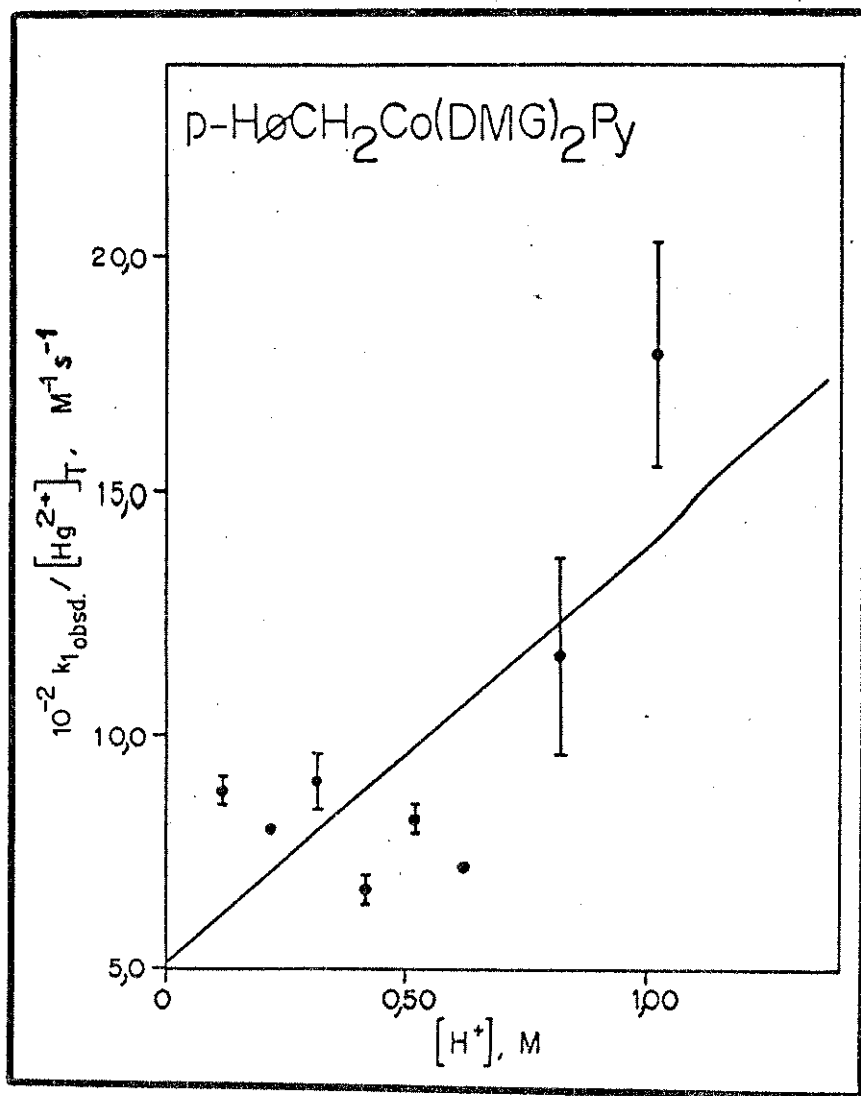


Figura 6.22- Gráfico de $k_{1\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $Y = \text{H}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06\text{--}1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460 \text{nm}$.

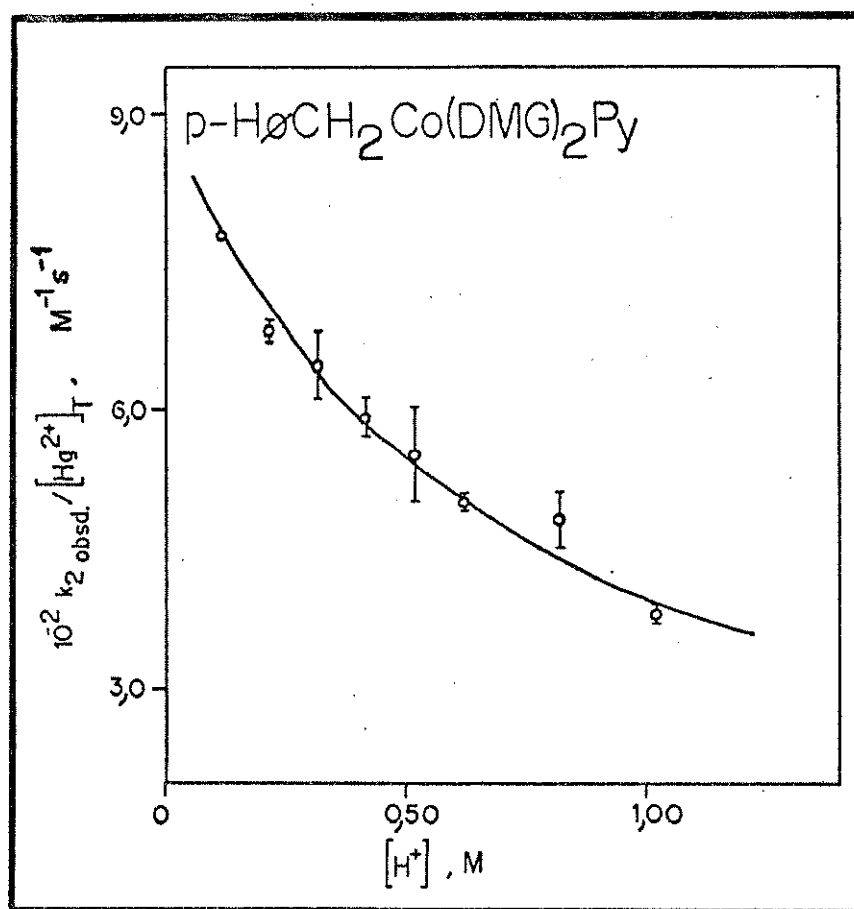


Figura 6.23- Gráfico de $k_{2 \text{ obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{H}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,00 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$ e $\lambda = 460 \text{nm}$.

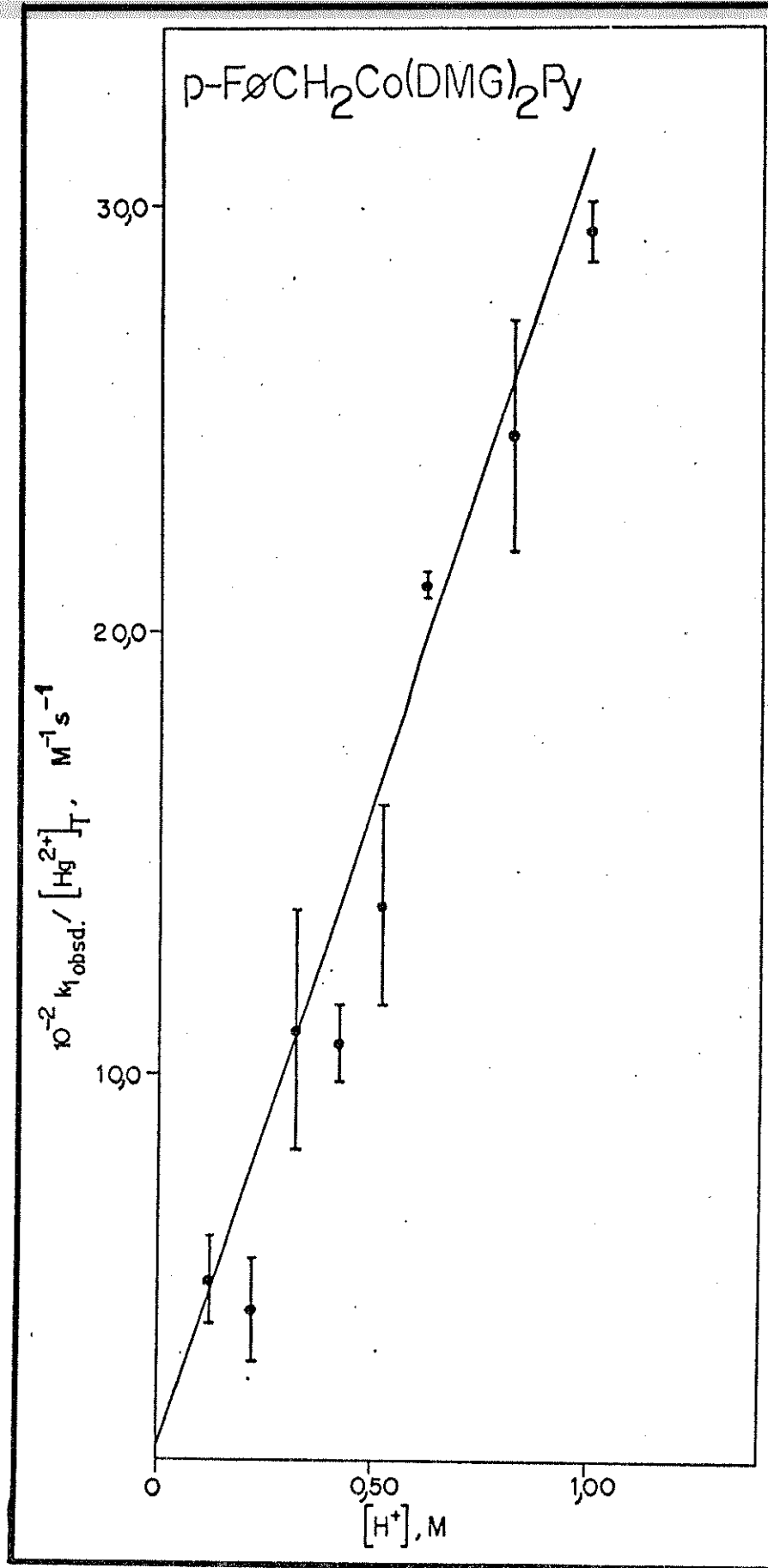


Figura 6.24- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $Y = F$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,00 \times 10^{-2} \text{M}$ para $[\text{H}^+] = 1,00 \text{M}$ e $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$ para as demais concentrações de ácido; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470 \text{nm}$.

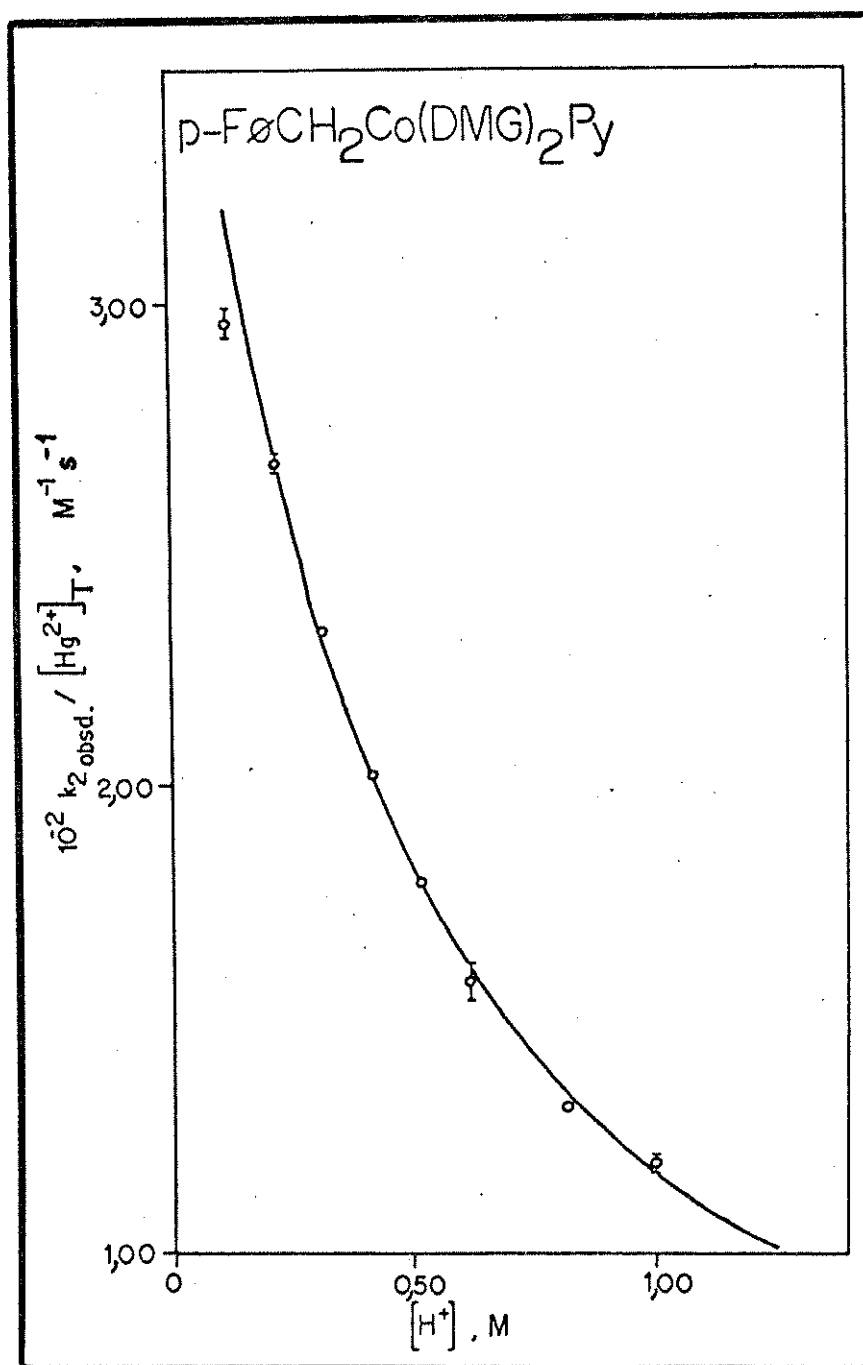


Figura 6.25- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $Y = F$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,00 \times 10^{-2} \text{M}$ para $[\text{H}^+] = 1,00 \text{M}$ e $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$ para as demais concentrações de ácido; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$ e $\lambda = 470 \text{nm}$.

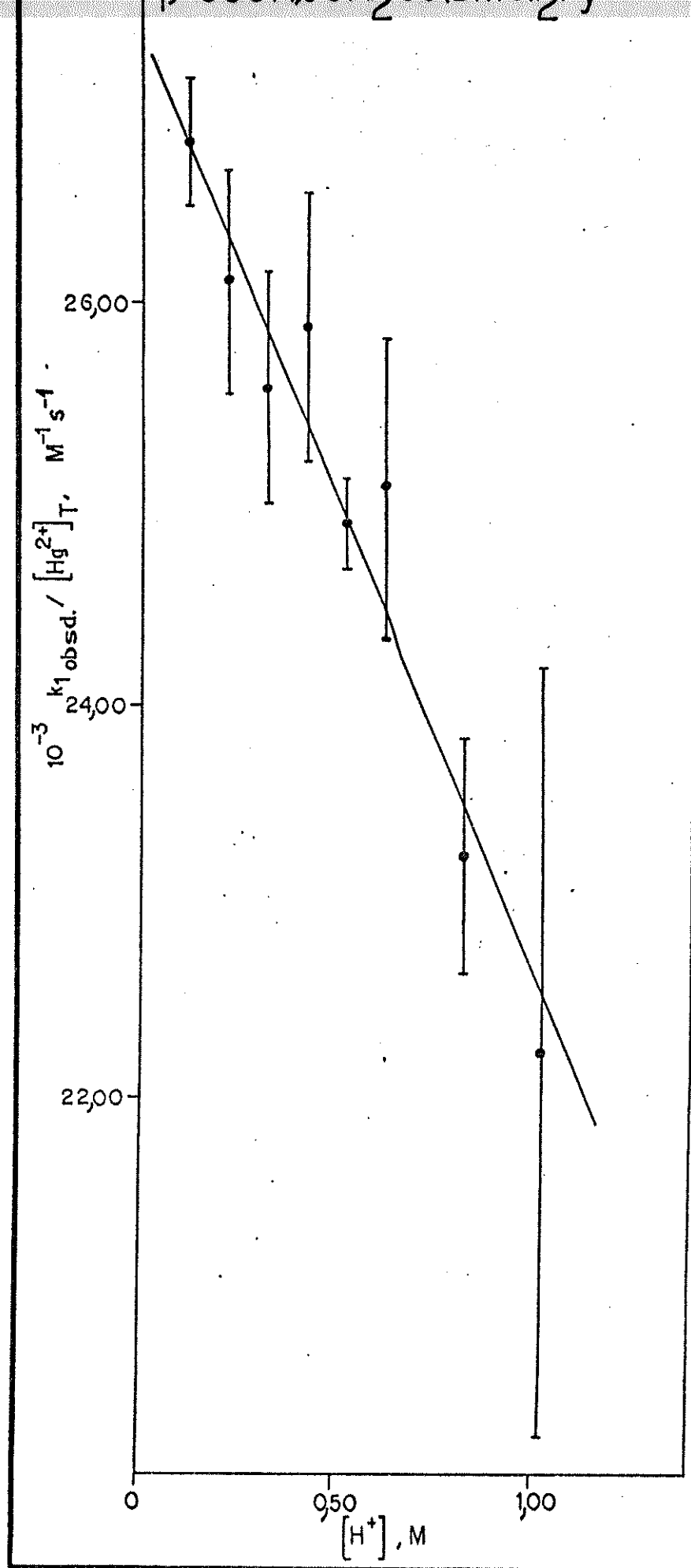


Figura 6.26- Gráfico de $k_{1 \text{ obsd.}} / [Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$, com $Y=COOH$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T = 3,66 - 3,67 \times 10^{-2} M$; $\mu = 1,06 - 1,11 M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 467 nm$.

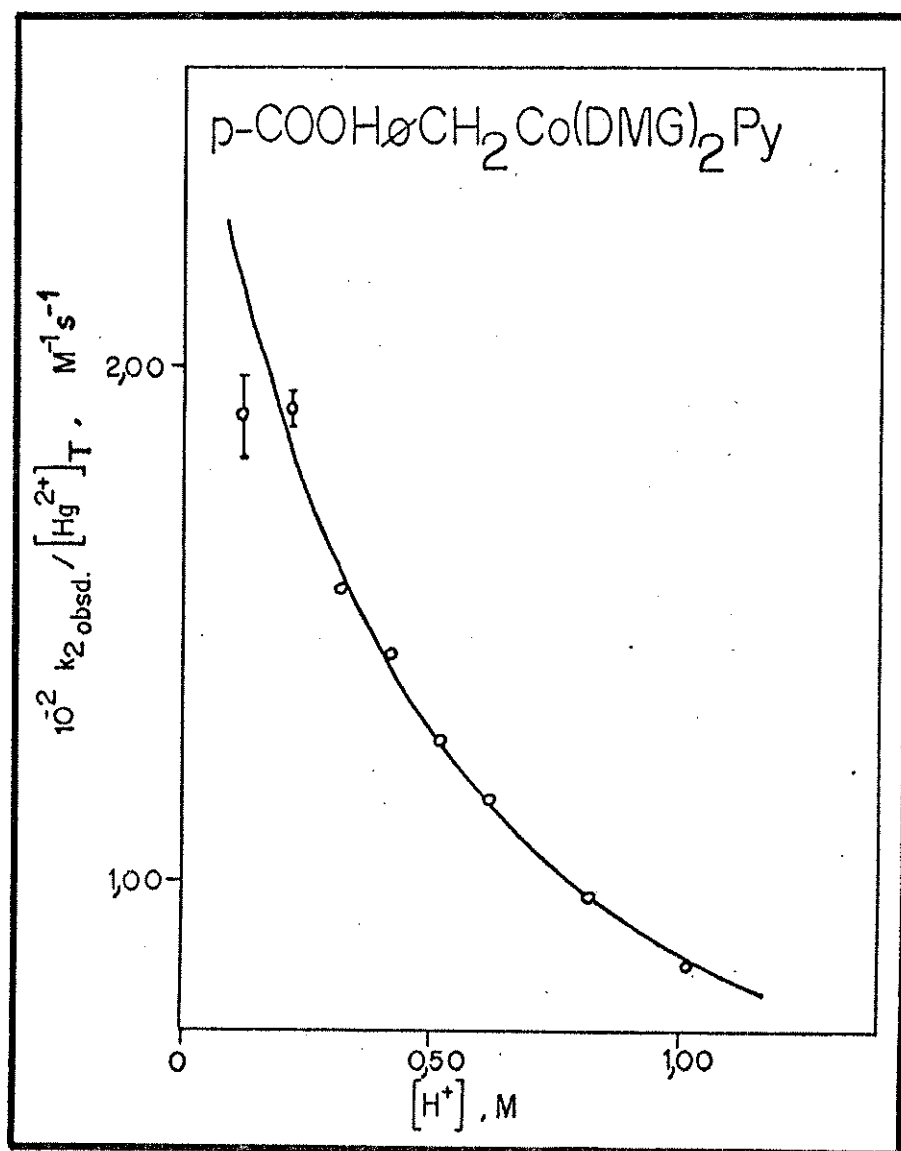


Figura 6.27- Gráfico de $k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{COOH}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,66 - 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 467 \text{nm}$.

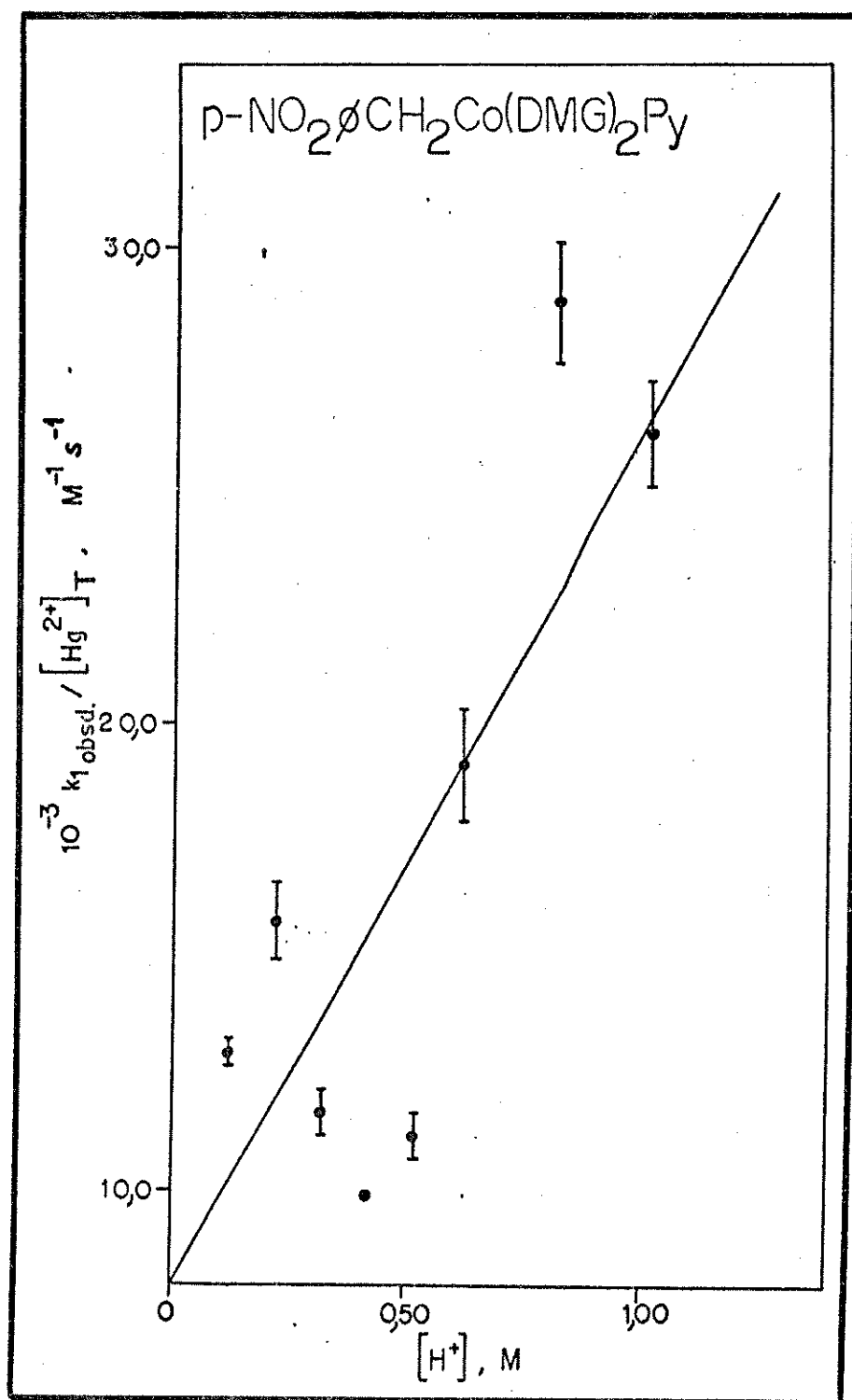


Figura 6.28- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{NO}_2$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,66 - 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463 \text{nm}$.

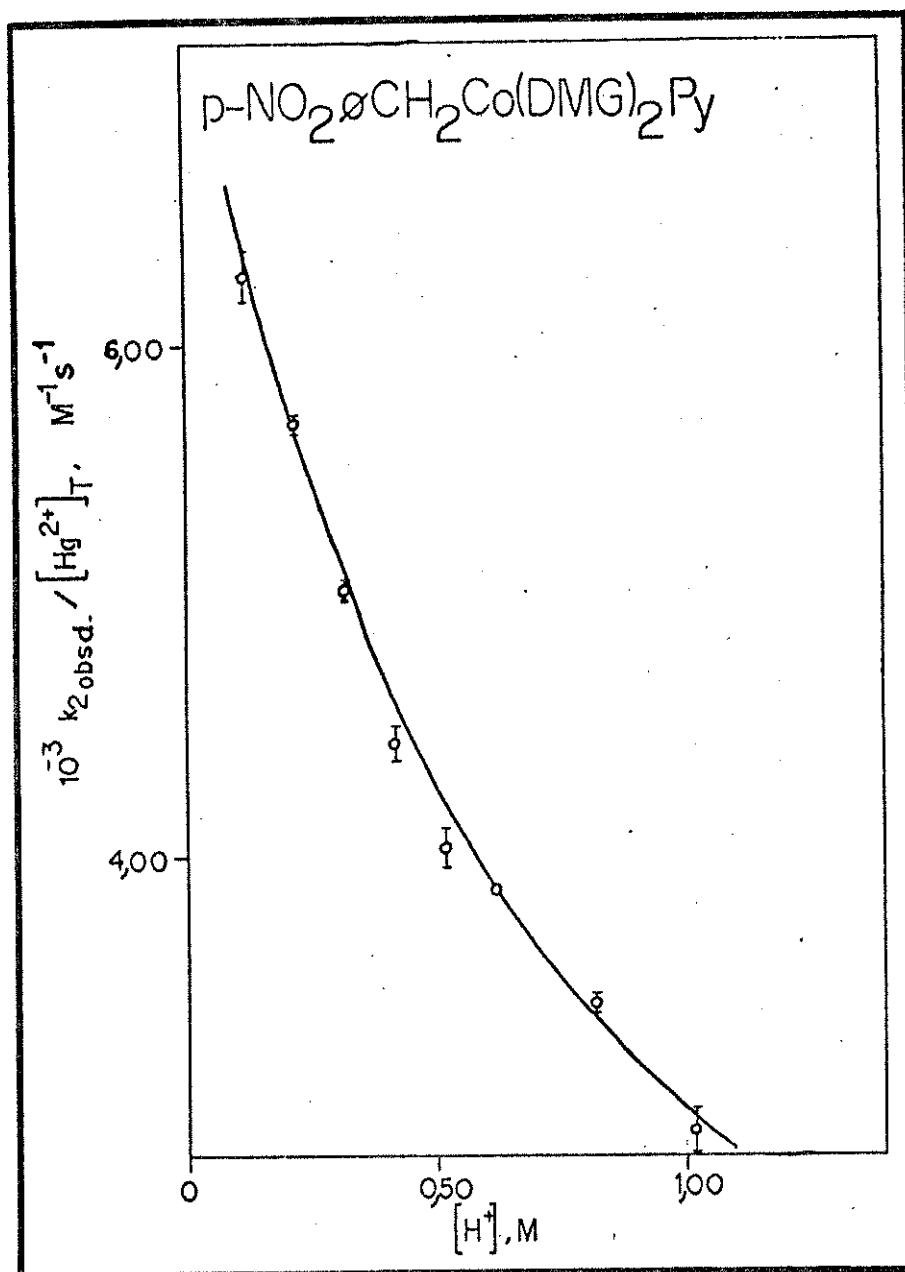
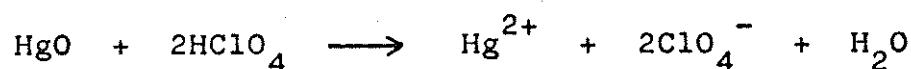


Figura 6.29- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{NO}_2$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,66 - 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463 \text{nm}$.

Os gráficos referentes aos demais complexos encontram-se no Apêndice 4.

Passamos, agora, à discussão e interpretação dos resultados, bem como de alguns aspectos relevantes aos mesmos.

Vimos, no capítulo 4, que o perclorato de mercúrio II não era adicionado, mas, sim, gerado, no meio reacional, através da reação de óxido de mercúrio e ácido perclórico, segundo a equação.



Sabe-se que o óxido de mercúrio (13) é solúvel em água (de 10^{-3} a 10^{-4} mol/L), sendo que a solubilidade exata depende do tamanho da partícula, dando uma solução do que se admite, comumente, seja o hidróxido; não havendo, no entanto, prova da existência de tal espécie. O "hidróxido" é uma base muitíssimo fraca

$$K = [\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 / [\text{Hg}(\text{OH})_2] = 1,8 \times 10^{-22}$$

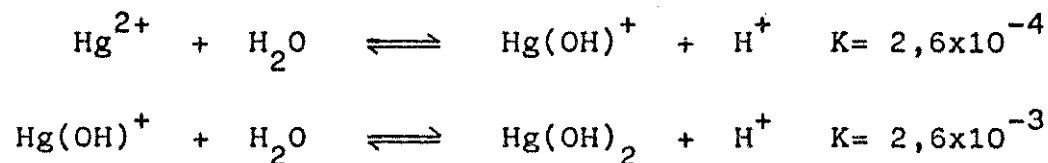
e apresenta características anfóteras, embora seja mais básico que ácido.

No presente trabalho, o HgO foi dissolvido, inicialmente, em ácido perclórico concentrado e, somente depois, adicionou-se água, de modo a se obter a concentração necessária (ver capítulo 4, página 61).

Segundo a literatura (14), entre os sais de mercúrio II, que são totalmente iônicos, ou seja, altamente dissociados em solução aquosa, estão o nitrato, sulfato e perclorato.

Pelo fato do hidróxido de mercúrio II ser uma base muito fraca, isto é, pouco dissociada, as soluções aquosas destes sais tendem a hidrolisarem-se extensamente e devem ser acidificadas para se manterem estáveis.

Nenhum hidróxido, entretanto, pode ser isolado, mas a hidrólise do íon Hg(II), em soluções contendo íons perclorato, pode ser interpretada através dos seguintes equilíbrios (15):



onde nenhuma espécie polinuclear parece formar-se e o íon Hg(II) parece estar solvatado por seis moléculas de água.

Este foi o motivo pelo qual, nos dois estudos mencionados anteriormente, onde se verificaram a influência da concentração inicial da cobaloxima e da concentração de Hg(II), na velocidade da reação, o ácido estava presente e sua concentração mantida constante, num valor = 0,10M, nos dois casos.

Em outras palavras, não se pode estudar esta reação, experimentalmente, na ausência de ácido.

A presença de ácido, no meio reacional, faz com que os dois equilíbrios, há pouco mencionados, se desloquem para a esquerda, levando a suposição de que Hg^{2+} é a espécie reagente.

Em soluções aquosas de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, as principais espécies são $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, HgNO_3^+ e Hg^{2+} , sendo que, em altas concentrações de NO_3^- , formam-se os ânions complexos $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_3]^-$ e $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$. (13)

Segundo publicação de Chu e Gruenwedel (16), o íon Hg(II) complexa apenas fracamente com íons NO_3^- , mas interage fortemente com os íons cloreto (Cl^-) e acetato (AcO^-).

É possível encontrarem-se, na literatura, constantes de formação de complexos entre Hg(II) e alguns ânions. (16)

Para o caso de NO_3^- , temos:

$$\beta_{1,1} = [\text{HgNO}_3^+] / [\text{Hg}^{2+}] [\text{NO}_3^-] = \log \beta_{1,1} = 0,11 \quad \beta_{1,1} = 1,29$$

$$\beta_{1,2} = [\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] / [\text{Hg}^{2+}] [\text{NO}_3^-]^2 = \log \beta_{1,2} = 0,12 \quad \beta_{1,2} = 1,32$$

Como exemplo, a Figura 6.30 mostra concentrações fracionais das várias espécies envolvendo o íon Hg(II), as quais podem existir quando, por sua vez, se dissolve $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ em água, na concentração de 0,01M. Estão graficadas somente as espécies cuja razão de concentração excede o valor de 0,01. Observa-se que, em água, Hg^{2+} e $\text{Hg}(\text{OH})_2$ são as espécies predominantes.

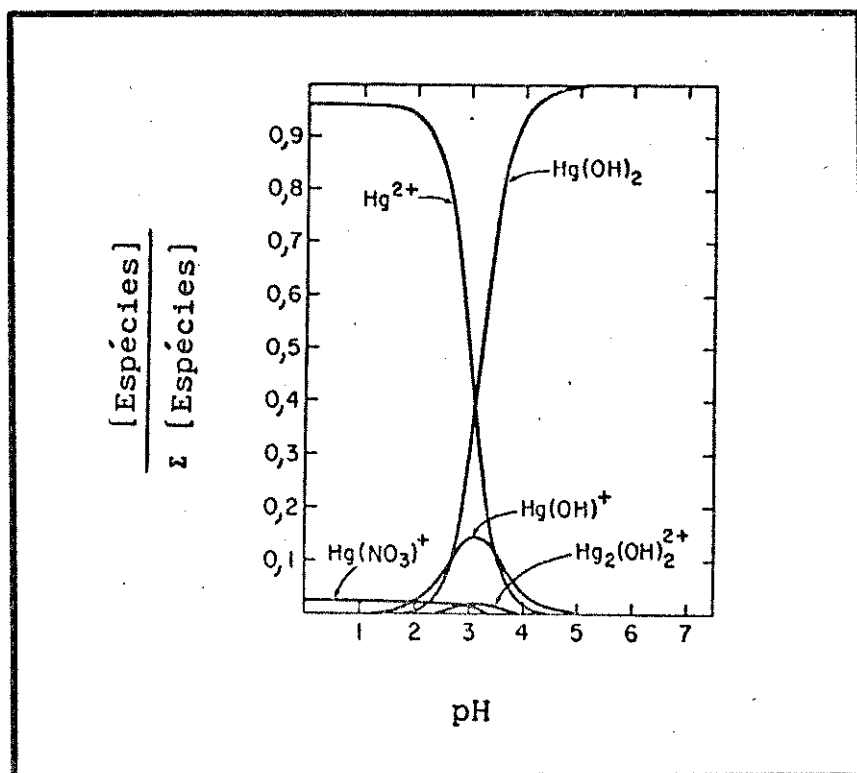


Figura 6.30- Concentrações fracionais das diferentes espécies contendo Hg(II), em função do pH, tendo água como solvente.(16)

Tendo em vista tais dados sobre as interações entre os íons Hg^{2+} e NO_3^- e, na ausência de informações similares, referentes aos íons Hg^{2+} e ClO_4^- , fizemos algumas suposições.

Consideramos, por exemplo, que os resultados relacionados ao íon NO_3^- poderiam ser estendidos ao íon ClO_4^- , uma vez que os sais de Hg(II), para estes dois ânions, são totalmente iônicos e eles possuem a mesma carga.

Isso significa que, em uma solução contendo íons Hg^{2+} e ClO_4^- , além das espécies Hg^{2+} , Hg(OH)^+ e Hg(OH)_2 , poderemos encontrar, também, as espécies $\text{Hg(ClO}_4)_2$ e $\text{Hg(ClO}_4)^+$.

Do mesmo modo, espera-se que, em altas concentrações de ClO_4^- , se formem os ânions complexos $[\text{Hg(ClO}_4)_3]^-$ e $[\text{Hg(ClO}_4)_4]^{2-}$.

Pela Figura 6.30, vemos que, na faixa de pH entre 0 e 1, Hg^{2+} é a espécie predominante, e $\text{Hg(NO}_3)^+$ aparece em concentração comparativamente menor.

Neste estudo, em que focalizamos a influência da variação da concentração de ácido, o mesmo variou de 0,10 a 1,02M, ou seja, o ácido adicionado corresponde a um pH entre 0 e 1.

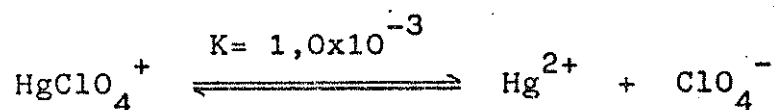
Assim, poderíamos considerar que, também aqui, Hg^{2+} é a espécie predominante.

Segundo Davies (17), entretanto, perclorato de mercúrio II parece ser um eletrólito fraco. Dados da literatura indicam que, por um método espectrofotométrico, encontrou-se uma constante de dissociação para o íon HgClO_4^+ de $1,0 \times 10^{-3}$.

Este dado nunca foi citado, anteriormente, nos artigos referentes ao estudo cinético das reações de complexos cobaloxima com íons Hg(II) .

Até o presente momento, toda a literatura encontrada considerava Hg(II) como a espécie reagente.

Vejamos, pois, agora, o que significa esta constante de dissociação para o sistema em estudo, onde a concentração de íons perclorato no meio reacional, para uma $[\text{H}^+]$ de 0,10 a 1,02M, é constante e = 1,00M.



$$K = 10^{-3} = [\text{Hg}^{2+}]_1 [\text{ClO}_4^-]_1 / [\text{HgClO}_4^+] \quad (\text{a})$$

onde

$[\text{Hg}^{2+}]_1$ = concentração de íons Hg^{2+} livres;

$[\text{ClO}_4^-]_1$ = concentração de íons ClO_4^- livres;

$[\text{HgClO}_4^+]$ = concentração de íons HgClO_4^+ .

Sabendo que $[\text{ClO}_4^-]_T = 1,00\text{M}$ e que a maior concentração de Hg(II) utilizada foi $3,67 \times 10^{-2}\text{M}$, temos:

$$[\text{Hg}^{2+}]_T = [\text{Hg}^{2+}]_1 + [\text{HgClO}_4^+] \therefore [\text{Hg}^{2+}]_1 = 3,67 \times 10^{-2} - [\text{HgClO}_4^+] \quad (\text{b})$$

$$[\text{ClO}_4^-]_T = [\text{ClO}_4^-]_1 + [\text{HgClO}_4^+] \therefore [\text{ClO}_4^-]_1 = 1,00 - [\text{HgClO}_4^+] \quad (\text{c})$$

Substituindo-se (b) e (c) em (a) e fazendo $[\text{HgClO}_4^+] = x$, para facilitar, temos:

$$K = 10^{-3} = (3,67 \times 10^{-2} - x) (1,00 - x) / x$$

$$10^{-3} x = 3,67 \times 10^{-2} - 3,67 \times 10^{-2} x - 1,00 x + x^2$$

$$0 = x^2 - (3,67 \times 10^{-2} + 10^{-3} + 1,00) x + 3,67 \times 10^{-2}$$

$$0 = x^2 - 1,0377 x + 3,67 \times 10^{-2}$$

Resolvendo esta equação do segundo grau, obtemos o valor de x .

$$x = [\text{HgClO}_4^+] = 3,666 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Isto significa que o valor de $[\text{HgClO}_4^+]$ é muito próximo à quantidade total de Hg(II) presente na solução, isto é, praticamente todo o mercúrio presente está na forma complexa.

Desse modo, será mínima a concentração de íons Hg(II), no meio reacional, nestas condições.

Concluimos então que, diferentemente do ocorrido com o íon NO_3^- , no caso do íon ClO_4^- , a espécie predominante em solução é o íon HgClO_4^+ . Infelizmente, não se encontraram as constantes relacionadas às outras espécies envolvendo os íons Hg(II) e ClO_4^- , sendo que a dedução anterior se baseou na única constante, que temos em mãos e na $[\text{ClO}_4^-] = 1,00 \text{ M}$.

Isso explica por que sempre nos referimos à concentração de Hg(II), em solução, como $[\text{Hg}^{2+}]_T$, pois não temos as constantes para todas as possíveis espécies de Hg(II) em solução.

Entretanto, ao se adicionar ácido ao meio reacional, não se deslocam, apenas, para a esquerda, os dois equilíbrios referentes à hidrólise de Hg(II). As consequências vão muito além disso.

O comportamento cinético destas reações foi descrito, anteriormente, por Adin e Espenson (6). Devido à limitada solubilidade dos compostos organocobalto em meio básico, bem como pelos problemas relacionados com o Hg(II), é necessário efetuarem-se, as medidas cinéticas, em soluções altamente ácidas. Sob tais condições, ocorre considerável protonação da cobaloxima, de acordo com a Figura 6.31.(7)

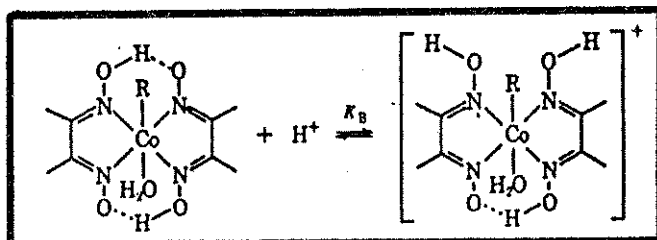


Figura 6.31- Protonação da cobaloxima. (7)

a qual é descrita, também, pela seguinte equação (6,7):

$$[\text{RCo}[(\text{DMG})_2 \cdot \text{H}]\text{H}_2\text{O}]^+ / [\text{RCo}(\text{DMG})_2\text{H}_2\text{O}] [\text{H}^+] = K_B$$

Como sucede com outras cobaloximas, os complexos alquil, estudados por Adin e Espenson (6), comportam-se como bases fracas, ou seja, o equilíbrio, apresentado na Figura 6.31, não se encontra muito deslocado para o lado direito, segundo dados da literatura.(6,7)

O espectro da cobaloxima é sensível à concentração de ácido, sendo que as pequenas mudanças ocorridas na absorvância com $[\text{H}^+]$ fornecem uma determinação independente de K_B .(6)

Como vemos, na Figura 6.31, o equilíbrio de protonação é atribuído à protonação de um dos átomos de oxigênio do ligante planar, com a consequente ruptura de uma das duas pontes de hidrogênio.

Tal atribuição se deve ao fato de o complexo $[\text{MeCo}(\text{DMG})_2\text{SCN}]^-$ sofrer as mesmas mudanças espectrais, na presença de ácido, que o complexo $\text{MeCo}(\text{DMG})_2\text{H}_2\text{O}$, enquanto o espectro do derivado BF_2 (Tabela 3.3, composto nº3, página 39), o qual não pode sofrer nenhuma protonação, é relativamente insensível a grandes mudanças na $[\text{H}^+]$.

Além da detecção espectrofotométrica, a influência do ácido, ou seja, esta protonação, também é observada nos estudos cinéticos das reações destes compostos com Hg^{2+} .(7)

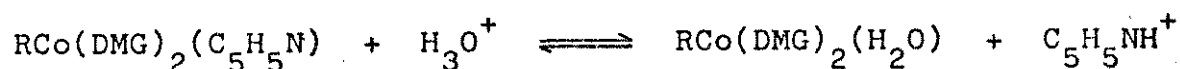
Deste modo, torna-se claro que, nas benzilcobaloximas em estudo, verifica-se o equilíbrio de protonação, proposto por Adin e Espenson (6). Encontram-se na literatura (7), valores de K_B referentes às alquil, aril e benzilcobaloximas.

Cabe acrescentar que esta protonação, proposta por Adin e

Espenson (6), foi, posteriormente, confirmada por Crumbliss e colaboradores. (18)

Por esse motivo, sempre nos referimos à concentração de cobaloxima, presente no meio reacional, como $[\text{Cob}]_T$, que simboliza a soma das duas espécies, protonada e não-protonada.

Como último aspecto relevante, a ser discutido, temos a dissociação do ligante piridina, segundo a equação:



Por ser conveniente, do ponto de vista sintético, as cobaloximas, utilizadas neste estudo, foram preparadas e isoladas como complexos piridinato.

Entretanto, sob as condições da reação ($\text{HClO}_4 \geq 0,10\text{M}$), a dissociação do ligante piridina é, praticamente, completa, sendo que as espécies realmente presentes em solução são os complexos tendo água como base.

Tal fato foi confirmado, em trabalho anterior (7), por meios espectrofotométricos, bem como pela concordância dos resultados obtidos nos estudos cinéticos, realizados com estas duas cobaloximas, correspondentes à reação de tais complexos com Hg^{2+} . (6,7)

Passamos, agora, à interpretação dos resultados apresentados na Tabela 6.11.

Observa-se que os valores relativos a k_2 , a constante de velocidade de segunda ordem para a segunda etapa da reação, mostram - se bem "comportados".

A cada constante, associa-se um baixo erro, sendo que o maior erro registrado foi de 8,84% para $\text{Y} = \text{H}$ e $[\text{H}^+] = 0,52\text{M}$.

Entre os vários substituintes, o complexo com $\text{Y} = \text{H}$ foi o que apresentou os maiores erros.

Verifica-se, também, uma relação similar entre a constante de velocidade e a concentração de ácido, para todos os substituintes.

Em outras palavras, a constante de velocidade aumenta seu valor, regularmente, com a diminuição na $[\text{H}^+]$.

A única exceção, se é que assim podemos chamar, é verificada para o complexo com $Y = \text{COOH}$, onde as constantes relativas à $[\text{H}^+]$ igual a 0,12 e 0,22M são aproximadamente iguais.

Vale acrescentar que a influência de ácido, no meio reacional, é maior para os complexos onde Y é um substituinte doador de elétrons, ou seja, $Y = \text{MeO}$, Me , Et e $i\text{-Pr}$.

Para estes quatro complexos, a diferença entre as duas constantes de velocidade, k_2 , relativas a $[\text{H}^+] = 0,10\text{M}$ e $= 1,02\text{M}$, é maior do que para os complexos que possuem um substituinte aceptor de elétrons.

Observando, agora, os valores obtidos para k_1 , a constante de velocidade de segunda ordem para a primeira etapa da reação, encontramos um comportamento totalmente diferente do anterior.

Muitas das constantes estão associadas a desvios relativamente altos, ultrapassando os 10%.

Para a grande maioria dos casos, verifica-se que os erros associados à duas constantes, k_1 e k_2 , pertencentes a determinado complexo, para uma mesma $[\text{H}^+]$, são maiores para k_1 do que para k_2 .

Verifica-se, também, que as constantes k_1 não se determinam tão bem quanto as constantes k_2 .

De maneira geral, a constante k_1 diminui seu valor com a diminuição da concentração de ácido; comportamento oposto ao encontrado para k_2 .

A única exceção foi registrada para o complexo com $Y = \text{COOH}$, onde k_1 e k_2 possuem a mesma tendência, ou seja, as duas constantes aumentam seus valores, com a diminuição da concentração de ácido no meio reacional.

Verifica-se, ainda, que os valores das constantes k_1 oscilam, aumentando e diminuindo, para quase todos os complexos.

Então, a tendência a que nos referimos anteriormente, quando expusemos que k_1 tem tendência oposta à k_2 (para $Y = \text{MeO}$, Me , Et , $i\text{-Pr}$, H , F , Cl , Br , CN e NO_2) e a mesma tendência de k_2 (para $Y = \text{COOH}$), estávamos nos baseando nos dois valores extremos, correspondentes à $[\text{H}^+] = 0,10$ e $= 1,02\text{M}$.

Este resultado reflete o que se discutiu no capítulo 5, páginas 79 e 80.

A tática utilizada no cálculo de k_1 , atribuindo-se um valor constante para k_2 , mostrou-se satisfatória para os dois estudos anteriores.

Neste, entretanto, os resultados obtidos não foram totalmente satisfatórios, isto é, não se mostraram adequados para todos os complexos.

Todos os valores apresentados na Tabela 6.11 foram graficados.

Discutiremos primeiro os gráficos relacionados à k_2 , a constante de velocidade de segunda ordem para a segunda etapa da reação (ver gráficos nas páginas 148 a 159).

Observa-se, para todos os complexos, um decaimento nas constantes de velocidade, à medida que se aumenta a concentração de ácido no meio reacional.

Tendo em vista a existência de duas espécies de cobaloxima, protonada e não-protonada, podemos dizer que a segunda etapa dessa reação tem participação maior da espécie não-protonada.

Em outras palavras, à medida que se diminui a concentração de ácido no meio reacional, há, conseqüentemente, aumento na concentração da espécie não-protonada, e diminuição na concentração da espécie protonada; isso faz aumentar a velocidade desta etapa da reação.

A literatura (6,7) atribui a essa reação uma única etapa, ao passo que este trabalho mostra, claramente, a existência de duas etapas.

A lei de velocidade, atribuída a essa reação, segundo a literatura (6,7), é deduzida a seguir. Sabemos que

$$[\text{Cob}]_T = [\text{CobH}] + [\text{Cob}] \quad (a)$$

onde

$[\text{Cob}]_T$ = concentração total de cobaloxima no meio reacional;

$[\text{CobH}]$ = concentração de cobaloxima protonada;

$[\text{Cob}]$ = concentração de cobaloxima não-protonada.

A lei de velocidade assume, então, a seguinte forma:

$$-d[\text{Cob}]_T / dt = k' [\text{Cob}] [\text{Hg}^{2+}]_T \quad (\text{b})$$

k' = a constante de velocidade de segunda ordem;

supondo que somente a espécie não-protonada participe da reação.

Temos, ainda, baseando-nos na equação que define K_B para este estudo (página 165):

$$[\text{CobH}] / [\text{Cob}] [\text{H}^+] = K_B$$

$$\therefore [\text{CobH}] = K_B [\text{Cob}] [\text{H}^+] \quad (\text{c})$$

Substituindo-se (c) em (a) obtemos

$$[\text{Cob}]_T = K_B [\text{Cob}] [\text{H}^+] + [\text{Cob}] = [\text{Cob}] (K_B [\text{H}^+] + 1)$$

$$\therefore [\text{Cob}] = [\text{Cob}]_T / (K_B [\text{H}^+] + 1) \quad (\text{d})$$

Substituindo, agora, (d) em (b), chegamos à lei de velocidade, escrita em termos de $[\text{Cob}]_T$, que é um valor conhecido,

$$-d [\text{Cob}]_T / dt = k' [\text{Cob}]_T [\text{Hg}^{2+}]_T / (K_B [\text{H}^+] + 1) \quad (\text{Eq.39})$$

a qual pode ser escrita, para condições de pseudo-primeira ordem, como (7):

$$-d \ln[\text{Cob}]_T / dt = k_{\text{obsd}} = k' [\text{Hg}^{2+}]_T / (K_B [\text{H}^+] + 1) \quad (\text{Eq.40})$$

onde k_{obsd} é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Na literatura (6,7), encontram-se gráficos para o estudo da variação da concentração de ácido, para esta reação, os quais, entretanto, resultam em retas.

O fato é explicado da seguinte maneira:

A equação 40 pode ser rearranjada e escrita como

$$k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T = k' / (1 + K_B [\text{H}^+]) \quad (\text{Eq.41})$$

Invertendo numerador e denominador, obtemos

$$[\text{Hg}^{2+}]_T / k_{\text{obsd}} = (1 + K_B [\text{H}^+]) / k'$$

e notamos que, nesta forma, tem-se uma equação da reta, onde

$$\begin{array}{ccccccc} [\text{Hg}^{2+}]_T / k_{\text{obsd}} & = & 1/k' & + & K_B/k' & [\text{H}^+] \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ y & = & a & + & b & x \end{array}$$

Na literatura (6,7), os dados foram graficados na forma de $[\text{Hg}^{2+}]_T / k_{\text{obsd}}$ versus $[\text{H}^+]$, o que explica as retas obtidas.

Esse procedimento, todavia, tem algumas desvantagens.

Não se obtém, diretamente, o valor de k' mas, sim, o seu inverso, ou seja, a intersecção da reta com o eixo y é igual a $1/k'$. Tal fato faz com que os erros atribuídos a esse parâmetro não sejam simétricos.

Além disso, o valor do outro parâmetro, K_B , está vinculado à k' , pois a inclinação da reta é igual à K_B/k' , sendo que k' já traz consigo um erro.

Optou-se, então, por se graficarem os dados na forma de $k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, os quais resultam em curvas e se baseiam na equação 41.

Já definimos no capítulo 5 e no estudo da variação da concentração de íons Hg(II) , que:

$k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T = k_2$, a constante de velocidade de segunda ordem, para a segunda etapa desta reação.

Comparando a equação acima com a equação 41, temos

$$k_2 = k' / (1 + K_B [\text{H}^+])$$

isto é, a constante k_2 é composta de outras constantes. Neste caso específico, é composta de k' e K_B .

Outros parâmetros, como K_B , K_{AH} , k_A e k_{AH} , foram calculados, através de um programa computacional (ver capítulo 5), a partir dos valores experimentais de k_2 e $[H^+]$, os mesmos que deram origem aos gráficos.

A primeira tentativa para se obter tais parâmetros e de se comprovar ou não a lei de velocidade proposta pela literatura, consistiu em ajustarmos os valores de k_2 e $[H^+]$ à equação 21 (capítulo 5, página 83).

Essa equação fornecerá os valores de k_A , k_{AH} e K_{AH} , para a segunda etapa desta reação. Neste caso, podemos dizer que k_2 é composta de k_A , k_{AH} e K_{AH} , ou seja, estamos propondo uma nova lei de velocidade para esta reação.

Em outras palavras, por meio dessa equação, podemos observar qual a contribuição de cada espécie, através de k_A (a constante de velocidade de segunda ordem relativa à cobaloxima não-protonada) e k_{AH} (a constante de velocidade de segunda ordem relativa à cobaloxima protonada), para esta etapa da reação, bem como o valor de $K_{AH}(1/K_B)$, a constante de dissociação.

Os valores obtidos estão listados na Tabela 6.12.

Analisando a Tabela 6.12, observamos que os valores de k_A são sempre maiores que os valores de k_{AH} , para determinado complexo.

Isto significa que a espécie não-protonada tem grande participação nesta etapa, enquanto a participação da espécie protonada é muito reduzida ou, até mesmo, inexistente.

Verifica-se a pequena contribuição da espécie protonada pelos baixos valores de k_{AH} , quando comparados a k_A para determinado complexo; por apresentarem valores negativos, como acontece quando $Y=Me$, Et , $i-Pr$, F e $COOH$, e, também, por possuírem erro maior que a própria constante, como acontece quando $Y=MeO$, Me , Et , $i-Pr$ e Br .

Os erros relacionados à k_A são pequenos, sempre inferiores a 10%.

Os únicos valores de k_{AH} passíveis de alguma interpretação estão relacionados a $Y=H$, Cl , CN e NO_2 , os quais não apresentam valor

Tabela 6.12- Valores de k_A , k_{AH} e K_{AH} para a segunda etapa da reação em estudo.

Y	$k_A, M^{-1} s^{-1}$	$k_{AH}, M^{-1} s^{-1}$	K_{AH}, M	K_B, M^{-1}	k_A/k_{AH} ^a
MeO	$(15,82^{+0,11}) \times 10^{-2}$	$(1,93^{+2,87}) \times 10^{-4}$	$0,226^{+0,002}$	$4,42^{+0,04}$	820
Me	$(14,98^{+0,47}) \times 10^{-2}$	$(-23,32^{+28,97}) \times 10^{-4}$	$0,304^{+0,030}$	$3,29^{+0,36}$	-
Et	$(15,05^{+0,34}) \times 10^{-2}$	$(-7,55^{+18,91}) \times 10^{-4}$	$0,311^{+0,021}$	$3,22^{+0,23}$	-
i-Pr	$(16,00^{+0,48}) \times 10^{-2}$	$(-0,88^{+12,78}) \times 10^{-4}$	$0,247^{+0,020}$	$4,05^{+0,36}$	-
H	$(9,01^{+0,02}) \times 10^{-2}$	$(79,29^{+7,18}) \times 10^{-4}$	$0,631^{+0,008}$	$1,58^{+0,03}$	11
F	$(3,82^{+0,01}) \times 10^{-2}$	$(-40,96^{+0,08}) \times 10^{-4}$	$0,566^{+0,001}$	$1,77^{+0,01}$	-
Cl	$(3,99^{+0,04}) \times 10^{-2}$	$(4,78^{+3,43}) \times 10^{-4}$	$0,340^{+0,014}$	$2,94^{+0,13}$	83
Br	$(3,72^{+0,10}) \times 10^{-2}$	$(5,30^{+11,24}) \times 10^{-4}$	$0,382^{+0,052}$	$2,62^{+0,41}$	70
COOH	$(2,67^{+0,06}) \times 10^{-2}$	$(-12,53^{+2,42}) \times 10^{-4}$	$0,529^{+0,027}$	$1,89^{+0,10}$	-
CN	$(1,31^{+0,05}) \times 10^{-2}$	$(8,70^{+2,38}) \times 10^{-4}$	$0,386^{+0,049}$	$2,59^{+0,38}$	15
NO ₂	$(7,72^{+0,01}) \times 10^{-3}$	$(6,10^{+0,01}) \times 10^{-4}$	$0,508^{+0,001}$	$1,97^{+0,01}$	13

a) Os valores de k_A/k_{AH} são valores aproximados.

negativo, ou erro maior que a constante. Observa-se, entretanto, que os mesmos são menores que os respectivos valores de k_A .

A última coluna da Tabela 6.12 traz a relação k_A/k_{AH} , a qual pretende mostrar a razão entre estas duas constantes. Devido à existência de valores negativos, tal relação não foi calculada para todos os complexos.

Observa-se que esta razão é muito grande para o único grupo doador de elétrons, para o qual foi possível efetuar tal cálculo, o grupo metoxi (MeO).

A razão cai drasticamente para os grupos aceptores de elétrons, variando de 83 a 13, sendo que, para a benzilcobaloxima não-substituída, seu valor é 11.

Verificamos, então, que a simples existência de um substituinte, seja ele doador ou acceptor de elétrons, já faz com que a diferença na velocidade entre as duas cobaloximas, protonada e não-protonada, aumente, levando-se em conta que a relação entre as duas constantes é igual a 11, para a benzilcobaloxima não-substituída, com $Y=H$.

Em outras palavras, a presença de um substituinte qualquer faz com que se acentue a diferença na velocidade de reação da espécie não-protonada, em relação à espécie protonada.

Segundo a literatura (6,7), esta reação se processa por um mecanismo S_E (substituição eletrofílica bimolecular).

Fritz, Espenson e colaboradores (19) estudaram esta reação do ponto de vista estereoquímico e concluíram que ela se processa com inversão de configuração no átomo de carbono- α , o carbono ligado ao cobalto. Propuseram, inclusive, um estado de transição, o qual é mostrado a seguir:



— ligação no plano do papel;

► ligação na frente do plano formado pelo papel;

--- ligação atrás do plano formado pelo papel;

---- ligação se formando ou se quebrando.

No presente estudo, o carbono- α não é assimétrico, portanto, não há sentido em se propor inversão de configuração, uma vez que ela nunca poderá ser confirmada através dos produtos desta reação. Contudo, a densidade eletrônica, maior ou menor, sobre o carbono- α , pode aumentar ou diminuir a velocidade de um ataque eletrofílico, por parte do íon HgClO_4^+ ou de qualquer outra espécie catiônica, envolvendo o íon Hg(II) , presente no meio reacional.

Cabe, ainda, acrescentar nossa proposta de que a segunda etapa, por nós encontrada, corresponde à única etapa prevista pela literatura(6,7), à qual se atribui um mecanismo $\text{S}_{\text{E}}2$.

Os dados da Tabela 6.12 são explicados da seguinte maneira.

O ataque do íon HgClO_4^+ , sobre o carbono- α , é dificultado pelo impedimento estérico, causado tanto pelo grupo fenil, ligado ao carbono- α , como pela ruptura de uma das pontes de hidrogênio na cobaloxima protonada.

Segundo Magnuson e Weber (20), a troca de um grupo $(\text{CH}_2)_3$, em ponte, por um grupo $(\text{CH}_2)_2$, decresce a velocidade de reação de complexos, do tipo mostrado na Tabela 3.3, números 8 e 9, página 40, com $\text{X}=\text{H}$, por um fator de 13. Este resultado é explicado pelo efeito estérico. Quando o grupo mais curto, $(\text{CH}_2)_2$, está em ponte, os dois oxigênios das oximas são forçados em direção oposta, afastando-se um do outro. Isto faz com que enfraqueça a ponte de hidrogênio, se é que ela ocorre. Então, os dois nitrogênios das oximas podem sair do plano constituído por N_4Co , o que interferirá com o ataque do HgClO_4^+ .

Acreditamos que, no presente caso, a existência de apenas uma ponte de hidrogênio faz com que o ligante, bis(dimetilgloximato), perca sua planaridade, fato esse que não ocorre na cobaloxima não-protonada, onde as duas pontes de hidrogênio mantêm o ligante equatorial no plano.

Ainda com relação às duas espécies de cobaloxima, observamos que a cobaloxima não-protonada é um complexo neutro, mas, a cobaloxima protonada é um complexo monopositivo (ver Figura 6.31). A carga positiva deve reduzir a nucleofilicidade do carbono- α e o correspondente composto será menos reativo. Allen e Bunton (21) discutiram algo semelhante, na literatura.

Observamos que, para a benzilcobaloxima não-substituída, $Y=H$, a diferença entre as duas espécies de cobaloxima advém do maior impedimento estérico e da menor nucleofilicidade do carbono- α , encontradas na espécie protonada, uma vez que o ligante axial superior é igual para ambas.

Isso faz com que a diferença entre os valores de k_A e k_{AH} , associados a este complexo, seja a menor entre todos os complexos estudados.

Quando se adiciona um substituinte na posição para do anel fenil, o impedimento estérico deve aumentar ainda mais e outros fatores começarão a influenciar, fazendo com que, na cobaloxima substituída, a diferença entre as duas espécies (k_A e k_{AH}) seja maior do que na cobaloxima não-substituída.

Se formos explicar os valores obtidos para k_A/k_{AH} , tendo em vista os dois tipos de substituintes, doadores e aceptores de elétrons, temos o seguinte fato: a diferença é maior para substituintes doadores e menor para substituintes aceptores de elétrons.

Neste caso, deixamos um pouco de lado o efeito estérico e focalizamos nossa atenção nos efeitos eletrônicos.

Um substituinte doador de elétrons, mesmo localizado na posição para, um pouco distante, em relação ao sítio reacional, que é o carbono- α , deve estar aumentando a densidade eletrônica sobre este carbono.

Para o grupo metoxi (MeO), por exemplo, além da espécie não protonada sofrer um impedimento estérico menor do que a espécie protonada e supondo que um impedimento estérico aproximadamente igual é imposto por qualquer grupo substituinte na posição para, ainda há o efeito eletrônico.

Tal efeito aumenta a densidade eletrônica sobre o carbono- α , o que torna k_A aproximadamente 820 vezes maior do que k_{AH} .

O efeito se traduz em uma maior disponibilidade, da espécie não-protonada, em sofrer um ataque eletrofílico.

Para o caso dos demais substituintes, grupos aceptores de elétrons, k_A sempre será maior do que k_{AH} , devido ao menor impedimento estérico da espécie não-protonada.

Para estes grupos, entretanto, haverá diminuição da densidade eletrônica sobre o carbono- α .

Aqui, pois, se verifica uma divisão dentro do grupo.

Os átomos substituintes Cl e Br, embora sejam aceptores indutivos, são doadores por ressonância e seus valores de k_A/k_{AH} são iguais a 83 e 70, respectivamente.

Já os grupos substituintes, CN e NO₂, são aceptores de elétrons, por efeito indutivo e, também, por ressonância e possuem valores de k_A/k_{AH} igual a 15 e 13 respectivamente.

Em outras palavras, quanto mais acceptor de elétrons, menor será a contribuição, do grupo em questão, para o aumento da densidade eletrônica sobre o carbono- α , ou seja, o carbono- α estará menos disponível para um ataque eletrofílico.

Voltando à Tabela 6.12 e analisando os valores de K_B , vemos que eles não são grandes, indicando que a benzilcobaloxima é uma base fraca e o equilíbrio de protonação não se encontra muito deslocado para a direita (para a espécie protonada).

Mesmo assim, todos os valores de K_B são maiores do que um, indicando que, para todos os complexos, há uma concentração um pouco maior da espécie protonada, em relação à não-protonada.

Por fim, chegamos aos valores correspondentes à k_A , a constante para a espécie não-protonada, ou a constante quando $[H^+] = 0$, que é a mesma coisa.

Esses valores, e somente eles, podem ser comparados entre os diferentes substituintes.

Tendo-se em vista que o valor de K_B varia de um complexo para outro, as proporções entre as duas espécies de cobaloxima também variam. Isto faz com que, para uma mesma concentração de ácido no meio reacional, haja diferentes proporções entre as duas espécies de cobaloxima, para dois compostos diferentes. Sendo assim, uma comparação direta entre as constantes obtidas, em meio ácido, para dois compostos diferentes, não será válida.

Por esse motivo, no estudo da variação da concentração de íons Hg(II) no meio reacional, feito em uma concentração de ácido cons-

tante, foi impossível uma análise mais profunda dos resultados.

Os valores de k_A da Tabela 6.12 sugerem a seguinte interpretação.

Grupos doadores possuem a constante k_A maior que os grupos aceptores, sendo que a benzilcobaloxima não-substituída possui um valor intermediário entre os dois grupos.

Este fato está de acordo com o mecanismo proposto, S_E2 .

Os quatro grupos doadores, MeO, Me, Et e i-Pr, possuem uma constante k_A muito próxima. Podemos dizer que para estes quatro complexos, $k_A = (15,50 \pm 0,50) \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$.

Seria esperado que o grupo MeO, o mais forte grupo doador de elétrons entre os quatro, possuísse um valor de k_A maior que o k_A dos grupos alquil, fato esse que não ocorreu.

Parece-nos, portanto, que a maior habilidade doadora do grupo metoxi (MeO), não o diferencia dos outros grupos doadores, pelo menos, para a segunda etapa da reação.

Como seria esperado, os três grupos alquil possuem valores de k_A muito próximos.

O valor de k_A para o complexo com $Y=H$ é inferior ao dos grupos doadores, mas, superior ao dos grupos aceptores de elétrons.

Isto seria perfeitamente esperado, pois se o átomo de hidrogênio não pode aumentar a densidade eletrônica sobre o carbono- α , também não pode diminuí-la. Sendo assim, sua constante se localiza entre os dois grupos.

Comparando, agora, os três halogênios F, Cl e Br, vemos que a constante k_A é muito próxima para todos eles. Podemos até mesmo dizer que $k_A = (3,85 \pm 0,15) \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ para os três complexos.

Tal resultado seria satisfatório, se considerássemos que os três átomos são aceptores de elétrons, possuindo habilidade doadora por efeito de ressonância, uma vez que possuem pares de elétrons livres, mas, acceptora, por efeito indutivo, devido à alta eletronegatividade dos mesmos.

Todavia, levando em conta os valores tabelados de Hammett σ_x , os quais estão disponíveis na literatura (22) e refletem a capacidade doadora ou acceptora de determinado átomo ou grupo substituinte, consi-

derando suas propriedades eletrônicas, observamos que os resultados não são exatamente os esperados.

Tais valores de Hammett σ_x atribuem aos átomos de hidrogênio e flúor, propriedades eletrônicas muito semelhantes.

Esperaríamos, então, que a constante relativa ao complexo com Y=F possuísse um valor muito próximo ao encontrado para o complexo com Y=H.

Quanto aos outros dois complexos, onde Y= Cl e Br, suas constantes deveriam ser semelhantes e menores do que a atribuída ao complexo com Y=H, ou seja, exatamente o que ocorreu.

Observando, agora, os valores obtidos para os últimos três complexos, vemos que o resultado encontrado foi, justamente, o esperado.

Ao complexo com Y=NO₂, o mais forte grupo aceptor de elétrons, entre todos os grupos estudados, está relacionado o menor valor de k_A encontrado.

Para os outros complexos, onde Y= COOH e CN, associam-se constantes de maior valor, compatíveis com suas propriedades aceptoras, as quais não são tão acentuadas quanto a do grupo nitro (NO₂), embora sejam mais acentuadas do que as propriedades aceptoras dos halogênios.

Tendo em vista os valores muito baixos, obtidos para k_{AH} , os quais sugerem participação muito pequena desta espécie na reação, e os valores de K_B , alguns deles com erro maior do que 10%, fez-se novo cálculo.

Desta vez, através da equação 22 (capítulo 5, página 84), a qual é semelhante à equação 41, admitindo-se que

$$k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T = k \quad \text{e} \quad k' = k_A,$$

calcularam-se os parâmetros k_A e K_B , ou seja, a constante de velocidade de segunda ordem relativa à espécie não-protonada e a constante de protonação.

Como foi mencionado anteriormente, páginas 83 e 84, a equação 22 origina-se da equação 21, admitindo-se uma situação limite, ou seja, supondo que $k_{AH} \ll k_A$, exatamente o que se observou para a se-

gunda etapa desta reação.

Tais parâmetros, k_A e K_B , são, então, calculados através de um programa computacional, o qual utiliza a equação 22, a partir dos dados de k_2 e $[H^+]$, obtidos experimentalmente. Neste caso específico, como verificamos na página 171, a constante k_2 é composta de k_A e K_B .

Os valores de k_A e K_B , calculados pela equação 22, bem como estes mesmos valores, calculados pela equação 21, estão listados na Tabela 6.13, a fim de se facilitar a comparação entre os dois métodos utilizados aqui.

Podemos observar, inicialmente, que os erros atribuídos à k_A , de modo geral, são menores para este novo cálculo.

Verifica-se, também, que, para um mesmo complexo, os valores de k_A , obtidos através destas duas equações, são muito similares.

Portanto, as mesmas considerações e justificações discutidas anteriormente, quanto à sequência dos valores encontrados para esta constante, são estendidas, também, para este cálculo.

Quanto aos valores de K_B , observamos que, geralmente, os erros atribuídos, usando a equação 22, são menores que os erros atribuídos pelo cálculo anterior.

Comparando os valores de K_B , para os dois métodos, observamos que, para alguns complexos, eles são muito semelhantes, como, por exemplo, para $Y = \text{MeO}$ e $i\text{-Pr}$. Para outros, no entanto, os valores apresentam concordância menor, como, por exemplo, para $Y = \text{F}$ e CN .

Observando mais atentamente os valores de K_B , vemos que eles podem ser divididos em dois grupos, conforme o caráter, doador ou aceptor de elétrons, do substituinte, na posição para do anel fenil.

Grupos doadores possuem os maiores valores de K_B , sendo que seu valor médio, para os quatro grupos estudados, é igual a $3,89 \pm 0,36 \text{M}^{-1}$ (valor baseado nos K_B obtidos com a equação 22).

Grupos aceptores possuem valores de K_B menores, sendo seu valor médio, para os seis grupos estudados, igual a $2,22 \pm 0,45 \text{M}^{-1}$ (valor baseado nos K_B obtidos com a equação 22).

A benzilcobaloxima não-substituída possui o menor valor de K_B , nos dois cálculos efetuados, 1,24 e 1,58.

Tabela 6.13- Valores de k_A e K_B , obtidos pelos dois métodos utilizados, para a segunda etapa da reação em estudo.

Y	$k_A, M^{-1} s^{-1} a$	$k_A, M^{-1} s^{-1} b$	$K_B, M^{-1} a$	$K_B, M^{-1} b$
MeO	$(15,75^{+0,28}) \times 10^{-2}$	$(15,82^{+0,11}) \times 10^{-2}$	$4,38^{+0,10}$	$4,42^{+0,04}$
Me	$(15,25^{+0,30}) \times 10^{-2}$	$(14,98^{+0,47}) \times 10^{-2}$	$3,52^{+0,13}$	$3,29^{+0,36}$
Et	$(16,04^{+0,10}) \times 10^{-2}$	$(15,05^{+0,34}) \times 10^{-2}$	$3,56^{+0,03}$	$3,22^{+0,23}$
i-Pr	$(16,03^{+0,22}) \times 10^{-2}$	$(16,00^{+0,48}) \times 10^{-2}$	$4,09^{+0,08}$	$4,05^{+0,36}$
H	$(8,86^{+0,06}) \times 10^{-2}$	$(9,01^{+0,02}) \times 10^{-2}$	$1,24^{+0,05}$	$1,58^{+0,03}$
F	$(4,17^{+0,04}) \times 10^{-2}$	$(3,82^{+0,01}) \times 10^{-2}$	$2,56^{+0,05}$	$1,77^{+0,01}$
Cl	$(3,96^{+0,04}) \times 10^{-2}$	$(3,99^{+0,04}) \times 10^{-2}$	$2,80^{+0,05}$	$2,94^{+0,13}$
Br	$(3,69^{+0,07}) \times 10^{-2}$	$(3,72^{+0,10}) \times 10^{-2}$	$2,46^{+0,09}$	$2,62^{+0,41}$
COOH	$(2,74^{+0,01}) \times 10^{-2}$	$(2,67^{+0,06}) \times 10^{-2}$	$2,22^{+0,01}$	$1,89^{+0,10}$
CN	$(1,18^{+0,01}) \times 10^{-2}$	$(1,31^{+0,05}) \times 10^{-2}$	$1,78^{+0,02}$	$2,59^{+0,38}$
NO ₂	$(7,50^{+0,07}) \times 10^{-3}$	$(7,72^{+0,01}) \times 10^{-3}$	$1,51^{+0,04}$	$1,97^{+0,01}$

a) Valores de k_A e K_B obtidos pela equação 22;

b)valores de k_A e K_B obtidos pela equação 21.

Sabemos que a protonação da cobaloxima independe da presença de mercúrio no meio reacional. Tal protonação simplesmente ocorre, na presença de ácido, sendo que, para todos os complexos estudados aqui, seu valor é maior do que 1,00, indicando concentração maior da espécie protonada em relação à espécie não-protonada.

Analizando alguns dados da literatura (7), no entanto, observa-se que o ligante axial superior, de alguma forma, afeta esse equilíbrio de protonação, como podemos ver na Tabela 6.14.

Tabela 6.14- Dados de K_B para a reação de $\text{RCo(DMG)}_2\text{H}_2\text{O}$ com Hg^{2+} em 25°C e $\mu=1,0\text{M}$. (7)

R	K_B, M^{-1}
CH_3	3,5
$\text{n-C}_3\text{H}_7$	4,7
$\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	0,8
$\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$	2,4
$\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$	1,9
$\text{p-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$	2,6

Como podemos verificar, diferentes tipos de ligantes axiais, como alquil, aril e benzil, fornecem diferentes valores de K_B , o mesmo ocorrendo para diferentes ligantes de um mesmo tipo, como, por exemplo, $\text{R} = \text{CH}_3$ e $\text{n-C}_3\text{H}_7$, onde ambos são alquilas.

Os valores da Tabela 6.14 foram calculados a partir de valores de $[\text{Hg}^{2+}]_T / k_{\text{obsd}}$ e $[\text{H}^+]$ (7), para a reação entre cobaloximas e íons Hg^{2+} , ou seja, a mesma reação apresentada neste trabalho, para uma série de benzilcobaloximas.

Na tentativa de explicar tais resultados, partimos do princípio de que a molécula, como um todo, está interagindo, isto é, o ligante equatorial interage, eletronicamente, com os ligantes axiais e vice-versa.

Quando um grupo doador de elétrons ocupa a posição axial superior, como ocorreu aqui, há aumento na densidade eletrônica sobre o carbono- α . Tal fato pode tornar menos efetiva a interação entre o grupo equatorial e o carbono- α , uma vez que os dois possuirão altas densidades negativas. Isto faz com que a carga negativa do grupo equatorial fique mais localizada nele próprio, principalmente em seus átomos mais eletronegativos, os oxigênios das oximas, tornando-os mais predispostos a serem protonados.

Com grupos aceptores de elétrons, ocorreria o comportamento inverso. De fato, observam-se valores de K_B menores para estes grupos, o que significa que, para eles, a diferença relativa entre as duas espécies de cobaloxima é menos acentuada.

O que não se consegue explicar, no entanto, é o fato de a benzilcobaloxima, com $Y = H$, possuir o menor valor de K_B , entre todos os compostos estudados.

Seria esperado que, como aconteceu com a constante k_A , seu valor se localizasse entre os dois grupos, acceptor e doador de elétrons.

Este fato, contudo, só vem nos mostrar que mais estudos se fazem necessários, de modo a esclarecer as correlações existentes entre os substituintes axiais e o valor de K_B . Deste modo, poderemos entender quais fatores estão atuando, uma vez que os efeitos eletrônicos parecem insuficientes para esclarecer a situação, de modo geral.

Por fim, podemos comparar os valores de k_A e K_B , obtidos no presente estudo, com dados da literatura (7) (ver Tabela 6.15 e 6.16).

Observamos que, embora os valores de k_A , calculados através de dois métodos para este estudo, mostrem boa concordância, o mesmo não acontece quando os comparamos com os dados da literatura.

Para alguns casos, como quando $Y = H, F$ e NO_2 , a concordância pode ser considerada boa. Para outros, entretanto, como quando $Y = Me$ e MeO , o desvio é um pouco maior.

Vale recordar, no entanto, que os dados da literatura foram calculados graficamente e considerando-se apenas uma etapa, para a reação. Já os dados apresentados neste trabalho consideram que a reação

Tabela 6.15- Comparação entre os valores atribuídos a k_A .

Y	$k_A, M^{-1} s^{-1} a$	$k_A, M^{-1} s^{-1} b$	$k_A, M^{-1} s^{-1} c$
MeO	$(15,75 \pm 0,28) \times 10^{-2}$	$(15,82 \pm 0,11) \times 10^{-2}$	$11,3 \times 10^{-2}$
Me	$(15,25 \pm 0,30) \times 10^{-2}$	$(14,98 \pm 0,47) \times 10^{-2}$	$9,0 \times 10^{-2}$
H	$(8,86 \pm 0,06) \times 10^{-2}$	$(9,01 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$
F	$(4,17 \pm 0,04) \times 10^{-2}$	$(3,82 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$
NO ₂	$(7,50 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(7,72 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$

a) Valores calculados pela equação 22;

b) valores calculados pela equação 21;

c) valores da literatura (7).

Tabela 6.16- Comparação entre os valores de K_B .

Y	$K_B, M^{-1} a$	$K_B, M^{-1} b$	$K_B, M^{-1} c$
MeO	$4,38 \pm 0,10$	$4,42 \pm 0,04$	2,6
Me	$3,52 \pm 0,13$	$3,29 \pm 0,36$	1,9
H	$1,24 \pm 0,05$	$1,58 \pm 0,03$	2,4
F	$2,56 \pm 0,05$	$1,77 \pm 0,01$	1,7
NO ₂	$1,51 \pm 0,04$	$1,97 \pm 0,01$	1,1

a) Valores calculados pela equação 22;

b) valores calculados pela equação 21;

c) valores da literatura (7).

possui duas etapas e tem seus parâmetros calculados por programas computacionais.

Levando tais fatos em consideração e, olhando novamente a Tabela 6.15, podemos dizer que os resultados encontrados concordam, razoavelmente, com os valores publicados (7).

Ao analisarmos os valores da Tabela 6.16, nos deparamos com números que, se não são iguais aos publicados na literatura, também não mostram grande diferença entre eles.

Vale, outra vez, recordar a maneira diversa como cada valor foi obtido; os relacionados a este estudo e os dados da literatura(7).

Observa-se, nos valores publicados, a mesma ausência de correlação facilmente visível, entre os valores de K_B e os substituintes, que se verificou para os valores de K_B do presente estudo.

Finalmente concluímos deste estudo e, em particular, da segunda etapa da reação entre as benzilcobaloximas para-substituídas e o íon HgClO_4^+ , que a mesma pode ser interpretada através da seguinte lei de velocidade

$$-d \ln[\text{Cob}]_T / dt = k_{2\text{obsd}} = (k_{\text{AH}} [\text{H}^+] + k_A K_{\text{AH}}) [\text{Hg}^{2+}]_T / ([\text{H}^+] + K_{\text{AH}}) \quad (\text{Eq.42})$$

A lei de velocidade, escrita dessa forma, assume que as duas espécies de cobaloxima, protonada e não-protonada, participam da reação.

No entanto, como já mostramos na Tabela 6.13, a participação da espécie protonada é tão pequena que pode ser desprezada e, ainda assim, obtermos valores de k_A e K_B semelhantes aos obtidos, quando se considera sua participação.

Isso significa que a lei de velocidade anterior é correta, mas, pode ser escrita de maneira simplificada, assumindo que $k_{\text{AH}} \ll k_A$.

A forma simplificada desta lei é escrita como

$$-d \ln[\text{Cob}]_T / dt = k_{2\text{obsd}} = k_A [\text{Hg}^{2+}]_T / (1 + K_B [\text{H}^+]) \quad (\text{Eq.43})$$

a mesma lei proposta na literatura (6,7), para esta reação.

Em outras palavras, os dados obtidos neste estudo confirmam tanto o tipo de mecanismo, S_E2 , como a lei de velocidade, propostos anteriormente, na literatura, para esta reação.

Discutidos, então, os resultados relacionados à segunda etapa, vamos à interpretação dos valores relativos à k_1 , a constante de velocidade de segunda ordem, para a primeira etapa desta reação.

Como dissemos anteriormente, todos os artigos apresentados até o presente momento, envolvendo o estudo desta reação, mencionam a existência de apenas uma etapa.

O único artigo, sugerindo a formação de um intermediário, se deve a Tauzher e colaboradores.(23)

Segundo Tauzher, que investigou as cinéticas de dealquilação e dearilação por íon Hg(II) , em água, de compostos do tipo (os quais correspondem aos complexos números 5 e 8 da Tabela 3.3, página 40), $[\text{RCo}((\text{DO})(\text{DOH})\text{pn})\text{H}_2\text{O}]^+$ e $\text{RCo}(\text{salen})\text{H}_2\text{O}$, ocorre a formação de um intermediário detectável.

Alega, ainda, que tal intermediário, ao qual atribuiu a forma $\text{RM} \cdot \text{Hg}^{2+}$ (R= alquil, M= complexo de Co sem R, ou seja, cobalto + ligante equatorial + um ligante axial) não leva à dealquilação, sugerindo que o átomo de mercúrio esteja muito longe do grupo R.

Propõe, finalmente, que o Hg^{2+} esteja associado a um átomo de oxigênio, não especificando qual, de onde migra para o grupo R, a fim de se completar a reação.

Em outras palavras, o único artigo, que poderíamos utilizar como referência para interpretar os dados do presente trabalho, deixa muitos aspectos encobertos a respeito de um suposto intermediário.

Devido a isto e a uma série de contradições entre este artigo e outros estudos, resolvemos deixá-lo de lado e expor nossa interpretação do sistema benzilcobaloxima para-substituídas - Hg(II) .

Os gráficos obtidos para a primeira etapa desta reação, a partir dos dados da Tabela 6.11, já foram apresentados no texto(páginas 148, 150, 152, 154, 156 e 158) e no Apêndice 4.

Passaremos, pois, à interpretação dos mesmos.

Para tornar a discussão mais didática, dividimos os gráficos em três grupos:

1º grupo - complexo onde $\text{Y} = \text{MeO}$;

2º grupo - complexos onde $\text{Y} = \text{Me}, \text{Et}, \text{i-Pr}, \text{F} \text{ e } \text{COOH}$;

3º grupo - complexos onde Y= H, Cl, Br, CN e NO₂.

O complexo com Y= MeO constitui a primeira das duas exceções observadas neste estudo.

Verificamos que o gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, para este complexo, fornece uma curva. Em outras palavras, após rápido aumento nas constantes de velocidade com o aumento na concentração de ácido, por volta de $[\text{H}^+] = 0,50\text{M}$, os valores das constantes começam a apresentar variação menor, fazendo com que a reta inicial dê origem a uma curva.

Uma continuação deste estudo, analisando as constantes obtidas em maiores concentrações de ácido, poderia nos mostrar se, de fato, ao final, obteríamos uma reta paralela ao eixo x, ou a curva, depois de passar por um máximo, começaria sua trajetória descendente.

A primeira tentativa de interpretar estes dados constituiu -se em aplicarmos os valores de k_1 e $[\text{H}^+]$ em um programa computacional, utilizando a equação 24 (capítulo 5, página 86), a fim de se calcularem os parâmetros k_A e k_{AH} . O valor de K_B entra na equação como uma constante, vindo dos cálculos relativos à segunda etapa desta reação.

Novamente, como ocorreu com a constante de velocidade de segunda ordem para a segunda etapa da reação, k_1 também é composta de outros parâmetros.

Com a finalidade de comparar e de se optar pelo melhor resultado, os valores de k_1 e $[\text{H}^+]$ foram colocados em um programa computacional, para calcular a melhor reta que passa por estes pontos (capítulo 5, página 93).

Portanto, temos a seguinte correlação entre esses valores e a equação da reta

$$\begin{array}{ccccccc} k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T & = & k_A & + & k_{AH} & [\text{H}^+] & \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots & \\ y & = & a & + & b & x & \end{array}$$

Os resultados obtidos para os dois cálculos encontram-se na Tabela 6.17.

Tabela 6.17- Valores de k_A e k_{AH} , para o complexo onde $Y = \text{MeO}$, calculados por dois métodos diferentes, para a primeira etapa da reação.

Y	$k_A, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ a}$	$k_{AH}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ a}$
MeO	$(12,76 \pm 0,54) \times 10^{-2}$	$(68,49 \pm 1,09) \times 10^{-2}$

Y	$k_A, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ b}$	$k_{AH}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ b}$
MeO	$(25,27 \pm 1,30) \times 10^{-2}$	$(47,87 \pm 8,20) \times 10^{-2}$

- a) Tratamento dos dados pela equação 24;
b) tratamento dos dados pela equação da reta.

Ao compararmos os valores obtidos, vemos que k_{AH} é maior que k_A , para os dois métodos.

Tal fato pode ser explicado da seguinte maneira: como já dissemos na discussão referente à segunda etapa da reação, a molécula, como um todo, está interagindo eletronicamente.

Um grupo doador de elétrons, como o MeO, ocupando a posição para do anel fenil, doa densidade eletrônica para o anel, o qual dispersará essa carga para o carbono- α , tornando-o mais susceptível a um ataque eletrofílico.

Entretanto, uma vez no carbono- α , essa densidade negativa pode passar, através do cobalto, para o ligante equatorial bis(dimetil - glioximato).

Com isso, verificamos que um grupo doador de elétrons, em posição axial, tem seu efeito eletrônico refletido até o ligante equatorial.

Tal interação, no entanto, será mais efetiva, quanto mais

planar for o ligante equatorial.

No caso da cobaloxima protonada, observamos que o ligante equatorial perde a sua planaridade e a interação, neste caso, será menos efetiva.

Por não poder dispersar a densidade negativa no plano equatorial, a mesma se localizará no ligante axial, preferencialmente no anel fenil.

Nossa proposta para a primeira etapa desta reação é, justamente, a interação entre o íon HgClO_4^+ e um centro de alta densidade negativa da cobaloxima.

A situação, anteriormente sugerida, com a localização de densidade negativa sobre o anel fenil, pode originar este centro.

Então, a cobaloxima protonada, com uma alta densidade negativa sobre o anel fenil, interage muito mais facilmente com o HgClO_4^+ do que a cobaloxima não-protonada, na qual a carga negativa está dispersa por toda a molécula.

Os dois cálculos efetuados nos possibilitaram não apenas obter os valores dos parâmetros, k_A e k_{AH} , mas também traçar, no gráfico, a curva e a reta associadas a tais valores.

Ao traçarmos a reta e a curva, pudemos ver, claramente, que tais pontos não podiam ser associados a uma reta, embora o valor de seu coeficiente de correlação seja 0,92.

Isso significa que não podemos nos apoiar somente em gráficos ou somente em cálculos computacionais, para decidirmos sobre determinada correlação entre dados. Temos que aliar os dois, para obtermos a melhor interpretação.

Caso não tivéssemos feito o gráfico, certamente confiaríamos em que tais dados eram representados por uma reta.

Vale acrescentar, ainda, que há um sistema "horizontal", devido ao ligante equatorial bis(dimetilglioimato), mas, acreditamos que, devido ao mais fácil acesso do HgClO_4^+ , ao anel fenil, bem como à sua maior densidade eletrônica, este seja o sítio preferido, em relação ao outro.

Além do mais, a diferença que se encontra entre os valores

de k_A e k_{AH} , reflete justamente esse fato.

Se a interação ocorresse no plano equatorial, veríamos justamente o contrário.

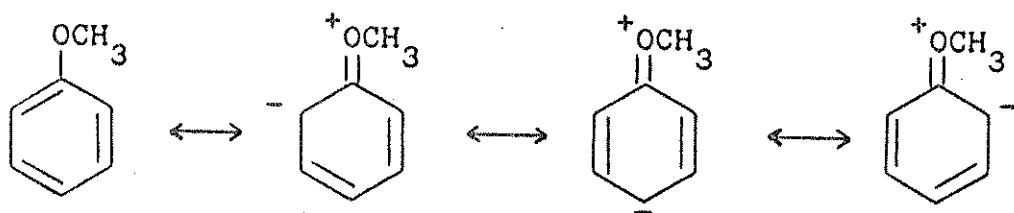
Com a protonação da cobaloxima e a consequente perda de planaridade do ligante equatorial, a carga, estando menos dispersa sobre este, faria com que a interação entre o sistema π -equatorial e o íon HgClO_4^+ ficasse mais fraca.

Em outras palavras, com o aumento da concentração de ácido no meio reacional, há aumento da concentração da espécie protonada, em relação à não-protonada, levando à diminuição da velocidade da primeira etapa da reação.

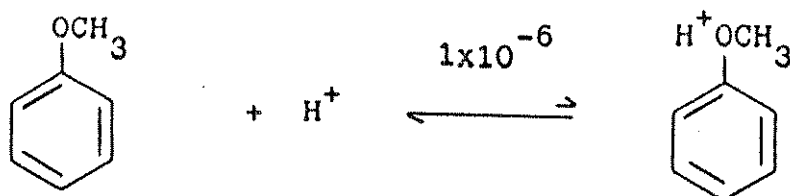
Como o que se observa é aumento da velocidade, à medida que se aumenta a $[\text{H}^+]$, sugere-se que a interação do HgClO_4^+ se dê no anel fenil.

Quando se tem um grupo doador de elétrons em posição para, como acontece aqui, a densidade eletrônica no anel fenil é ainda maior, tornando-o mais disponível para interagir com o íon HgClO_4^+ .

O efeito doador do grupo metoxi advém de sua propriedade de doar elétrons por ressonância, pois há dois pares de elétrons livres sobre o oxigênio, sendo que este grupo é aceceptor indutivo, devido à maior eletronegatividade do oxigênio, em relação ao carbono.



Sugerimos que o átomo de oxigênio do grupo metoxi possa ser protonado pelo ácido presente no meio reacional (24), ou seja, o ácido estaria participando de mais um processo, além da protonação da cobaloxima e da piridina e de evitar a hidrólise do Hg(II) .



A espécie com o grupo metoxi protonado aumentará sua concentração, à medida que aumentar a quantidade de ácido no meio reacional, fazendo com que, cada vez mais, o grupo metoxi perca seu caráter doador de elétrons.

Deste modo, a constante de velocidade obtida depende de dois equilíbrios, isto é, à medida que se aumenta $[H^+]$ aumenta a quantidade de cobaloxima protonada, o que deve aumentar, também, a velocidade da reação, uma vez que a espécie protonada, nesta etapa, é a espécie que tem maior participação.

Por outro lado, o aumento na $[H^+]$, também ocasionará aumento na concentração de grupos metoxi protonados, o que diminuirá seu caráter doador de elétrons para o anel fenil, tornando este menos suscetível a uma interação com o íon $HgClO_4^+$. Tal fato, portanto, tenderia a diminuir a velocidade desta etapa da reação.

Assim, explicaríamos o comportamento anômalo, apresentado por este complexo, quando comparado aos demais.

A lei de velocidade, que define o comportamento deste complexo, onde $Y = MeO$, para a primeira etapa desta reação, é escrita da seguinte maneira

$$-d \ln[Cob]_T / dt = k_{1obsd} = [k_{AH}[H^+] + (k_A/K_B)] [Hg^{2+}]_T / ([H^+] + (1/K_B))$$

(Eq.44)

A seguir, analisando os gráficos do segundo grupo, formado por complexos com $Y = Me, Et, i-Pr, F$ e $COOH$, observamos que todos eles apresentam comportamento linear.

A interpretação destes dados consistiu em aplicarmos os valores de k_1 e $[H^+]$ em um programa computacional, para calcular a melhor reta a passar por estes pontos, como se fez anteriormente, para o complexo onde $Y = MeO$.

Vale aqui a mesma correlação entre os valores k_1 e $[H^+]$ e a equação da reta, feita anteriormente.

Os resultados obtidos com este cálculo estão listados na Tabela 6.18.

Tabela 6.18- Valores de k_A e k_{AH} , para complexos onde Y= Me, Et, i-Pr, F e COOH, para a primeira etapa da reação.

Y	$k_A, M^{-1} s^{-1}$	$k_{AH}, M^{-1} s^{-1}$
Me	$(6,53^{+1,18}) \times 10^{-2}$	$(23,73^{+1,84}) \times 10^{-2}$
Et	$(9,47^{+0,45}) \times 10^{-2}$	$(17,77^{+1,28}) \times 10^{-2}$
i-Pr	$(10,27^{+1,04}) \times 10^{-2}$	$(18,64^{+2,71}) \times 10^{-2}$
F	$(1,21^{+2,02}) \times 10^{-2}$	$(29,96^{+3,09}) \times 10^{-2}$
COOH	$(2,74^{+0,02}) \times 10^{-2}$	$(-0,47^{+0,04}) \times 10^{-2}$ a

a) O sinal negativo, em k_{AH} , indica que a inclinação da reta é no sentido decrescente.

Os erros elevados, muitas vezes maiores do que 10%, encontrados aqui, se devem a certa dispersão nos valores de k_1 e são consequência da maneira como foram calculadas essas constantes.

Verifica-se que, para os três grupos alquila, os valores de k_{AH} são maiores do que os de k_A .

Cabe aqui a mesma explicação dada para o grupo MeO.

Os grupos alquil são doadores de elétrons e terão sua carga dispersa para o anel, daí indo para o carbono- α e o plano equatorial. A espécie protonada terá maior densidade eletrônica sobre o anel fenil, quando comparada à não-protonada, fazendo com que a primeira interaja mais rapidamente com o íon $HgClO_4^+$.

Propomos, então, que, para estes grupos, a primeira etapa da reação também seja a interação entre o íon $HgClO_4^+$ e o anel fenil, como acontece para o grupo MeO.

Neste caso, porém, como não há interação entre os substituintes alquilas e qualquer uma das outras espécies presentes em solução, observa-se relação linear entre as constantes de velocidade e a $[H^+]$ no meio reacional.

Para o complexo com Y= F, notamos que o valor de k_A apresenta erro maior do que a própria constante. Além disso, o valor de k_{AH}

é muito elevado, encaixando-se entre os valores encontrados para os grupos MeO e Me.

Como o flúor é um átomo bastante eletronegativo e se coloca como grupo aceptor de elétrons, esperaríamos que a dispersão de carga, do ligante axial até o ligante equatorial, não ocorresse, ou, ocorresse muito pouco, para este complexo e para os outros com grupo aceptor de elétrons, uma vez que tais grupos têm tendência em retirar elétrons do anel fenil e não em doar elétrons para ele.

Desse modo, a diferença entre as duas constantes, k_A e k_{AH} , deveria ser menor para grupos aceptores de elétrons, uma vez que, para eles, não haveria sentido em se falar de "dispersão de carga do ligante axial para o ligante equatorial".

O átomo de flúor, no entanto, parece estar se comportando como um grupo doador de elétrons, para os quais a diferença entre k_A e k_{AH} é maior.

Sabemos que átomos de halogênio, ligados a um anel fenil, mostram efeito indutivo e de ressonância bastante grandes, mas, em direção oposta, quase se cancelando mutuamente (25). Os halogênios são altamente eletronegativos e seu efeito é retirar elétrons do anel aromático. Por outro lado, os elétrons desemparelhados em um orbital p, paralelo aos orbitais p do anel benzênico, entram em ressonância com ele. Para os átomos de Cl e Br, entretanto, devido à alta eletronegatividade e ao pouco entrosamento dos orbitais, $2p(C)-3p(Cl)$ e $2p(C)-4p(Br)$, o efeito indutivo ganha do efeito de ressonância.

Para o átomo de flúor, no entanto, o efeito de ressonância deve ser maior do que para os átomos de Cl e Br, pois deve haver maior entrosamento entre os orbitais $2p(C)-2p(F)$.

Isso poderia explicar, em parte, o comportamento, aparentemente doador, do flúor.

Por outro lado, acreditamos existirem outros efeitos, os quais não sabemos explicar e que fazem o átomo de flúor apresentar esse comportamento.

Por fim, desejamos assinalar que, para o complexo com $Y=F$, também propomos o mesmo intermediário, proposto anteriormente para os grupos alquil e metoxi, ou seja, para esta etapa da reação, o $HgClO_4^+$

está interagindo com o sistema π do anel fenil.

Para o último complexo deste grupo, para o qual $Y=COOH$, temos a segunda exceção observada neste estudo.

Verifica-se que a relação entre k_1 e $[H^+]$ é linear, mas, em direção oposta à mostrada pelos demais complexos.

O fato pode ser explicado da seguinte maneira.

O grupo carboxila, ligado ao anel aromático, tendo caráter aceptor de elétrons, tanto por efeito indutivo como de ressonância, age no sentido de retirar dele densidade eletrônica.

Tal fato levaria a pequena diferença entre as duas constantes de velocidade, pois, novamente, não haveria sentido em se propor uma dispersão de cargas do ligante axial para o ligante equatorial.

No entanto, k_A é $\approx 5,8$ vezes maior que k_{AH} e, pelo gráfico, observamos que a velocidade diminui com o aumento na concentração de ácido.

Nossa primeira proposta é que, no meio reacional, ocorra o seguinte equilíbrio:



($R = -C_6H_4-CH_2Co(DMG)_2H_2O$)

ou seja, a carboxila possa ser desprotonada.

Embora esse equilíbrio deva estar deslocado para o lado esquerdo, pois ácidos orgânicos são fracos (pK_a do ácido benzóico é 4,2, (26)), sugerimos a ocorrência de interação entre o íon carboxilato, da cobaloxima e o íon $HgClO_4^+$, baseando-nos na grande afinidade entre o íon acetato, CH_3COO^- , e o íon Hg^{2+} . (16)

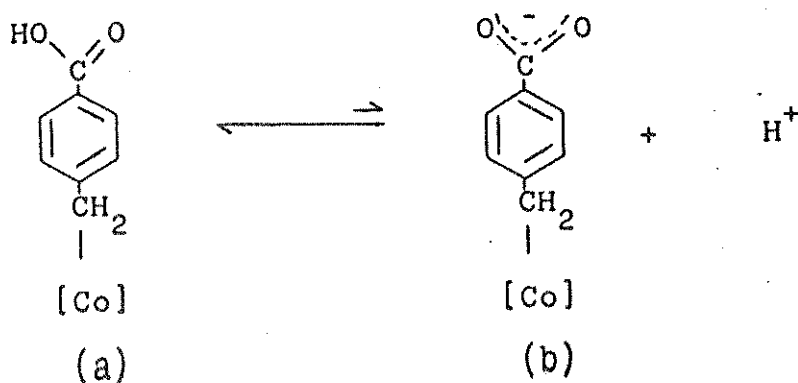
Desse modo, para este composto em particular, o íon $HgClO_4^+$ pode estar interagindo, preferencialmente, com o íon carboxilato.

À medida que se adiciona ácido no meio reacional, o equilíbrio mencionado se desloca mais ainda para a esquerda, diminuindo a probabilidade de ocorrer interação entre o íon carboxilato e o íon $HgClO_4^+$.

Isso explicaria os valores das constantes de velocidade diminuindo com o aumento da $[H^+]$.

Nossa segunda proposta se baseia, ainda, no equilíbrio mencionado anteriormente.

Temos, então, as duas espécies em solução:



onde $[\text{Co}] = \text{cobalto} + \text{ligante equatorial} + \text{H}_2\text{O}$.

A espécie (b), por conter o ligante desprotonado e suportar uma carga negativa, deve atrair menos a densidade eletrônica do anel aromático do que a espécie (a), que não possui carga.

Isso faz com que o anel aromático da espécie (b) esteja mais disponível para interagir com o íon HgClO_4^+ do que o anel da espécie (a).

Ao se adicionar ácido no meio reacional, o equilíbrio se deslocará para a esquerda. Como consequência, haverá aumento na concentração da espécie (a), levando à diminuição na velocidade da reação.

Do que foi explicado, observamos que as duas espécies de cobaloxima, protonada e não-protonada, não possuem nenhum efeito sobre a velocidade da reação, pois o principal efeito advém do grupo substituinte no ligante axial.

Este seria, então, outro caso, além do já citado, para $\text{Y}=\text{MeO}$, onde o ácido presente no meio reacional participa em outra reação ou equilíbrio, além dos conhecidos.

Para concluir a discussão dos complexos do segundo grupo, falta dizer que os mesmos têm seu comportamento, para a primeira etapa da reação, descritos pela seguinte lei de velocidade:

$$-d \ln[\text{Cob}]_T / dt = k_{1\text{obsd}} = (k_A + k_{\text{AH}}[\text{H}^+]) [\text{Hg}^{2+}]_T \quad (\text{Eq.45})$$

Analizando, agora, os gráficos referentes ao terceiro grupo, formado por complexos com Y= H, Cl, Br, CN e NO₂, observamos que seus valores de k₁ são bastante dispersos.

Como, no entanto, se verifica uma tendência geral crescente nos valores de k₁, com o aumento na concentração de ácido no meio reacional, optou-se por se associarem tais dados a uma reta.

Então, os valores de k₁ e [H⁺] foram colocados em um programa computacional, a fim de calcular a melhor reta a passar por esses pontos.

Desse modo, foi possível calcular para esses complexos, que não apresentaram comportamento tão bom como os anteriores, os parâmetros k_A e k_{AH}.

Vale aqui a mesma correlação entre esses valores de k₁ e [H⁺] e a equação da reta, mencionada anteriormente.

Os resultados obtidos encontram-se listados na Tabela 6.19.

Tabela 6.19- Valores de k_A e k_{AH}, para complexos onde Y=H, Cl, Br, CN e NO₂, para a primeira etapa da reação.

Y	k _A , M ⁻¹ s ⁻¹	k _{AH} , M ⁻¹ s ⁻¹
H	(5,16 ⁺¹ , 92)x10 ⁻²	(8,90 ⁺³ , 30)x10 ⁻²
Cl	(2,99 ⁺⁰ , 41)x10 ⁻²	(3,94 ⁺⁰ , 70)x10 ⁻²
Br	(3,62 ⁺⁰ , 55)x10 ⁻²	(1,87 ⁺⁰ , 95)x10 ⁻²
CN	(1,25 ⁺⁰ , 21)x10 ⁻²	(0,63 ⁺⁰ , 35)x10 ⁻²
NO ₂	(7,52 ⁺³ , 40)x10 ⁻³	(1,85 ⁺⁰ , 58)x10 ⁻²

Devido ao modo como k₁ foi calculada, bem como à dispersão verificada nos gráficos relativos a estes complexos, acreditamos não caber aqui uma análise criteriosa, explicando detalhadamente os valores encontrados, para cada caso.

Podemos, todavia, explicar as "tendências" apresentadas por tais complexos.

Observamos que, sem exceção, todos os parâmetros, k_A e k_{AH} , possuem erros superiores a 10%, o que reflete a dispersão mostrada nos gráficos entre os valores de k_1 e, também, devido ao erro para cada constante em particular.

Verificamos, ainda, que, considerados os erros atribuídos a k_A e k_{AH} , para determinado complexo, esses dois parâmetros possuem valores aproximadamente iguais.

Como temos aqui a benzilcobaloxima não-substituída e quatro outras com grupos aceptores de elétrons, segundo as explicações fornecidas, para os complexos anteriores, esperava-se que, para estes complexos, a diferença entre k_A e k_{AH} fosse pequena. Observou-se, então, que sucedeu o previsto.

Portanto, para finalizar esta discussão, vemos que o comportamento de tais complexos é definido pela seguinte lei de velocidade:

$$-d \ln[\text{Cob}]_T / dt = k_{\text{obsd}} = (k_A + k_{AH} [H^+]) [Hg^{2+}]_T \quad (\text{Eq.45})$$

Para facilitar a comparação entre os valores de k_A obtidos para os vários substituintes, todos foram listados na Tabela 6.20.

Tabela 6.20- Valores de k_A obtidos, para a primeira etapa da reação, para todos os complexos.

Y	$k_A, M^{-1} s^{-1}$
MeO	$(12,76^{+0,54}) \times 10^{-2}$
Me	$(6,53^{+1,18}) \times 10^{-2}$
Et	$(9,47^{+0,45}) \times 10^{-2}$
i-Pr	$(10,27^{+1,04}) \times 10^{-2}$
H	$(5,16^{+1,92}) \times 10^{-2}$
F	$(1,21^{+2,02}) \times 10^{-2}$
Cl	$(2,99^{+0,41}) \times 10^{-2}$
Br	$(3,62^{+0,55}) \times 10^{-2}$
COOH	$(2,74^{+0,02}) \times 10^{-2}$
CN	$(1,25^{+0,21}) \times 10^{-2}$
NO ₂	$(7,52^{+3,40}) \times 10^{-3}$

Analisando essa tabela, verificamos que os grupos doadores possuem valor de k_A maior que os grupos aceptores, sendo que o valor atribuído à benzilcobaloxima não-substituída se situa entre os dois grupos.

Para os grupos doadores, esperava-se que o metoxi possuísse o maior valor de k_A , por ele possuir, também, o maior valor da constante Hammett σ_x (22). Tal fato se confirmou.

Os valores de k_A para os grupos Et e i-Pr deveriam ser aproximadamente iguais, pois o valor da constante Hammett σ_x é o mesmo para esses dois grupos. Esta previsão também se confirmou.

Esperava-se, no entanto, que o valor apresentado pelo grupo Me fosse maior, localizando-se entre o valor do grupo MeO e dos grupos Et e i-Pr.

Tal fato não se confirmou. Entretanto, o grupo Me possui um valor muito próximo aos outros dois alquils e pode ser considerado razoável, tendo sempre em vista o modo como tais constantes foram cal-

culadas.

Para os grupos aceptores, a grande exceção é o flúor. Novamente, ele não apresenta um valor de k_A próximo ao do complexo onde $Y=H$.

Não se sabe que fatores estarão atuando, para dar a esse complexo um comportamento tão diferente do previsto.

Os valores atribuídos aos complexos, onde $Y= Cl$ e Br , podem ser considerados aproximadamente iguais, levando-se em consideração os respectivos erros. Como estes dois complexos possuem o mesmo valor da constante Hammett σ_x , esse resultado era esperado.

Para os três últimos complexos, os quais possuem $Y= COOH$, CN e NO_2 , os parâmetros k_A estão na sequência esperada, ou seja, estão em concordância com os valores das constantes Hammett σ_x .

Para concluir o estudo referente à variação na concentração de ácido no meio reacional, verificou-se a correlação existente entre as constantes de velocidade relativas à espécie não-protonada, k_A , e as constantes Hammett σ_x , para os vários substituintes na posição para, do anel fenil.

Esta verificação é explicada pela equação de Hammett, a qual correlaciona as velocidades de reação de uma série de compostos aromáticos, meta- e para-substituídos, com um substrato comum.(27)

Sua equação é:

$$\log(k/k^0) = \rho \sigma \quad (\text{Eq.46})$$

onde k e k^0 são as constantes de velocidade para um composto aromático X-substituído e não substituído, respectivamente.

O parâmetro σ é uma constante, obtida na literatura (22), que depende unicamente do substituinte, ou seja, independe da reação em estudo.

O valor de ρ , ao contrário, depende exclusivamente da reação estudada.

Graficam-se, então, valores de $\log k$ ou $\log(k/k^0)$ versus σ .

A inclinação da reta obtida é igual a ρ ($\Delta \log k / \Delta \sigma$) e terá valor positivo, se k aumentar, à medida que o valor de σ torna - se

mais positivo ou, então, valor negativo, se k diminuir, à medida que o valor de σ se torna mais positivo.

Os dados de k_A obtidos neste estudo originaram a seguinte Tabela.

Tabela 6.21- Correlação entre as constantes obtidas para as duas etapas da reação e os valores da constante Hammett σ_x .

Y	σ_x^a	$\log(k_{o1}/[Hg^{2+}]_T)^b$	$\log(k_{o2}/[Hg^{2+}]_T)^b$
MeO	-0,27	-0,894 $\pm$ 0,019	-0,801 $\pm$ 0,009
Me	-0,17	-1,185 $\pm$ 0,087	-0,818 $\pm$ 0,009
Et	-0,15	-1,024 $\pm$ 0,021	-0,796 $\pm$ 0,003
i-Pr	-0,15	-0,988 $\pm$ 0,047	-0,796 $\pm$ 0,006
H	0	-1,287 $\pm$ 0,202	-1,053 $\pm$ 0,003
F	0,06	-1,917 $\pm$ 0,426	-1,380 $\pm$ 0,004
Cl	0,23	-1,524 $\pm$ 0,064	-1,402 $\pm$ 0,005
Br	0,23	-1,441 $\pm$ 0,072	-1,433 $\pm$ 0,008
COOH	0,45	-1,562 $\pm$ 0,003	-1,562 $\pm$ 0,002
CN	0,66	-1,903 $\pm$ 0,080	-1,928 $\pm$ 0,004
NO ₂	0,78	-2,125 $\pm$ 0,262	-2,125 $\pm$ 0,004

a) Valor constante, obtido da literatura (22);

b) $k_o = k_A$, pois na $[H^+] = 0$ (k_o) só existe, no meio reacional, a cobaloxima não-protonada (k_A).

Os valores atribuídos a σ explicam-se da seguinte maneira:

σ_x , para $x=H$, é igual a zero, pois o átomo de hidrogênio nenhum efeito produz sobre o anel. Este valor, então, serve como ponto de referência para os demais.

σ_x possui valores negativos para grupos doadores (para $x=Me$, MeO , Et , $i-Pr$), pois esses grupos aumentam a densidade eletrônica do anel, tornando-o mais susceptível a um ataque eletrofílico. Quanto mais negativo for o valor de σ_x para determinado grupo, mais esse gru-

po está doando densidade eletrônica para o anel.

σ_x possui valores positivos para grupos aceptores (para $x=F$, Cl , Br , $COOH$, CN e NO_2), pois esses grupos diminuem a densidade eletrônica do anel, tornando-o menos susceptível a um ataque eletrofílico. Quanto mais positivo for o valor de σ_x para determinado grupo, mais esse grupo está retirando densidade eletrônica do anel.

Os gráficos obtidos com os dados da Tabela 6.21 são mostrados a seguir.

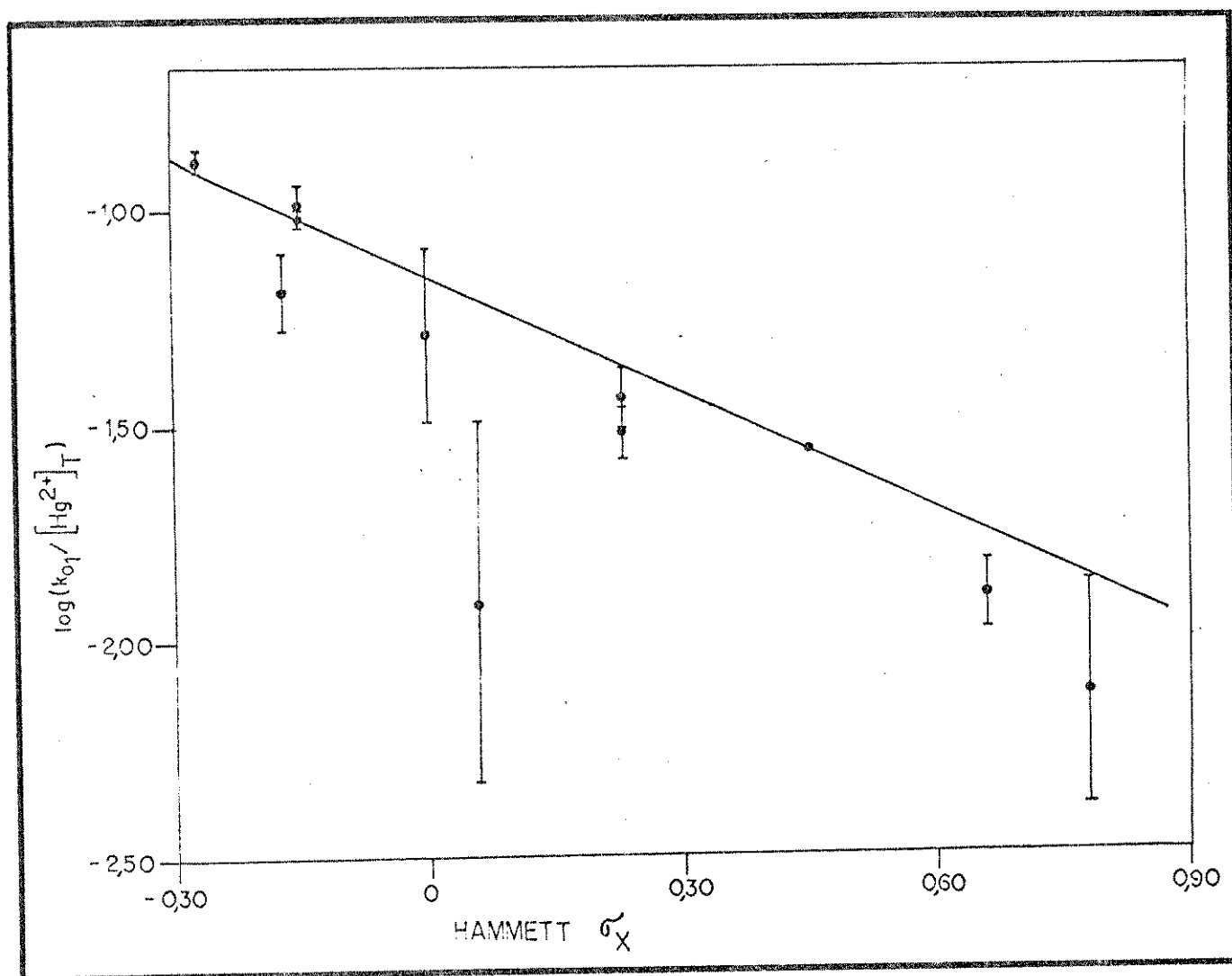


Figura 6.32- Gráfico de Hammett σ_x , para a primeira etapa da reação entre benzilcobaloximas para-substituídas e o íon $HgClO_4^+$, em meio aquoso, à 25,0°C, sendo que $[H^+] = 0$, $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T =$ constante para determinado complexo e $\mu = 1,06-1,11M$.

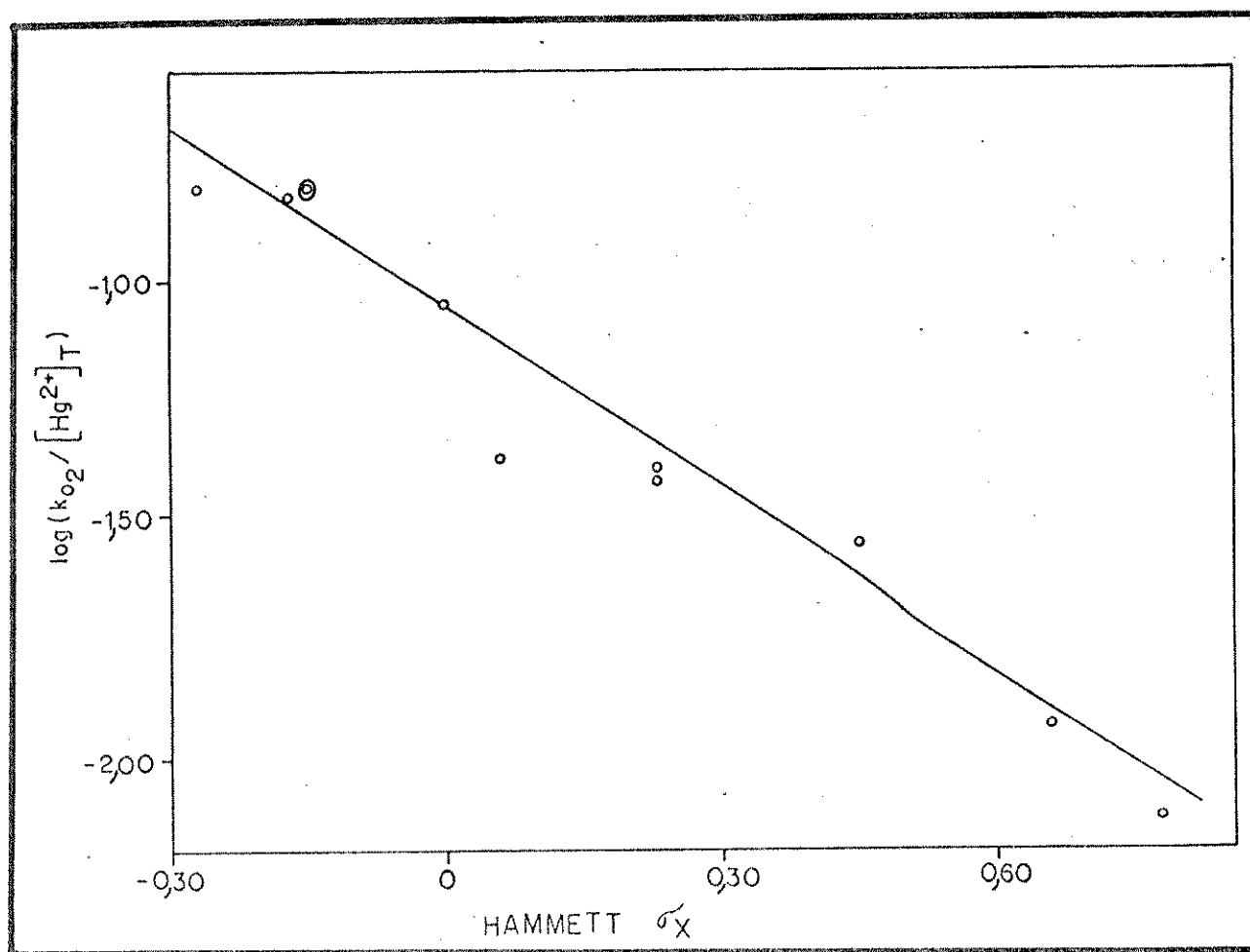


Figura 6.33- Gráfico de Hammett σ_x para a segunda etapa da reação entre benzilcobaloximas para-substituídas e o íon $HgClO_4^+$, em meio aquoso, à 25,0°C, sendo que $[H^+]=0$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T =$ constante para determinado complexo e $\mu = 1,06-1,11M$.

Os valores de $\log(k_{o1} / [Hg^{2+}]_T)$ e Hammett σ_x , bem como os valores de $\log(k_{o2} / [Hg^{2+}]_T)$ e Hammett σ_x , foram colocados separadamente, em um programa computacional, a fim de se calcular a melhor reta a passar pelos pontos relativos à primeira e à segunda etapas da reação.

Os valores obtidos neste cálculo estão na Tabela 6.22.

Tabela 6.22- Valores do parâmetro ρ para as duas etapas da reação em estudo.

etapa da reação	ρ	coeficiente de correlação
1ª	$-0,910 \pm 0,031$	-0,99
2ª	$-1,279 \pm 0,097$	-0,98

Os sinais negativos em ρ e nos coeficientes de correlação indicam, simplesmente, que a inclinação da reta obtida é no sentido de de crescente.

Em outras palavras, observa-se aumento na velocidade da reação, quando substituintes doadores de elétrons ocupam a posição para, do anel fenil. Este fato é típico de um ataque eletrofílico.

Portanto, segundo os valores da Tabela 6.22, podemos dizer que as duas etapas da reação podem ser definidas como um ataque eletrofílico do íon HgClO_4^+ sobre um centro de alta densidade eletrônica das benzilcobaloximas em estudo.

Como ρ mede a sensibilidade da reação em relação ao substituinte na posição para, do anel fenil, podemos dizer, ainda, que a segunda etapa é mais sensível ao substituinte do que a primeira, pois seu valor de ρ é maior.

O valor de ρ , encontrado para a segunda etapa, concorda, razoavelmente, com o valor de ρ , encontrado na literatura (7), para o estudo dessa mesma reação. O valor publicado é -1,18.

Uma reação, que não mostra nenhuma alteração em sua velocidade, insensível a uma variação no substituinte do anel aromático, apresentará, então, para este gráfico, uma reta paralela ao eixo x.

Para concluir o estudo relativo à variação na concentração de ácido no meio reacional e, em particular, seu efeito sobre a primeira etapa da reação, temos que a mesma é definida por duas leis de velocidade: uma para o complexo onde $\text{Y}=\text{MeO}$ e outra para os demais

complexos.

Para o complexo onde $Y=COOH$, admitiu-se que a primeira etapa pode ser devida à interação do íon $HgClO_4^+$ com o íon carboxilato ou com o sistema π , do anel fenil, sendo que, para os demais complexos, a interação se faz entre o íon $HgClO_4^+$ e o sistema π do anel fenil.

Esta interação sofre influência tanto do ligante equatorial, cobaloxima protonada e não-protonada, como do substituinte na posição para, do anel fenil.

Tendo, então, provas evidentes da existência de duas etapas para essa reação, bem como um estudo de como ambas se correlacionam com a variação na concentração de ácido no meio reacional, passamos à fase seguinte, que se traduz na busca da espécie intermediária, ou seja, o composto que é produto da primeira etapa e reagente da segunda.

Temos, inclusive, como já foi descrito, uma hipótese de sua "estrutura", a qual será procurada por meios espectrofotométricos.

6.7 - Em busca da espécie intermediária

Esta parte do trabalho se caracterizou pela busca, por meio espectrofotométrico, da espécie intermediária, para a qual já possuímos, inclusive, uma "estrutura" proposta.

Admitindo a seguinte equação como correta:



reagente intermediário produto

denominaremos a espécie intermediária de B.

O primeiro passo consistiu em se verificar em qual das concentrações de ácido estudadas há "acúmulo" de B, de modo a permitir ou facilitar sua identificação.

Os gráficos mostrados a seguir se elaboraram a partir de valores obtidos de um programa computacional (capítulo 5, páginas 97 e 98), para o qual são fornecidas as constantes observadas (k_{1obsd} e k_{2obsd}), em minuto, e os tempos. O programa, pois, calcula e lista a

porcentagem das espécies A, B e C, para cada valor de tempo t.

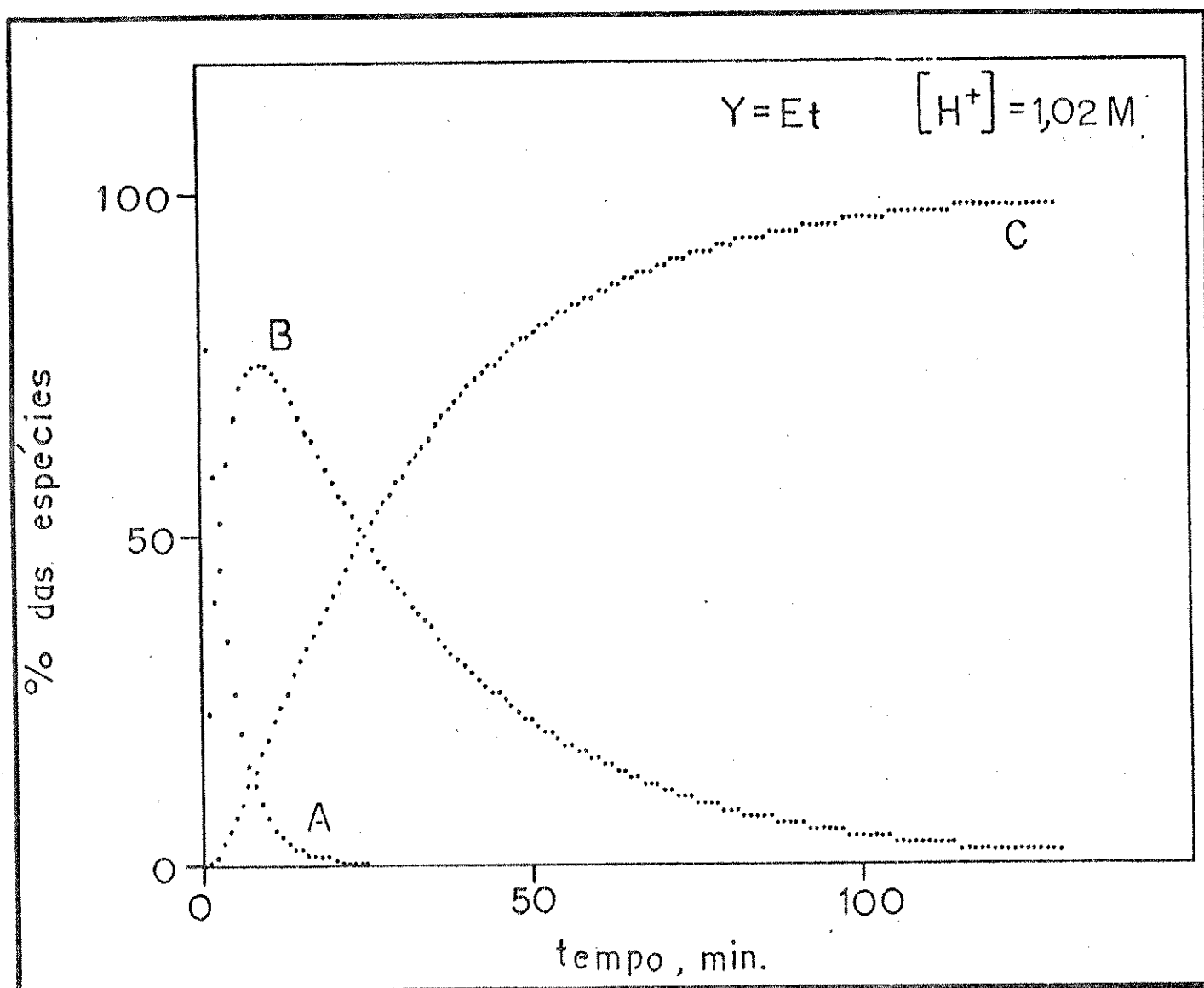


Figura 6.34- Gráfico da % das espécies versus tempo, em minuto, para o complexo onde $Y=Et$, sendo: $[H^+] = 1,02 M$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $\mu = 1,06-1,11 M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 470 nm$.

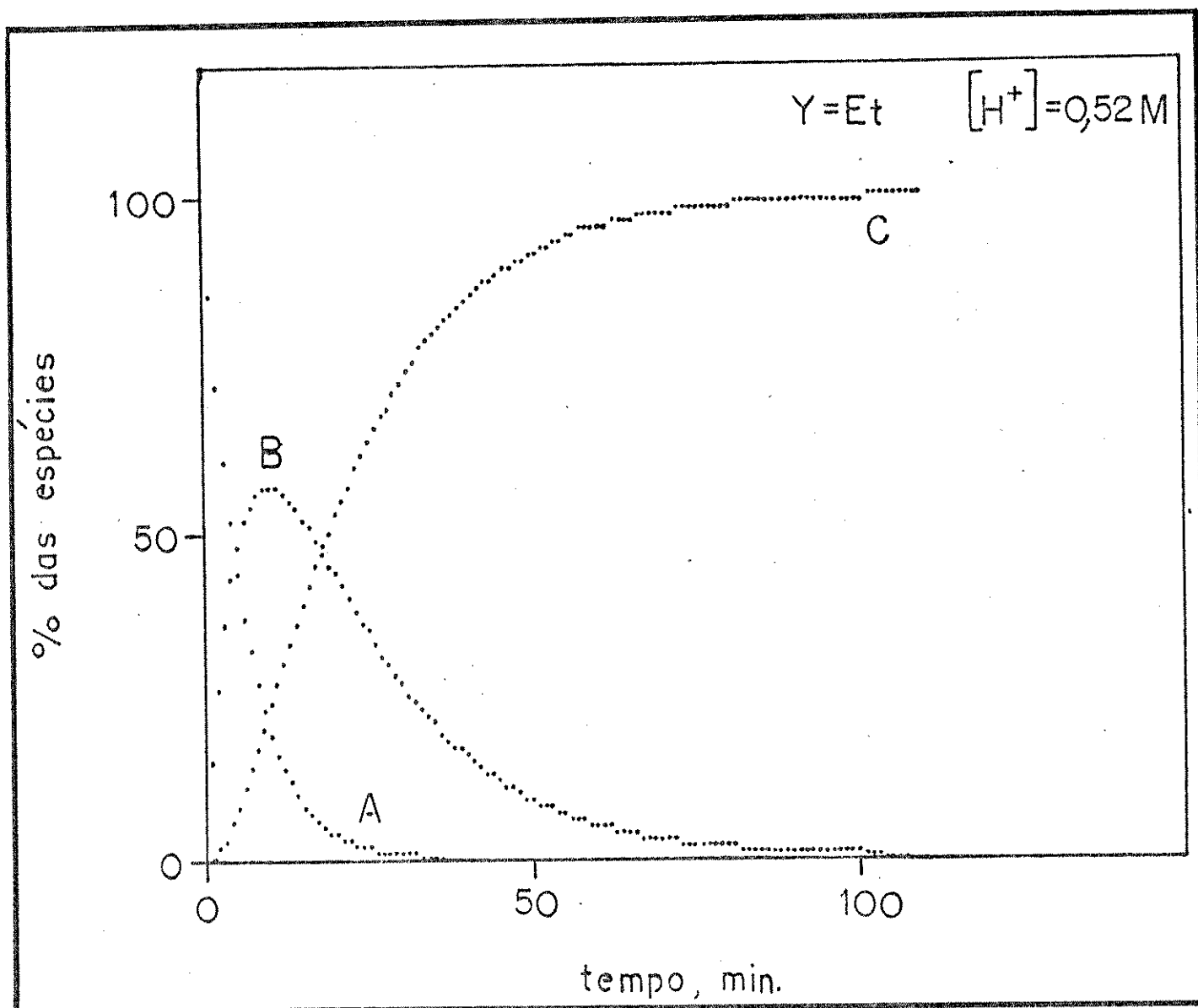


Figura 6.35- Gráfico da % das espécies versus tempo, em minuto, para o complexo onde $Y=Et$, sendo: $[H^+] = 0,52M$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $\mu = 1,06-1,11M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 470nm$.

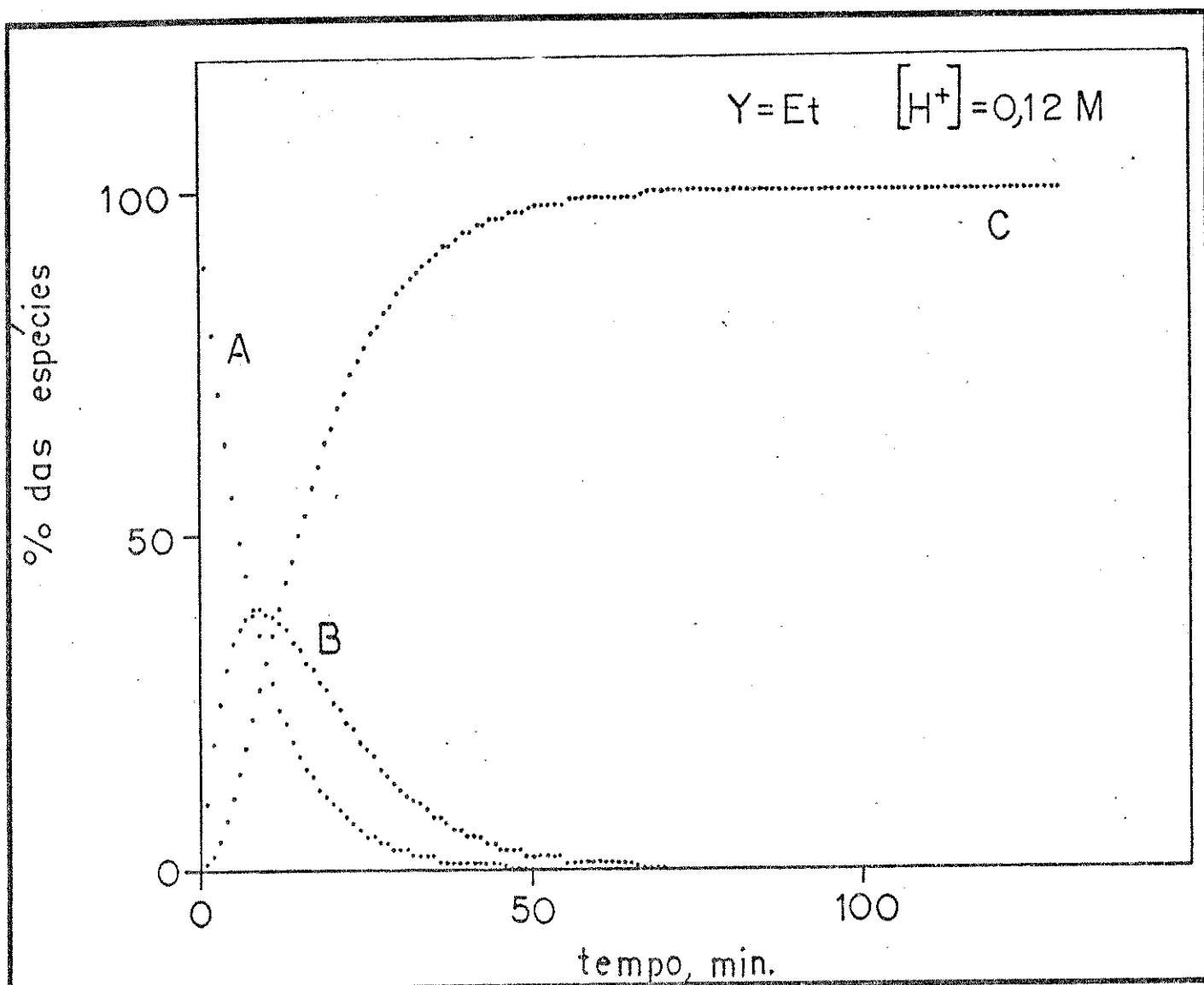


Figura 6.36- Gráfico da % das espécies versus tempo, em minuto, para o complexo onde $Y=Et$, sendo: $[H^+] = 0,12\text{M}$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2}\text{M}$; $\mu=1,06-1,11\text{M}$; $temp.=25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

Segundo os gráficos, observa-se que há acúmulo na concentração de B, à medida que aumenta a concentração de ácido no meio reacional.

Isso significa que a concentração de ácido adequada, entre as estudadas para se fazer tal verificação, corresponde a $[H^+] \approx 1,00M$.

Este mesmo dado poderia ser obtido através da Tabela 6.11, onde são apresentadas as constantes de velocidade, para a primeira e segunda etapas da reação, correspondentes a cada concentração de ácido estudada.

Quando a $[H^+]$ é $\approx 0,10M$, as constantes, k_1 e k_2 , possuem seus valores próximos um do outro. Com o aumento na $[H^+]$, os valores começam a se afastar, sendo que k_1 vai na direção de velocidades maiores e k_2 , na direção de velocidades menores.

A única exceção é o complexo onde $Y=COOH$, no qual as duas constantes mostram a mesma tendência.

Logo, a $[H^+] \approx 1,00M$ corresponde a uma situação em que a espécie B será formada mais rapidamente (maior valor de k_1) e mais lentamente consumida (menor valor de k_2).

Com este dado em mãos, utilizaram-se três complexos, com $Y= MeO, F$ e CN , na tentativa de se obter alguma informação sobre o intermediário.

Mostramos, a seguir, os espectros da "reação em andamento", desses três complexos, bem como as condições em que foram registrados:

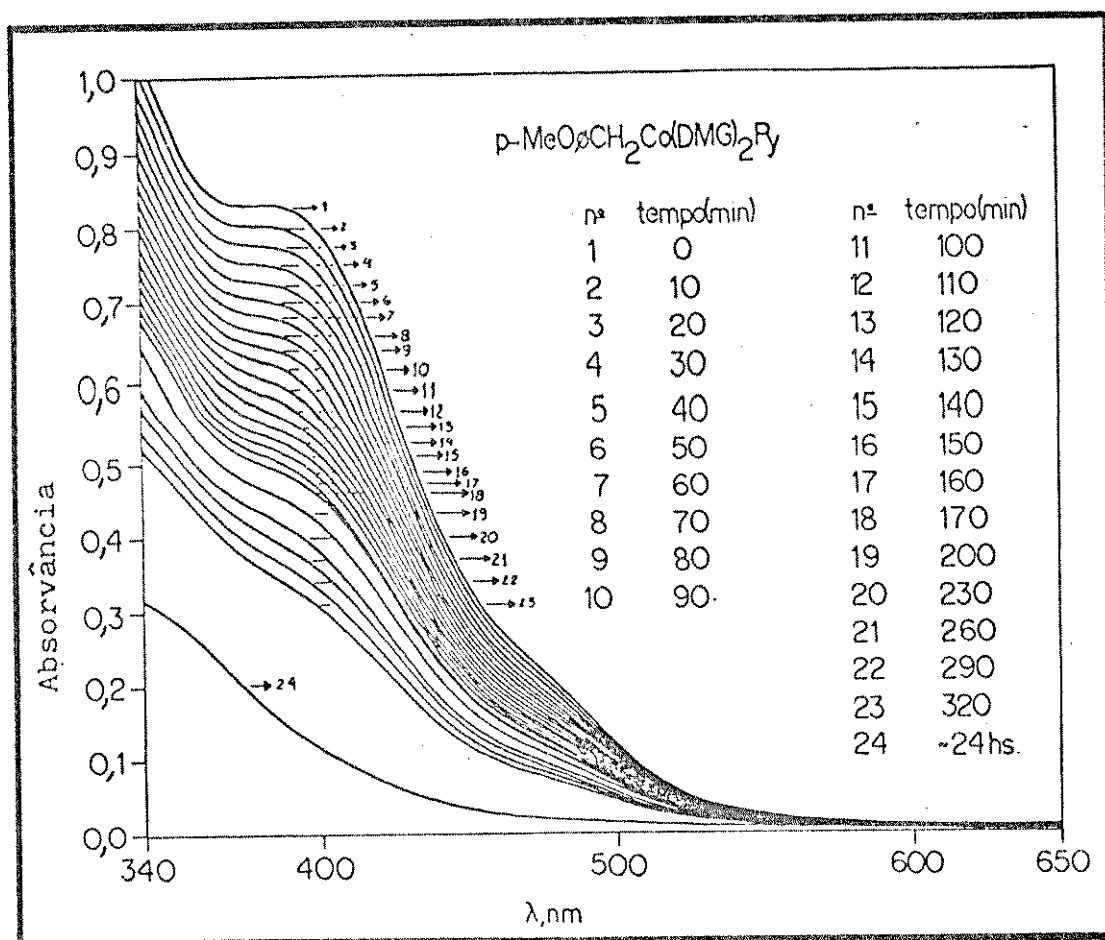


Figura 6.37- Espectros eletrônicos da "reação em andamento", correspondentes ao complexo onde $Y = \text{MeO}$, sendo $[\text{Cob}]_T = 5,01 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,48 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ M}$; $\mu = 1,1 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$.

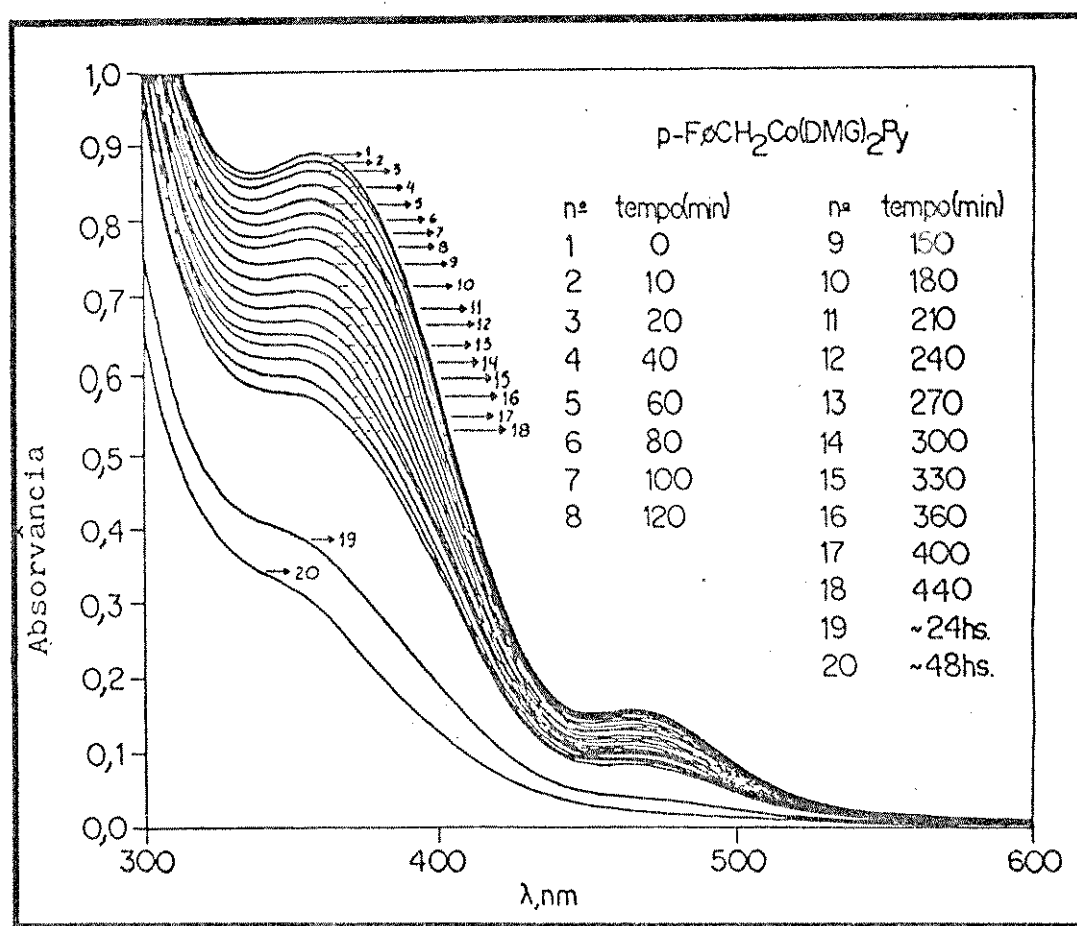


Figura 6.38- Espectros eletrônicos da "reação em andamento", correspondentes ao complexo onde $Y=F$, sendo $[\text{Cob}]_T = 3,73 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,24 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ M}$; $\mu = 1,16 \text{ M}$; $\text{temp} = 25,0^\circ \text{C}$.

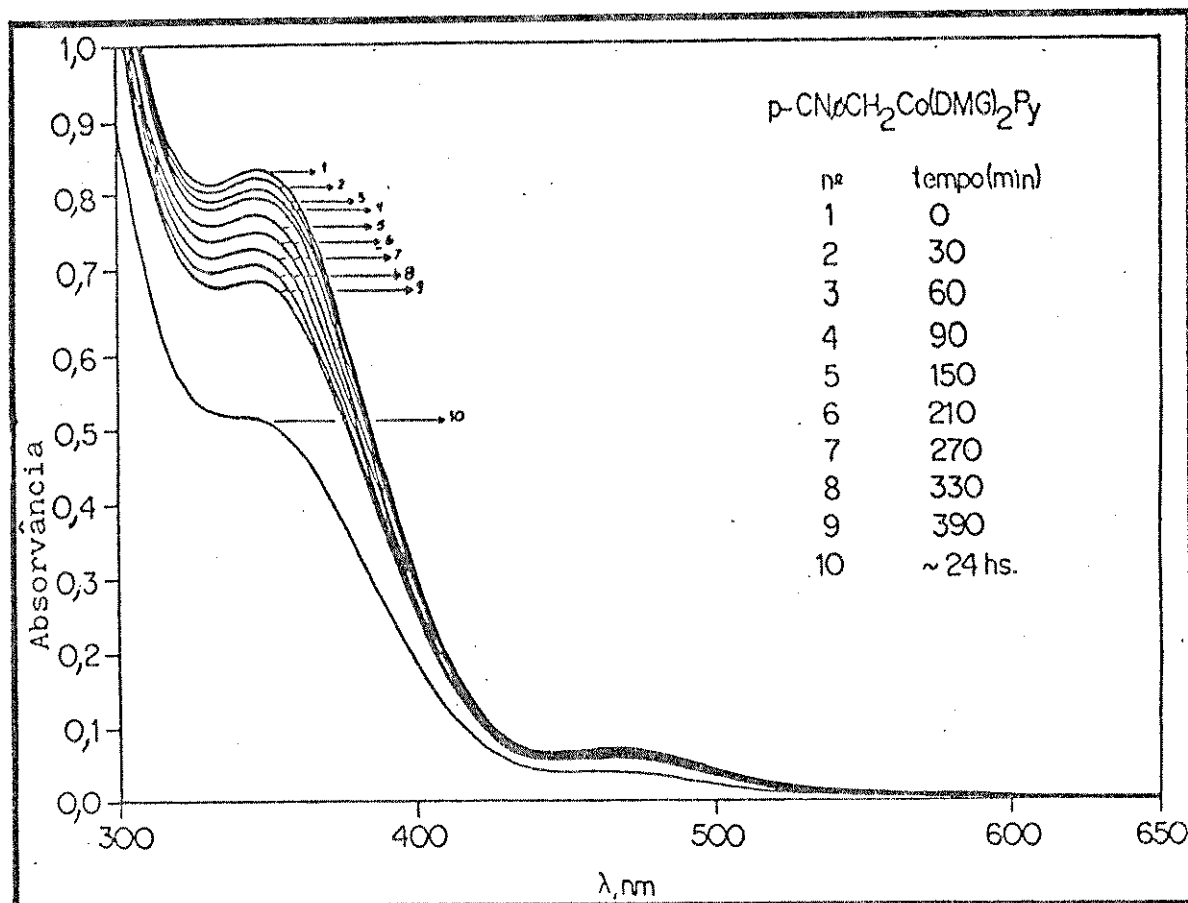


Figura 6.39- Espectros eletrônicos da "reação em andamento", correspondentes ao complexo onde Y=CN, sendo $[\text{Cob}]_T = 3,63 \times 10^{-4} \text{ M}$;
 $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,24 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ M}$; $\mu = 1,16 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$.

Para o complexo com $Y = \text{MeO}$, a relação $[\text{Hg}^{2+}]_T / [\text{Cob}]_T$ é = 3, isto é, $3[\text{Hg}^{2+}]_T : 1[\text{Cob}]_T$.

Para os complexos com $Y = \text{F}$ e CN , esta relação é = 6, ou seja, $6[\text{Hg}^{2+}]_T : 1[\text{Cob}]_T$.

Desse modo, com relação 3:1, para o complexo com grupo doador de elétrons, para o qual a velocidade é maior e 6:1, para os complexos com grupos aceptores, para os quais a velocidade é menor, procurou-se obter alguma evidência do intermediário. Diminuindo o excesso de Hg^{2+} em relação à cobaloxima, há diminuição na velocidade das duas reações.

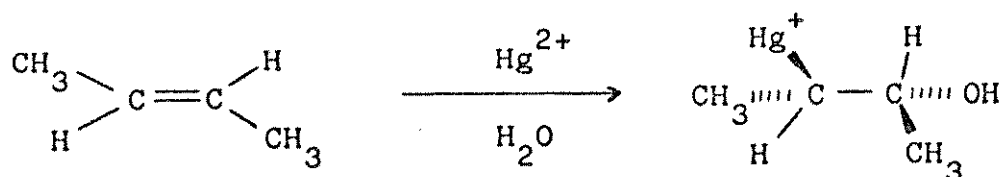
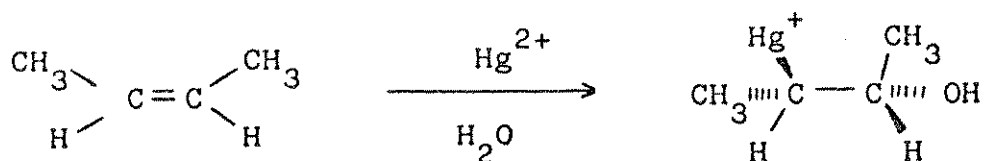
Com isso, esperávamos observar a formação e o desaparecimento de uma banda, que pudéssemos associar a uma espécie que estaria sendo formada e, depois, consumida na reação.

O que se observou, no entanto, foi o consumo do reagente, para os três complexos.

Embora não tenha sido possível uma evidência direta a respeito do intermediário da reação em estudo, podemos concluir que ele existe, pois há duas constantes de velocidade associadas a esta reação; apenas não conseguimos "captá-lo".

Apesar disso, algumas considerações podem ser feitas, para esclarecer o motivo da estrutura proposta para este intermediário.

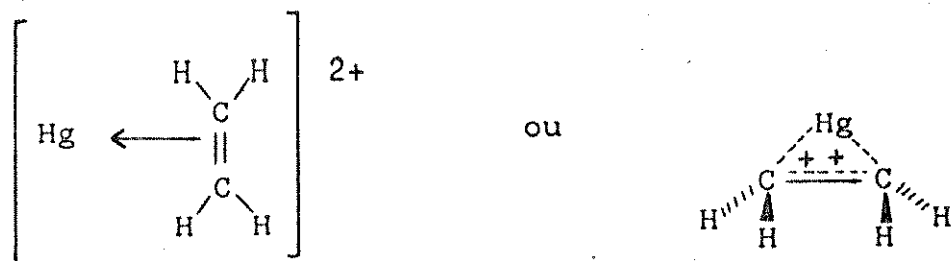
Halpern e Tinker (28) mediram as cinéticas de hidroximercuração de vinte olefinas em ácido perclórico aquoso. A lei de velocidade, em cada caso, é de primeira ordem em Hg^{2+} e de primeira ordem em olefina. Muitos casos de adição trans foram confirmados, incluindo as reações de cis- e trans-2-butenos, mostradas a seguir:



A velocidade é insensível a oxigênio ou peróxido de hidrogênio e é independente da $[H^+]$, numa faixa de pH 1-3.

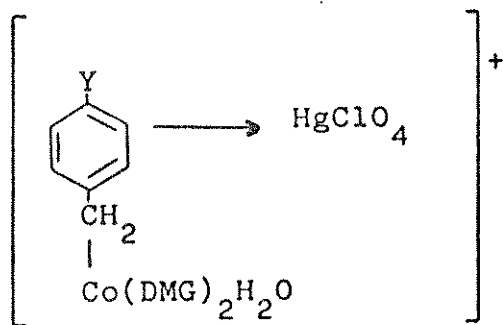
Os autores concluíram que a interpretação mais simples do comportamento cinético, encontrado neste estudo, pode ser feito em termos de um mecanismo envolvendo reação bimolecular, onde a etapa determinante da velocidade se dá entre o íon Hg^{2+} e a olefina. A possibilidade do mecanismo envolver um íon mercurínium, ou seja, um complexo entre Hg^{2+} e o sistema π da olefina, não foi excluído, embora nenhuma evidência tenha sido encontrada para o mesmo.

O íon mercurínium pode ser representado das seguintes maneiras (28,29):

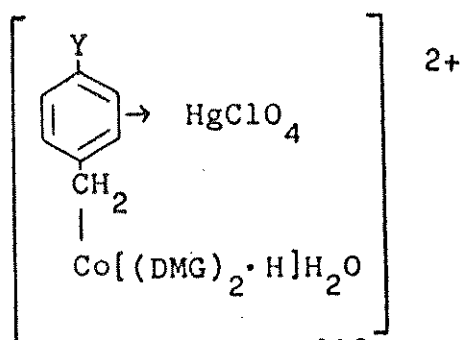


O modo como se forma a ligação entre o Hg^{2+} e a olefina está discutido na literatura.(29)

Acreditamos que algo semelhante ao íon mercurínium também possa se formar entre o íon $HgClO_4^+$ e o sistema π do anel fenil das cobaloximas em estudo, ou seja, propomos a existência da seguinte espécie



para a cobaloxima não-protonada, e



para a cobaloxima protonada.

Segundo a literatura (29), Olah e Clifford observaram o íon norbornenomercurínium a -70°C , bem como o íon etilenomercurínium, entre outros.

É conhecido da literatura (29) que os íons mercurínium são espécies estáveis na ausência de nucleófilos e que possuem tempo de vida curto na presença de água, álcoois, ou mesmo ânions fracamente básicos. Tanto a Ag(I) como o Hg(II) são íons d^{10} e ligam-se a olefinas da mesma maneira, sendo que o primeiro forma complexos estáveis e isoláveis e o segundo, não.

Apoiando-nos nos fatos descritos anteriormente, chegamos à conclusão de que, na reação em estudo, pode haver se formado um complexo π entre o anel fenil e o íon HgClO_4^+ , semelhante ao íon mercurínium.

Todavia, tais complexos devem ser instáveis e não isoláveis e o método espectrofotométrico, utilizado na tentativa de evidenciá-lo, não foi, de forma alguma, adequado.

A reação efetuada em temperaturas muito baixas e um espectro de RMN protônica, obtido nas mesmas condições, poderiam nos dizer alguma coisa sobre a formação de tal complexo.

Embora seja proposta a formação de complexo semelhante ao íon mercurínium, a reação, no caso do presente estudo, não deve se completar, como aconteceu com as olefinas estudadas por Halpern e Tinker (28).

Isto se baseia no fato de que os produtos encontrados para essa reação, segundo a literatura (7), são $[\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{ClO}_4$ e RHgCl , para $\text{R} = \text{CH}_3$, C_6H_5 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$.

Em outras palavras, não se encontrou nenhum produto onde houvesse um átomo de Hg(II) ligado ao anel fenil das arilcobaloximas ou benzilcobaloximas estudadas.

Admite-se, então, segundo os dados obtidos, que haja interação entre o íon HgClO_4^+ e o sistema π do anel fenil da cobaloxima, sendo que este mesmo íon, ou outro íon HgClO_4^+ , atacará o carbono- α , dando origem aos produtos da reação.

Por fim, basta acrescentar que as duas bandas encontradas

nos espectros dos três complexos aqui focalizados, devem estar associadas à ligação Co-C, uma vez que se observa o desaparecimento de ambas, com o decorrer da reação.

Segundo Yamano (3), a banda na região de 315-370nm, banda- α , para complexos de $[\text{Co}(\text{DMG})_2\text{B}_2]^+$ (onde B= derivados de piridina), é atribuída à transição de transferência de carga dos derivados de piridina axiais para o íon cobalto.

Baseando-nos na hipótese de Yamano, havíamos proposto que a mesma banda, encontrada em nossos espectros, poderia ser associada à ligação $\text{H}_2\text{O}-\text{Co}$.

Entretanto, observando os espectros desses três complexos, vemos que tal suposição é incorreta e que essa banda deve estar associada à ligação Co-C, a não ser que a banda seja mesmo devida à ligação $\text{H}_2\text{O}-\text{Co}$ e, no caso da formação dos produtos, com o decorrer da reação, quando temos a espécie $[\text{Co}(\text{DMG})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ no meio reacional, essa banda se desloque para a esquerda.

Sem evidência direta do intermediário, partimos para a última etapa de nosso estudo: a variação da força iônica no meio reacional. Dessa forma, esperamos obter informações sobre as cargas dos reagentes envolvidos na reação, bem como verificar o comportamento da reação frente a uma variação desse tipo.

6.8 - Variação da força iônica

Este estudo foi feito apenas para uma cobaloxima, onde $Y=F$, em concentração aproximadamente constante ($4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$). A temperatura manteve-se constante em $25,0^\circ\text{C}$, a concentração de ácido perclórico em $0,10\text{M}$ e a concentração de $\text{Hg}(\text{II})$ em $1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$.

Observa-se que este estudo também se realizou em condições de pseudo-primeira ordem, uma vez que a relação $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{T}} / [\text{Cob}]_{\text{T}}$ é ≈ 33 .

Alguns dados referentes a este trabalho já foram apresentados, porém, nunca em sua totalidade (12,30).

A força iônica foi estudada numa faixa de $0,12-3,03$ molal, aproximadamente, usando-se percloratos de lítio, sódio, bário, cálcio e magnésio, como eletrólitos.

USOU-SE A FORÇA IÔNICA EM MEIO AQUEL...
tura (31), a variável que determina o efeito de íons sobre o equilíbrio é a força iônica, a qual é definida por

$$\mu = 1/2 \sum m_i Z_i^2$$

onde m_i é a molalidade (em moles de soluto por 1000 gramas de solvente) e Z_i , a carga de todas as espécies iônicas presentes no sistema.

No presente caso, efetuou-se a transposição de molar para molal multiplicando-se os valores em molar por um fator igual a 1,00296.

A constante de velocidade para uma reação é obtida em força iônica constante ou, alternativamente, extrapolando-se os dados obtidos em diferentes forças iônicas, para força iônica igual a zero.

Este procedimento é necessário pelo fato de os íons, derivados tanto dos reagentes como dos eletrólitos adicionados, frequentemente afetarem a velocidade da reação. (27)

Neste ponto, algumas considerações teóricas se tornam necessárias.

A teoria do estado de transição permite determinar o efeito dos sais inertes sobre as velocidades de reação. (32)

A idéia básica dessa teoria é que todas as reações químicas ocorrem através de um estado de transição, em equilíbrio termodinâmico com os reagentes, mesmo quando a reação total for irreversível. Isso pode ser simbolizado por



onde # se refere ao estado de transição.

Admite-se a velocidade da reação como proporcional à concentração das moléculas ativadas, sendo essa concentração regida pelas leis do equilíbrio químico. Como $K^\#$ é a constante de equilíbrio relativa à formação do estado de transição, podemos escrever:

$$K^\# = [C^\#]/[A][B] \quad \text{ou} \quad [C^\#] = K^\# [A][B] \quad (\text{Eq.47})$$

A velocidade da reação é proporcional à concentração do estado de transição, $[C^\#]$, ou

$$dx/dt = m [C^\#] \quad (\text{Eq.48})$$

onde m é uma constante de proporcionalidade.(32)

Pela definição da constante de velocidade de uma reação de segunda ordem, k ,

$$dx/dt = k [A][B] \quad (\text{Eq.49})$$

Relacionando-se as equações 48 e 49

$$k = m [C^\#] / [A][B] = m K^\# \quad (\text{Eq.50})$$

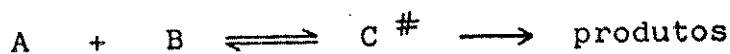
A equação 50 mostra que a constante de velocidade de uma reação é proporcional a uma constante de equilíbrio termodinâmica. Esta é expressa em função de concentrações e coeficientes de atividade diretamente afetados pela força iônica da solução, de modo que a adição de sais altera a posição de equilíbrio e, conseqüentemente, a concentração do estado de transição. Em solução diluída, a lei de Debye-Hückel permite calcular os coeficientes de atividade, tornando possível prever quantitativamente o efeito dos sais inertes sobre a velocidade de reação.

É necessário estabelecer distinção entre os efeitos primários e os secundários dos sais.

Quando a reação ocorre diretamente entre dois íons, o efeito dos sais inertes sobre a velocidade de reação denomina-se *efeito primário do sal*.

Em adição ao efeito primário do sal, Brönsted também distinguiu um *efeito secundário do sal*, onde A (ou B) é um íon derivado de um eletrólito fraco e sua concentração é, por isso, alterada por mudanças na força iônica da solução.(33)

Consideremos o efeito primário dos sais e voltemos à reação proposta há pouco,



onde A e B são os reagentes e C[#] representa o estado de transição. Portanto,

$$K^\# = a_{C^\#} / a_A a_B = [C^\#] f_{C^\#} / [A] [B] f_A f_B \quad (\text{Eq.51})$$

onde os colchetes simbolizam concentrações, os termos em f representam coeficientes de atividade e os termos em a são atividades.

Combinando as expressões 50 e 51, obtemos:

$$k = m K^\# f_A f_B / f_{C^\#} \quad (\text{Eq.52})$$

Para soluções diluídas, $k = k_0$, onde k_0 é a constante de velocidade em força iônica igual a zero. Nessas condições, os coeficientes de atividade serão unitários e

$$k_0 = m K^\# \quad (\text{Eq.53})$$

Combinando-se as equações 52 e 53, chegamos a

$$k = k_0 f_A f_B / f_{C^\#} \quad (\text{Eq.54})$$

Esse resultado costuma ser denominado *equação de Brönsted-Bjerrum*.

Tomando-se os logarítmos decimais da equação 54, obtemos:

$$\log k = \log k_0 + \log f_A + \log f_B - \log f_{C^\#} \quad (\text{Eq.55})$$

De acordo com a lei-limite de Debye-Hückel,

$$\log f_i = - A Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad (\text{Eq.56})$$

em que f_1 é o coeficiente de atividade de um íon em solução diluída de força iônica μ , Z_1 é a carga do íon e A é uma constante que, a 25°C e para soluções aquosas, vale 0,509. Para um eletrólito, contendo somente íons univalentes, a força iônica é igual à concentração.

Utilizando as equações 55 e 56,

$$\log k = \log k_o - A \sqrt{\mu} (Z_A^2 + Z_B^2 - Z_{C\#}^2) \quad (\text{Eq.57})$$

A carga do estado de transição ($Z_{C\#}$) deve ser a soma das cargas (Z_A e Z_B) dos reagentes, isto é,

$$Z_{C\#} = Z_A + Z_B \quad (\text{Eq.58})$$

Substituindo a equação 58 na equação 57,

$$\log k = \log k_o + 2 A Z_A Z_B \sqrt{\mu} \quad (\text{Eq.59})$$

Dessa forma, o efeito primário do sal prevê um gráfico linear, quando $\log k$ é expresso em função de $\sqrt{\mu}$, com inclinação igual a $2AZ_A Z_B$ e intersecção igual a $\log k_o$.

O efeito primário do sal pode, então, ser utilizado para se obterem os valores das cargas dos reagentes, em determinados casos. Convém lembrar que, no caso de um dos reagentes não possuir carga, o valor de $Z_A Z_B$ é necessariamente zero, não havendo efeito primário do sal na reação entre um íon e uma molécula neutra.

Usualmente, no entanto, a força iônica é muito alta, para que a relação apresentada na equação 59 seja válida. As concentrações dos reagentes, em estudos mecanísticos, geralmente se encontram na faixa de 10^{-1} - 10^{-5} M (34), dependendo da velocidade e do método de detecção usado. Sob estas condições, é aconselhável que a força iônica se mantenha em níveis mais altos (0,5-3,0), de modo a minimizar, na solução, os efeitos resultantes de mudanças na concentração de reagentes e produtos, durante a reação.

Uma expressão melhor para forças iônicas maiores é a equação

de Güntelberg:

$$\log k = \log k_o + (2A Z_A Z_B \sqrt{\mu}) / (1 + \sqrt{\mu}) \quad (\text{Eq.60})$$

Estas duas equações, 59 e 60 (iguais às equações 28 e 29, capítulo 5 - página 95, pois $Z_A Z_B = Z_1 Z_2$), são usadas, com muito sucesso, para correlacionarem os efeitos do sal com as constantes de velocidade para reações envolvendo íons. (27)

Tais equações são as bases dos diagramas de Livingston e La Mer, em cujos gráficos de $\log k$ versus $\sqrt{\mu}$ ou $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$ são lineares, com inclinações $\propto Z_A Z_B$ e os valores da intersecção iguais a $\log k_o$. (27)

As equações predizem efeito positivo do sal (isto é, aumento na constante de velocidade, com o aumento na concentração do sal), quando os reagentes têm cargas de mesmo sinal e efeito negativo do sal, quando as cargas são de sinal oposto.

A equação 60 raramente é usada para determinar a carga dos reagentes, uma vez que esta variável, geralmente, é conhecida.

Voltando, então, ao sistema estudado (benzilcobaloxima para-substituída - HgClO_4^+) tem-se que, após o cálculo das constantes de velocidade, passou-se a procurar uma expressão, envolvendo o termo μ , que mostrasse relação linear com o logaritmo das constantes de velocidade de segunda ordem obtidas.

Investigaram-se quatro expressões envolvendo força iônica, a saber : μ , $\sqrt{\mu}$, $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$ e $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$.

Estes quatro termos foram substituídos na equação seguinte:

$$\log k = \log k_o + 2 A Z_1 Z_2 F(\mu) \quad (\text{Eq.61})$$

onde $F(\mu)$ é alguma função da força iônica μ .

As quatro equações, originadas de tais substituições, foram mencionadas anteriormente (capítulo 5, páginas 94-96, equações 27-30), bem como o significado da inclinação e intersecção referente a cada caso.

Com relação à equação 30 (capítulo 5, página 95), verifica-se que ela não é uma reta, não podendo ser relacionada com a mesma.

Então, os valores de $\log k_0$ e $Z_1 Z_2$ para esta expressão foram obtidos juntamente com o cálculo do parâmetro B, fator ajustável, destinado a linear a equação.

Ainda com relação às quatro expressões utilizadas no estudo da variação da força iônica no meio reacional, observamos que a equação 28 é obtida substituindo-se a equação 56, a lei-limite de Debye-Hückel, na equação 55.

O termo $A Z_A Z_B \sqrt{\mu}$, da equação 59, representa o efeito das forças coulombianas de longo alcance (35). Entretanto, em concentrações elevadas é preciso ainda considerar a ocorrência de interações de curto alcance entre os íons e as moléculas do solvente, bem como outros tipos de interações de curto alcance entre íons. Estas interações podem ser consideradas como de um tipo dando uma variação aproximadamente linear de $\log f$, de cátions e ânions, com a força iônica.

Foi, então, proposto uma variedade de expressões para $\log f_1$, os quais seriam substituídos na equação 55, dando origem a uma série de equações, relacionando $\log k$ e a força iônica.

A mais simples forma se deve a Güntelberg (36),

$$\log f_1 = -A Z_1^2 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) \quad (\text{Eq.62})$$

Substituindo a equação 62 na equação 55, obtém-se a equação 29 (capítulo 5, página 95).

Bell sugeriu o uso de uma equação do tipo (36),

$$\log f_1 = -A Z_1^2 \sqrt{\mu} + B_1 \mu \quad (\text{Eq.63})$$

onde B_1 é uma constante empírica, usualmente de sinal positivo.

Outra expressão adequada se deve a Guggenheim e pode ser escrita na forma (36),

$$\log f_1 = -A Z_1^2 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B_1 \mu \quad (\text{Eq.64})$$

onde B_1 depende do eletrólito em questão. Tal expressão deu origem à equação 30 (capítulo 5, página 95).

Como último exemplo, temos a expressão de Davies, muito similar à de Guggenheim (36),

$$\log f_1 = -A Z_1^2 \left[\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) - b\mu \right] \quad (\text{Eq.65})$$

onde $b = 0,2$ ou $0,3$ foi encontrado para grande número de experimentos. Observa-se que, quando $b=0$, esta equação se torna idêntica à de Guntelberg.

Em particular, cabe ressaltar que a expressão atribuída a Guggenheim pode ser adaptada para o uso em misturas de eletrólitos, quando $B_1\mu$ é substituído por $\sum_j B_{1j}m_j$, em que os termos B_{1j} são coeficientes de interação entre o íon i e todos os outros íons, j .

Portanto, o valor de B , na equação 30 (capítulo 5, página 95), está relacionado ao efeito específico do eletrólito sobre a velocidade da reação. (37)

As equações 62-65, semi-empíricas, extensões da lei-limite, mostraram-se mais convenientes para o tratamento de dados cinéticos.

Não se utilizaram, neste estudo, as expressões de Bell e Davies.

A seguir, na Tabela 6.23, são apresentados os valores do parâmetro B , calculados por um programa computacional (capítulo 5, páginas 88-90), para os cinco eletrólitos estudados e relativos às duas etapas da reação.

Analisando os dados desta tabela, podemos dizer que o valor de B é aproximadamente o mesmo para os eletrólitos monovalentes, Na^+ e Li^+ , para as duas etapas da reação.

Isso significa que, aparentemente, estes dois cátions não possuem efeito específico sobre a velocidade da reação em estudo, tanto para a primeira etapa, como para a segunda.

Quanto aos três cátions divalentes, Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} , observa-se que, para a segunda etapa, o valor de B é aproximadamente constante, sendo a média dos mesmos igual a $0,172 \pm 0,008$.

Tabela 6.23- Valor do parâmetro B, relativo a cada eletrólito e a cada etapa da reação, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

eletrólito	1ª etapa	2ª etapa
LiClO_4	$0,222 \pm 0,002$	$0,224 \pm 0,002$
NaClO_4	$0,213 \pm 0,010$	$0,234 \pm 0,004$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$0,149 \pm 0,001$	$0,169 \pm 0,003$
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$0,112 \pm 0,004$	$0,182 \pm 0,004$
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	$0,094 \pm 0,005$	$0,164 \pm 0,001$

$[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M (Y=F)}; [\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}; [\text{H}^+] = 0,10 \text{ M};$
temp. = 25,0°C e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Relativamente à primeira etapa, no entanto, observa-se que o valor de B diminui, à medida que aumenta o tamanho do cátion. Tal comportamento está descrito na literatura.(37)

Admite-se, então, que um efeito específico do cátion é observado somente para os cátions divalentes, quando relacionados à primeira etapa da reação.

Passamos, agora, à apresentação dos dados obtidos neste estudo.

As Tabelas 6.24, 6.25, 6.26, 6.27 e 6.28 mostram os valores de μ , bem como de suas respectivas funções, e os valores do logaritmo das constantes de velocidade de segunda ordem, para as duas etapas da reação, para os cinco sais de perclorato estudados.

Tabela 6.24- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito LiClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log (k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,282	-1,592 ⁺ -0,002
0,168	0,410	0,296	0,328	-1,592 ⁺ -0,002
0,218	0,467	0,324	0,367	-1,490 ⁺ -0,004
0,268	0,518	0,347	0,401	-1,474 ⁺ -0,003
0,350	0,591	0,378	0,449	-1,455 ⁺ -0,001
0,519	0,720	0,426	0,534	-1,397 ⁺ -0,001
0,679	0,824	0,460	0,603	-1,382 ⁺ -0,001
0,770	0,878	0,476	0,638	-1,346 ⁺ -0,001
1,021	1,010	0,512	0,729	-1,253 ⁺ -0,001
1,272	1,128	0,540	0,812	-1,162 ⁺ -0,001
1,522	1,234	0,562	0,890	-1,089 ⁺ -0,005
1,773	1,331	0,581	0,965	-1,034 ⁺ -0,006
2,024	1,423	0,598	1,037	-0,961 ⁺ -0,007
2,525	1,589	0,625	1,174	-0,855 ⁺ -0,005
3,028	1,740	0,647	1,307	-0,756 ⁺ -0,005

continuação da Tabela 6.24.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,282	-1,792 ⁺ 0,002
0,168	0,410	0,296	0,328	-1,780 ⁺ 0,008
0,218	0,467	0,324	0,367	-1,759 ⁺ 0,001
0,268	0,518	0,347	0,401	-1,723 ⁺ 0,001
0,350	0,591	0,378	0,450	-1,699 ⁺ 0,003
0,519	0,720	0,426	0,535	-1,632 ⁺ 0,009
0,679	0,824	0,460	0,604	-1,581 ⁺ 0,002
0,770	0,878	0,476	0,640	-1,555 ⁺ 0,003
1,021	1,010	0,512	0,731	-1,476 ⁺ 0,006
1,272	1,128	0,540	0,815	-1,398 ⁺ 0,006
1,522	1,234	0,562	0,893	-1,330 ⁺ 0,012
1,773	1,331	0,581	0,968	-1,270 ⁺ 0,004
2,024	1,423	0,598	1,041	-1,192 ⁺ 0,013
2,525	1,589	0,625	1,179	-1,079 ⁺ 0,011
3,028	1,740	0,647	1,313	-0,972 ⁺ 0,010

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (Y=F); $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C e

$\lambda = 470 \text{ nm}$. Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.25- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito NaClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,281	-1,592 ⁺ -0,002
0,169	0,411	0,297	0,327	-1,544 ⁺ -0,005
0,218	0,467	0,324	0,365	-1,481 ⁺ -0,006
0,269	0,519	0,348	0,399	-1,449 ⁺ -0,005
0,349	0,590	0,378	0,445	-1,372 ⁺ -0,001
0,518	0,720	0,426	0,529	-1,354 ⁺ -0,003
0,681	0,825	0,460	0,597	-1,274 ⁺ -0,007
0,769	0,877	0,476	0,631	-1,299 ⁺ -0,004
1,020	1,010	0,512	0,720	-1,219 ⁺ -0,001
1,273	1,128	0,540	0,801	-1,050 ⁺ -0,006
1,524	1,235	0,562	0,877	-0,978 ⁺ -0,003
1,773	1,332	0,581	0,949	-0,983 ⁺ -0,008
2,024	1,423	0,598	1,018	-0,961 ⁺ -0,004
2,526	1,589	0,625	1,152	-0,824 ⁺ -0,015
3,025	1,739	0,646	1,279	-

continuação da Tabela 6.25.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,283	-1,792 ⁺ -0,002
0,169	0,411	0,297	0,331	-1,768 ⁺ -0,004
0,218	0,467	0,324	0,369	-1,749 ⁺ -0,004
0,269	0,519	0,348	0,404	-1,724 ⁺ -0,002
0,349	0,590	0,378	0,453	-1,686 ⁺ -0,001
0,518	0,720	0,426	0,540	-1,633 ⁺ -0,001
0,681	0,825	0,460	0,612	-1,606 ⁺ -0,009
0,769	0,877	0,476	0,647	-1,577 ⁺ -0,003
1,020	1,010	0,512	0,741	-1,476 ⁺ -0,002
1,273	1,128	0,540	0,828	-1,392 ⁺ -0,003
1,524	1,235	0,562	0,909	-1,327 ⁺ -0,003
1,773	1,332	0,581	0,986	-1,256 ⁺ -0,027
2,024	1,423	0,598	1,061	-1,202 ⁺ -0,009
2,526	1,589	0,625	1,205	-1,108 ⁺ -0,011
3,025	1,739	0,646	1,343	-0,990 ⁺ -0,005

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($Y = F$); $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.26- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{1\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,273	-1,592 ⁺ 0,002
0,163	0,404	0,293	0,312	-1,560 ⁺ 0,001
0,206	0,454	0,318	0,343	-1,552 ⁺ 0,002
0,251	0,501	0,340	0,371	-1,511 ⁺ 0,002
0,321	0,566	0,368	0,409	-1,465 ⁺ 0,004
0,469	0,685	0,414	0,476	-1,432 ⁺ 0,007
0,609	0,780	0,446	0,529	-1,416 ⁺ 0,006
0,689	0,830	0,462	0,556	-1,406 ⁺ 0,007
0,907	0,952	0,497	0,623	-1,351 ⁺ 0,002
1,127	1,062	0,524	0,683	-1,318 ⁺ 0,001
1,345	1,160	0,547	0,738	-1,283 ⁺ 0,003
1,566	1,251	0,566	0,789	-1,208 ⁺ 0,007
1,784	1,336	0,582	0,838	-1,142 ⁺ 0,001
2,222	1,491	0,609	0,930	-1,086 ⁺ 0,006
2,660	1,631	0,631	1,016	-1,041 ⁺ 0,009

continuação da Tabela 6.26.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,276	-1,792 ⁺ -0,002
0,163	0,404	0,293	0,315	-1,760 ⁺ -0,010
0,206	0,454	0,318	0,347	-1,764 ⁺ -0,002
0,251	0,501	0,340	0,376	-1,750 ⁺ -0,002
0,321	0,566	0,368	0,416	-1,729 ⁺ -0,002
0,469	0,685	0,414	0,486	-1,694 ⁺ -0,012
0,609	0,780	0,446	0,541	-1,663 ⁺ -0,003
0,689	0,830	0,462	0,570	-1,652 ⁺ -0,002
0,907	0,952	0,497	0,641	-1,604 ⁺ -0,001
1,127	1,062	0,524	0,706	-1,571 ⁺ -0,001
1,345	1,160	0,547	0,764	-1,523 ⁺ -0,001
1,566	1,251	0,566	0,820	-1,490 ⁺ -0,009
1,784	1,336	0,582	0,873	-1,449 ⁺ -0,006
2,222	1,491	0,609	0,974	-1,375 ⁺ -0,010
2,660	1,631	0,631	1,070	-1,266 ⁺ -0,005

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{Y} = \text{F}$); $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.27- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,269	-1,592 ⁺ -0,002
0,160	0,400	0,291	0,304	-1,567 ⁺ -0,005
0,200	0,447	0,315	0,332	-1,528 ⁺ -0,003
0,242	0,492	0,336	0,357	-1,489 ⁺ -0,002
0,308	0,555	0,363	0,391	-1,457 ⁺ -0,001
0,447	0,668	0,408	0,451	-1,445 ⁺ -0,002
0,578	0,760	0,440	0,497	-1,421 ⁺ -0,002
0,653	0,808	0,455	0,520	-1,413 ⁺ -0,002
0,857	0,926	0,489	0,577	-1,328 ⁺ -0,011
1,064	1,031	0,517	0,627	-1,291 ⁺ -0,002
1,268	1,126	0,539	0,672	-1,244 ⁺ -0,002
1,474	1,214	0,558	0,714	-1,209 ⁺ -0,004
1,679	1,296	0,575	0,752	-1,199 ⁺ -0,006
2,089	1,445	0,602	0,825	-1,140 ⁺ -0,009
2,500	1,581	0,624	0,893	-1,025 ⁺ -0,010

continuação da Tabela 6.27.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,277	-1,792 ⁺ 0,002
0,160	0,400	0,291	0,315	-1,762 ⁺ 0,007
0,200	0,447	0,315	0,346	-1,768 ⁺ 0,001
0,242	0,492	0,336	0,374	-1,761 ⁺ 0,003
0,308	0,555	0,363	0,413	-1,750 ⁺ 0,004
0,447	0,668	0,408	0,482	-1,710 ⁺ 0,004
0,578	0,760	0,440	0,537	-1,673 ⁺ 0,001
0,653	0,808	0,455	0,566	-1,658 ⁺ 0,003
0,857	0,926	0,489	0,637	-1,623 ⁺ 0,001
1,064	1,031	0,517	0,701	-1,591 ⁺ 0,001
1,268	1,126	0,539	0,760	-1,503 ⁺ 0,002
1,474	1,214	0,558	0,817	-1,493 ⁺ 0,005
1,679	1,296	0,575	0,870	-1,444 ⁺ 0,006
2,089	1,445	0,602	0,971	-1,380 ⁺ 0,009
2,500	1,581	0,624	1,068	-1,316 ⁺ 0,009

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($Y = \text{F}$); $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.28- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,267	-1,592 ⁺ 0,002
0,166	0,407	0,295	0,305	-1,527 ⁺ 0,002
0,211	0,459	0,320	0,335	-1,525 ⁺ 0,002
0,259	0,509	0,343	0,361	-1,493 ⁺ 0,001
0,333	0,577	0,373	0,397	-1,469 ⁺ 0,002
0,490	0,700	0,419	0,458	-1,445 ⁺ 0,002
0,638	0,799	0,452	0,504	-1,418 ⁺ 0,007
0,723	0,850	0,468	0,528	-1,430 ⁺ 0,005
0,954	0,977	0,503	0,584	-1,378 ⁺ 0,003
1,188	1,090	0,531	0,633	-1,352 ⁺ 0,003
1,419	1,191	0,553	0,677	-1,355 ⁺ 0,001
1,652	1,285	0,573	0,718	-1,288 ⁺ 0,001
1,883	1,372	0,589	0,756	-1,223 ⁺ 0,009
2,348	1,532	0,616	0,826	-1,092 ⁺ 0,029
2,812	1,677	0,638	0,891	-1,025 ⁺ 0,001

continuação da Tabela 6.28.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,344	0,260	0,275	-1,792 ⁺ -0,002
0,166	0,407	0,295	0,317	-1,769 ⁺ -0,003
0,211	0,459	0,320	0,349	-1,770 ⁺ -0,002
0,259	0,509	0,343	0,380	-1,747 ⁺ -0,001
0,333	0,577	0,373	0,421	-1,736 ⁺ -0,003
0,490	0,700	0,419	0,492	-1,701 ⁺ -0,001
0,638	0,799	0,452	0,549	-1,672 ⁺ -0,002
0,723	0,850	0,468	0,578	-1,654 ⁺ -0,003
0,954	0,977	0,503	0,651	-1,592 ⁺ -0,001
1,188	1,090	0,531	0,716	-1,544 ⁺ -0,004
1,419	1,191	0,553	0,776	-1,517 ⁺ -0,006
1,652	1,285	0,573	0,833	-1,483 ⁺ -0,003
1,883	1,372	0,589	0,887	-1,444 ⁺ -0,009
2,348	1,532	0,616	0,990	-1,351 ⁺ -0,012
2,812	1,677	0,638	1,088	-1,264 ⁺ -0,005

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ($Y = F$); $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Em seguida, apresentamos os gráficos obtidos a partir dos dados das Tabelas 6.24 e 6.27, para os percloratos de lítio e cálcio.

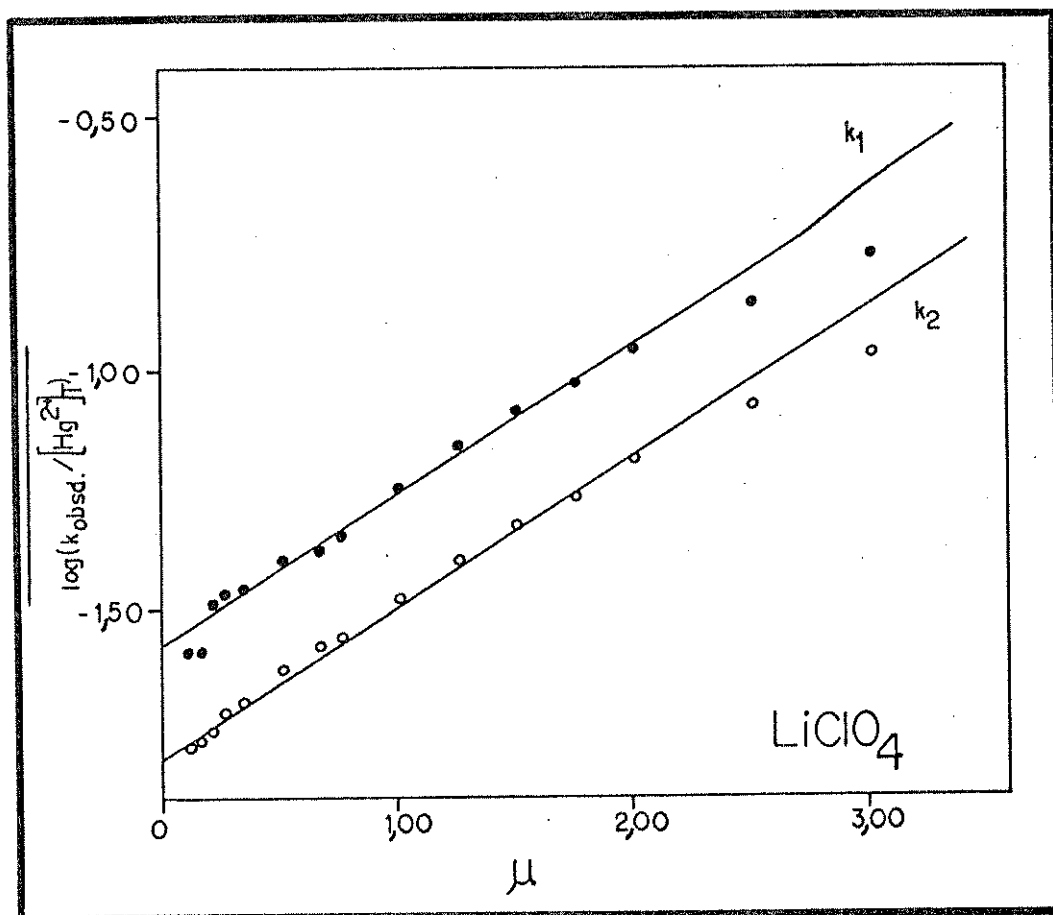


Figura 6.40- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; $temp. = 25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

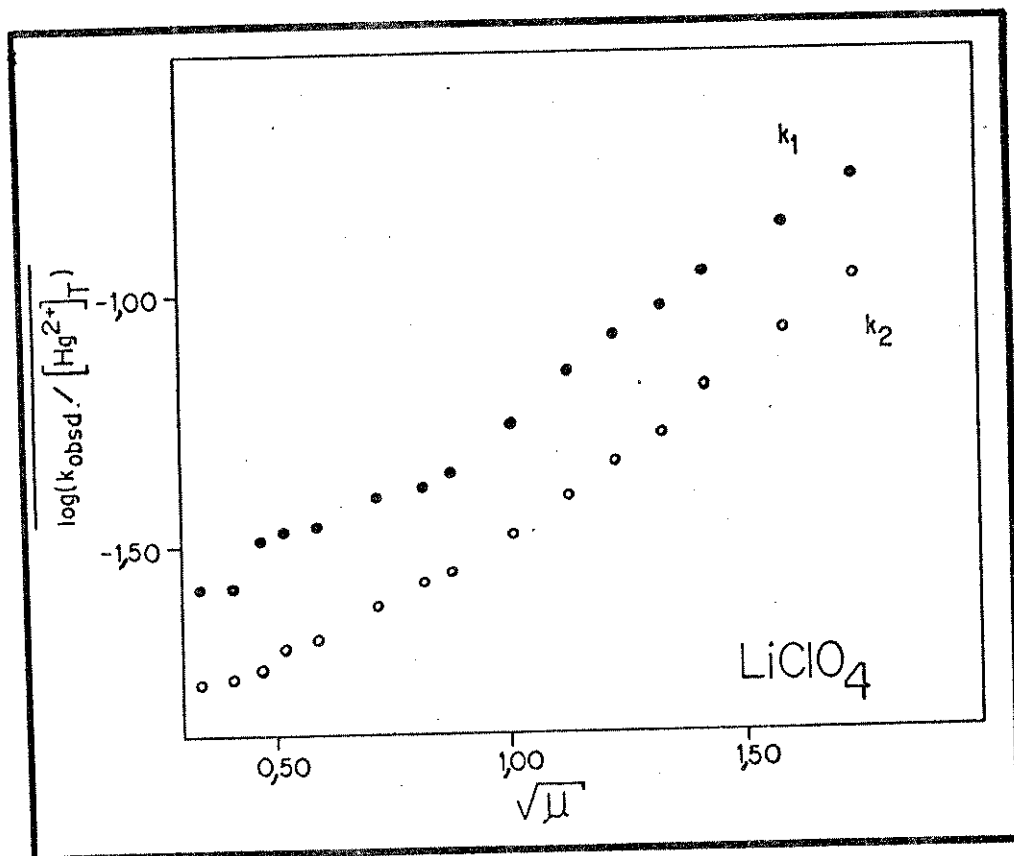


Figura 6.41- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante.

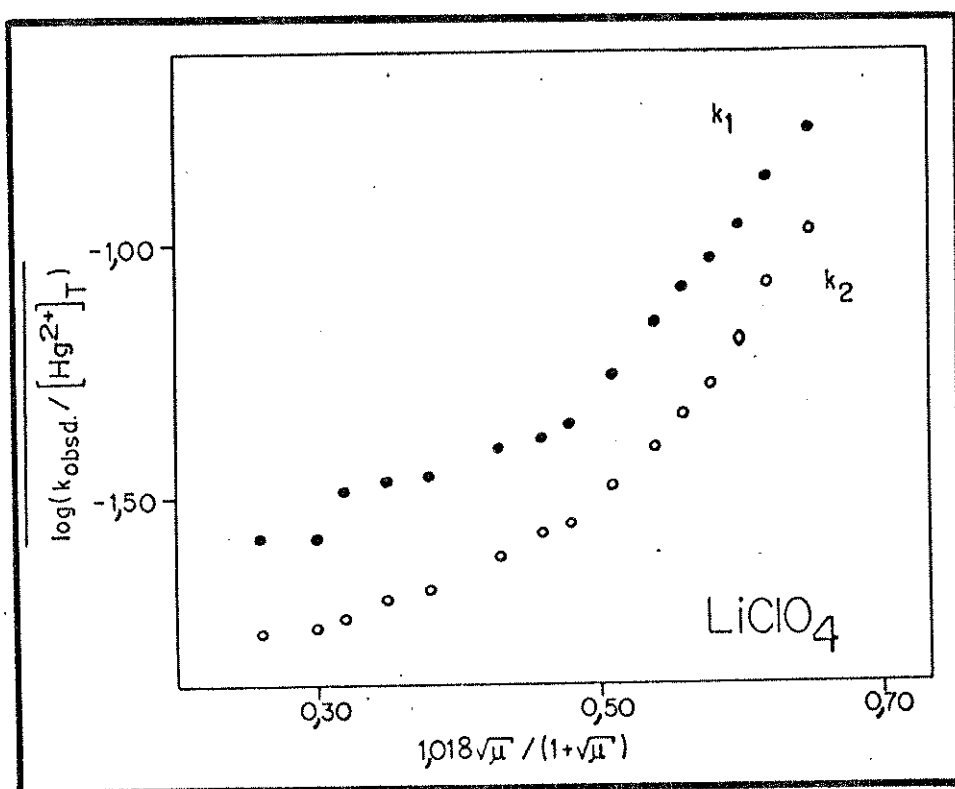


Figura 6.42- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu'} / (1 + \sqrt{\mu'})$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante.

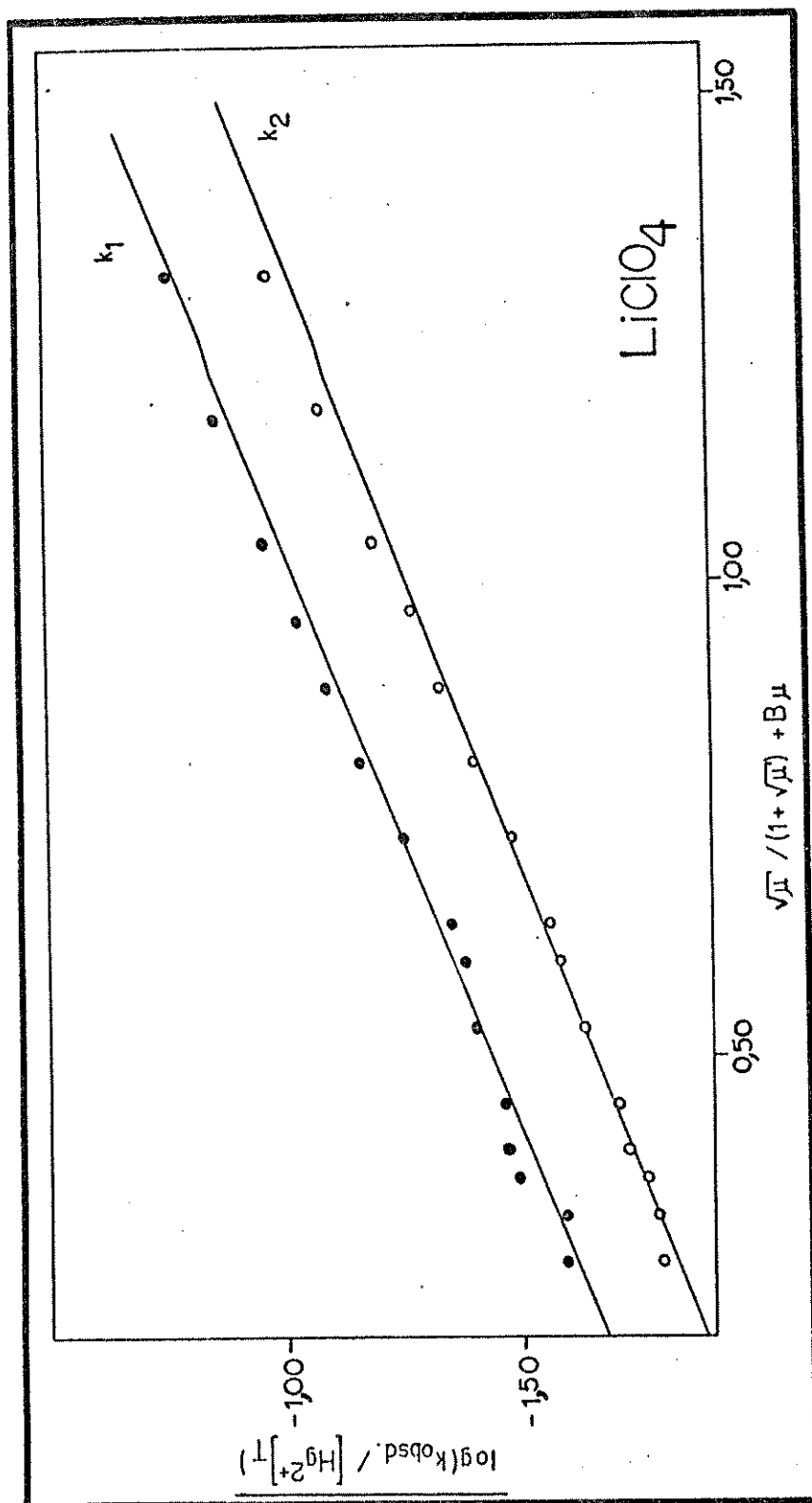


Figura 6.43- Gráfico de $\log(k_{obsd} / [Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e su-
pondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

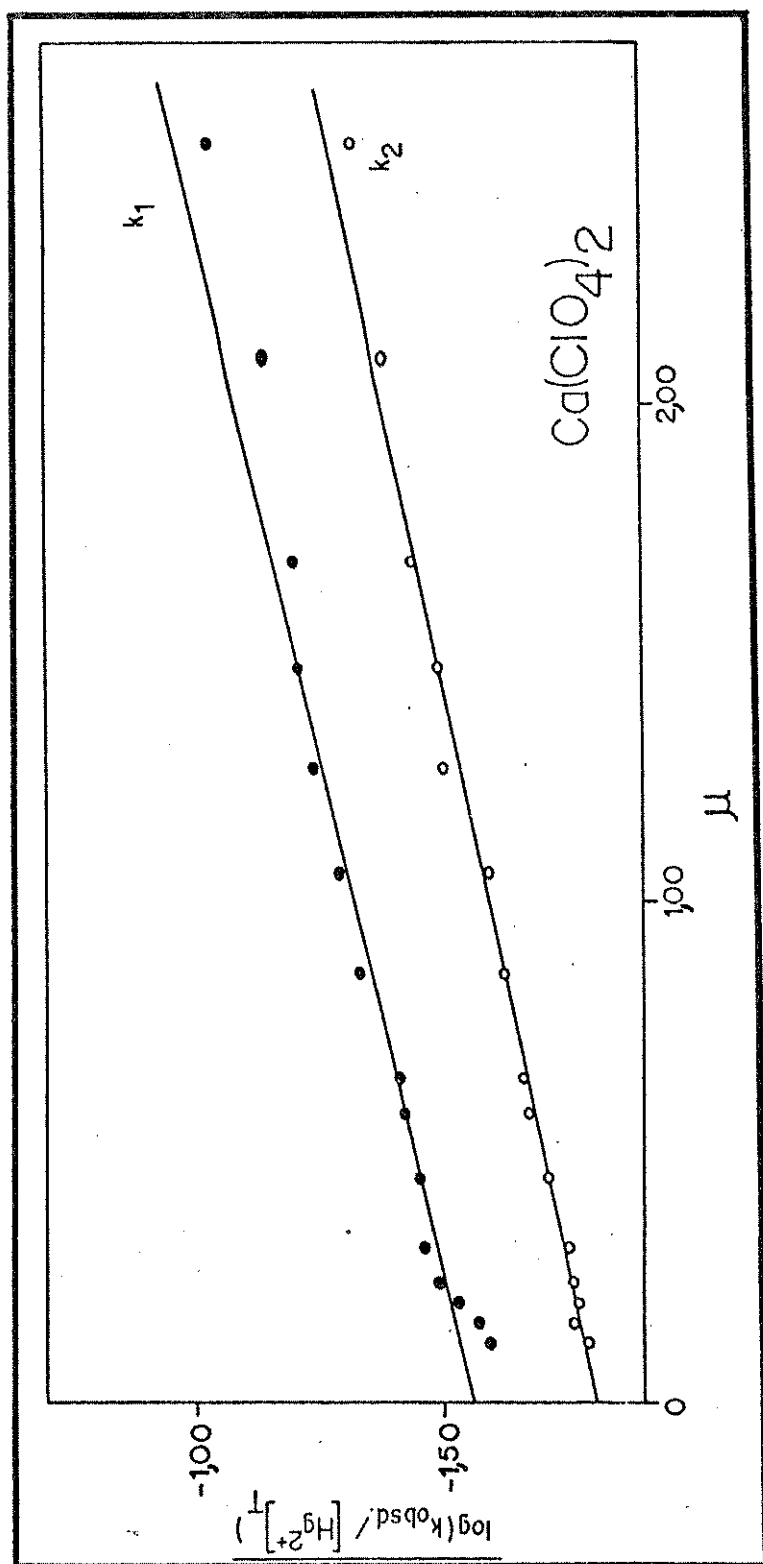


Figura 6.44- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F; [Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

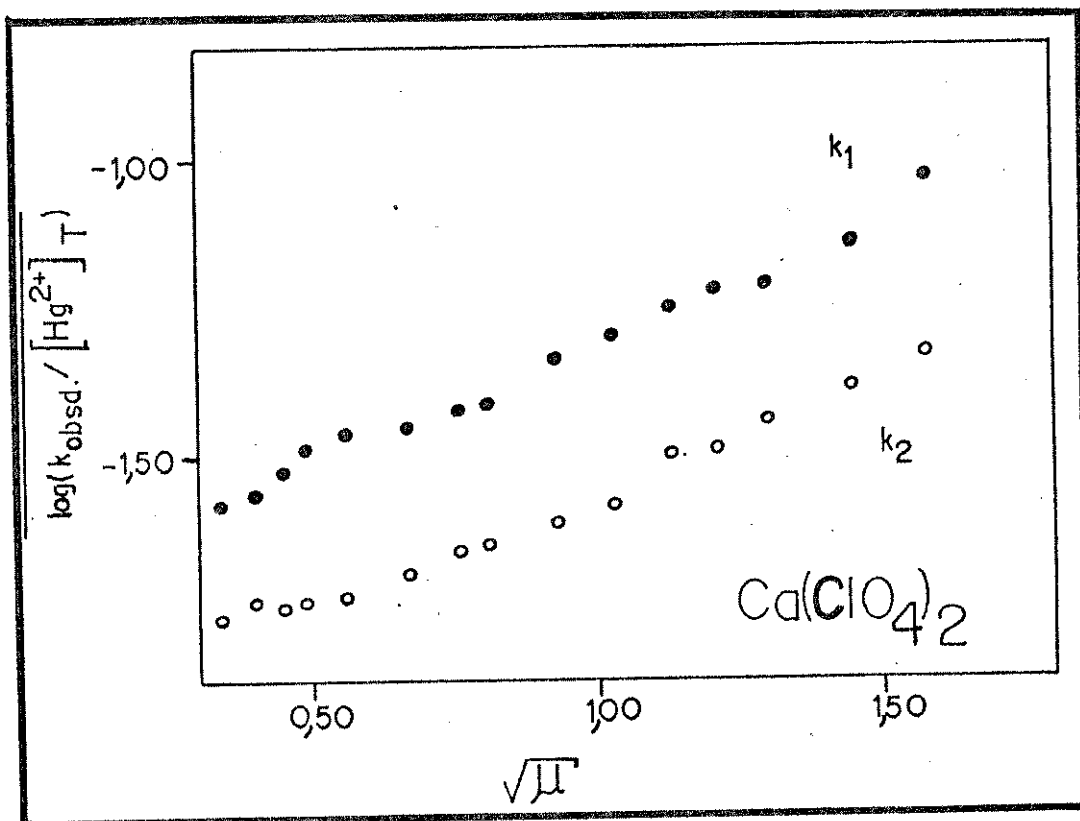


Figura 6.45- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante.

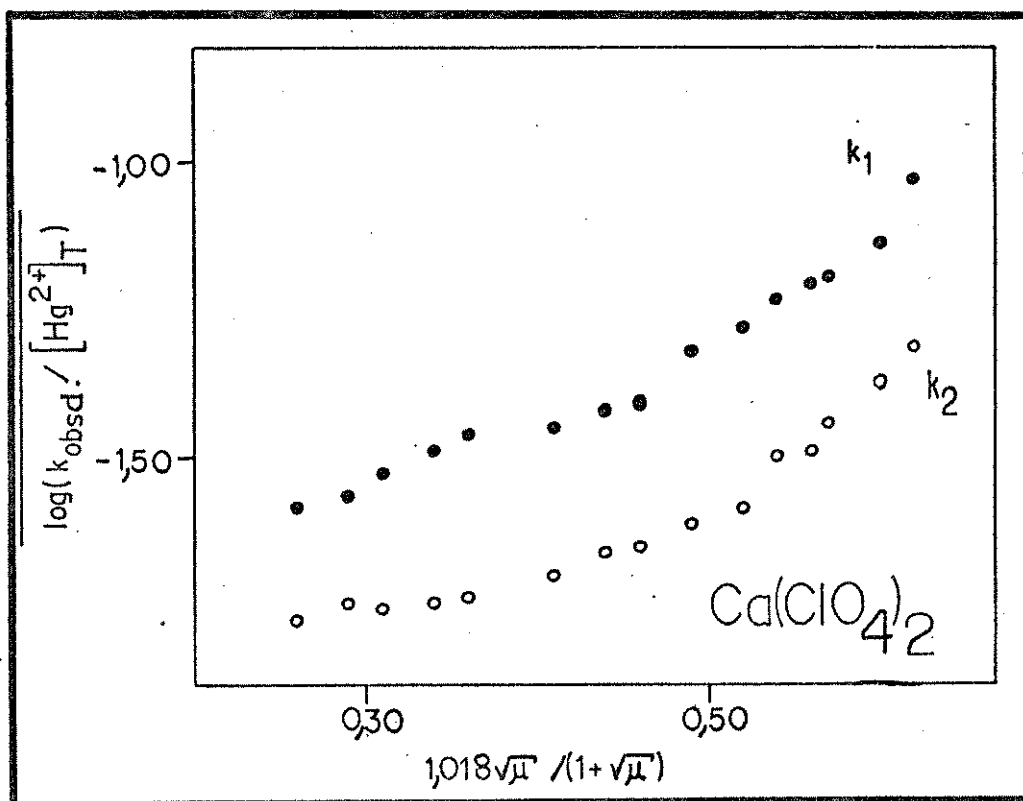


Figura 6.46- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $1,018\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

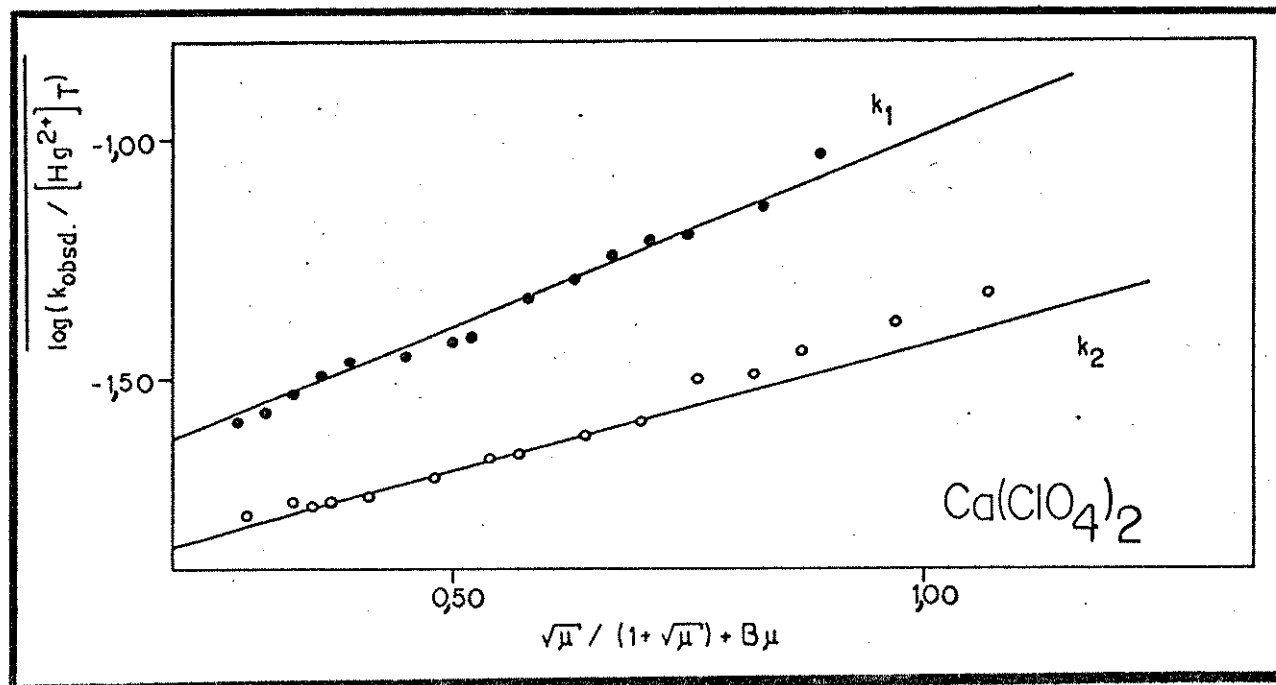


Figura 6.47- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante.

Analisando-se estes gráficos, observa-se, claramente, que só os que possuem μ e $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, como a função relacionada à força iônica na equação 61, mostram relação linear entre estes parâmetros e o logaritmo das constantes de velocidade de segunda ordem, para as duas etapas da reação.

Os dois gráficos, relativos aos eletrólitos NaClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, encontram-se no Apêndice 5.

Segundo a literatura (6,7), a reação em estudo, além de apresentar uma única etapa, também seria independente da variação da força iônica, visto se propor que tal reação ocorresse entre o íon Hg(II) e a cobaloxima não-protonada, que é uma espécie neutra.

Novamente os resultados aqui apresentados contrariam os dados publicados.

Verifica-se, dos oito gráficos mostrados anteriormente para os percloratos de lítio e cálcio, efeito positivo do sal para a reação

em pauta, isto é, observa-se aumento na constante de velocidade com o aumento na concentração do sal.

Isso significa que os reagentes possuem cargas de mesmo sinal, ambas positivas ou negativas.

No presente caso, as cargas dos reagentes devem ser positivas, pois as cobaloximas existem, no meio reacional, com carga igual a zero (espécie não-protonada) ou carga igual a +1 (espécie protonada).

Quanto ao mercúrio, propôs-se que a espécie reagente fosse o HgClO_4^+ .

Entretanto, na presença de grande concentração de sais de perclorato, não se descarta a possibilidade de outras espécies, tais como $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_3]^-$ e $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_4]^{2-}$, se encontrarem no meio reacional.

Como não se encontraram as constantes de formação ou de dissociação relativas às três últimas espécies e, pelo fato de se haver verificado efeito positivo do sal, acredita-se que a concentração e a participação das duas espécies negativas sejam muito pequenas, caso existam.

Então, o mercúrio pode estar reagindo através de três espécies, Hg^{2+} , HgClO_4^+ e $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, as quais podem estar presentes, em diferentes concentrações, no meio reacional.

Outra informação obtida dos dois gráficos, que apresentaram correlação linear com o logaritmo das constantes de velocidade, refere-se ao desvio que se observa em maiores valores de força iônica, principalmente para o gráfico referente a $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ .

Tal fato parece indicar que, se em forças iônicas menores, há o predomínio de determinada espécie, relacionada ao íon $\text{Hg}(\text{II})$, com o aumento da força iônica e da concentração de íons perclorato, no meio reacional, tal predomínio pode passar a ser de outra espécie.

Nas Tabelas 6.29 e 6.30, estão relacionados os valores de $\log k_0$ e $Z_1 Z_2$, referentes às duas etapas da reação e aos cinco eletrólitos estudados, admitindo-se, como predominante, a espécie HgClO_4^+ .

Tais valores foram obtidos através de um programa computacional (capítulo 5, páginas 94-96), que calcula a melhor reta a passar pe

los pontos em questão, no caso do gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ . A intersecção fornece o valor de $\log k_o$ e a inclinação, o valor de $2AZ_1Z_2$. Como $2A$ é aproximadamente igual a 1 ($2A=1,018$), admitimos que a inclinação é igual a Z_1Z_2 .

Para o gráfico, que utiliza como função de força iônica o termo $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, estes mesmos valores foram obtidos juntamente com o cálculo do parâmetro B (capítulo 5, páginas 88-90), a partir de um programa computacional utilizando dados experimentais de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ e $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu})$ e não a melhor reta a passar pelos pontos graficados, como já mencionado.

Tabela 6.29- Valores de $\log k_o$ e Z_1Z_2 , obtidos a partir do gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ .

eletrólito	1ª etapa		2ª etapa	
	$\log k_o$	Z_1Z_2	$\log k_o$	Z_1Z_2
LiClO_4	$-1,580 \pm 0,013$	$0,314 \pm 0,016$	$-1,816 \pm 0,006$	$0,315 \pm 0,011$
NaClO_4	$-1,520 \pm 0,025$	$0,310 \pm 0,030$	$-1,793 \pm 0,008$	$0,295 \pm 0,011$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$-1,598 \pm 0,007$	$0,253 \pm 0,006$	$-1,800 \pm 0,004$	$0,206 \pm 0,004$
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$-1,554 \pm 0,012$	$0,239 \pm 0,018$	$-1,808 \pm 0,006$	$0,216 \pm 0,008$
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	$-1,566 \pm 0,014$	$0,182 \pm 0,009$	$-1,801 \pm 0,005$	$0,207 \pm 0,006$
valor médio	$-1,564 \pm 0,026$	$0,260 \pm 0,049$	$-1,804 \pm 0,008$	$0,248 \pm 0,047$

$[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{M}$;
temp.=25,0°C; $\lambda = 470 \text{nm}$.

Tabela 6.30- Valores de $\log k_0$ e Z_1Z_2 , obtidos juntamente com o cálculo do parâmetro B, a partir de dados experimentais.

eletrólito	$\log k_0$	Z_1Z_2	$\log k_0$	Z_1Z_2
	1ª etapa		2ª etapa	
LiClO_4	$-1,761 \pm 0,004$	$0,565 \pm 0,011$	$-1,963 \pm 0,001$	$0,512 \pm 0,004$
NaClO_4	$-1,696 \pm 0,028$	$0,560 \pm 0,063$	$-1,935 \pm 0,005$	$0,439 \pm 0,018$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$-1,755 \pm 0,001$	$0,569 \pm 0,003$	$-1,861 \pm 0,005$	$0,205 \pm 0,017$
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$-1,746 \pm 0,006$	$0,658 \pm 0,022$	$-1,853 \pm 0,005$	$0,157 \pm 0,018$
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	$-1,736 \pm 0,027$	$0,575 \pm 0,054$	$-1,873 \pm 0,001$	$0,237 \pm 0,001$
valor médio	$-1,739 \pm 0,023$	$0,585 \pm 0,037$	$-1,897 \pm 0,044$	$0,310 \pm 0,139$

$[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Analisando os dados das Tabelas 6.29 e 6.30, verificamos que os valores relativos a $\log k_0$ possuem erro menor na Tabela 6.29, ou seja, o logarítmo das constantes de velocidade de segunda ordem se relaciona melhor com a função μ do que com $\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$.

O parâmetro $\log k_0$, obtido, seja pela intersecção da reta traçada no gráfico, seja a partir dos dados experimentais, é o logarítmo da constante de velocidade de segunda ordem, para a etapa da reação em estudo, nas condições específicas, em que o estudo foi feito, considerando-se $\mu=0$.

Isso significa que, na ausência de qualquer um dos cinco eletrólitos e do ácido adicionados, o valor de $\log k_0$, para a primeira e segunda etapas da reação, separadamente, deve ser o mesmo.

Observa-se que os valores de $\log k_0$, para a primeira e segunda etapas, relacionados à Tabela 6.29, apresentam desvio menor, quando comparados a estes mesmos valores para a Tabela 6.30.

Nos dois casos, entretanto, para a função de força iônica igual a μ ou a $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, verifica-se que a primeira etapa é mais rápida que a segunda.

Quanto aos valores de $Z_1 Z_2$, as cargas das espécies reagentes, temos que as mesmas devem ser constantes para qualquer eletrólito, visto os efeitos específicos de determinado sal sobre os reagentes serem obtidos do parâmetro B.

Novamente, de maneira geral, os valores de $Z_1 Z_2$, para as duas etapas da reação, separadamente, mostram melhor comportamento quando relacionamos o logaritmo das constantes de velocidade com μ .

Os valores obtidos, no caso da Tabela 6.29, indicam que as cargas atribuídas aos reagentes, nas duas etapas da reação, devem ser aproximadamente iguais, uma vez que os valores de $Z_1 Z_2$ são similares para ambas.

O valor decimal encontrado reflete justamente o fato discutido anteriormente, a respeito da variedade de espécies presentes no meio reacional que, provavelmente, estariam reagindo umas com as outras (duas espécies de cobaloxima e três relacionadas ao mercúrio).

Em outras palavras, se a primeira etapa se devesse exclusivamente ao íon HgClO_4^+ e à cobaloxima protonada, o valor de $Z_1 Z_2$ seria igual a +1. O valor decimal indica a existência de outras reações ocorrendo simultaneamente, como, por exemplo:

- $\text{HgClO}_4^+(Z_1=+1)$ e cobaloxima não-protonada($Z_2=0$) $\rightarrow Z_1 Z_2=0$
- $\text{Hg}^{2+}(Z_1=+2)$ e cobaloxima protonada($Z_2=+1$) $\rightarrow Z_1 Z_2=2$
- $\text{Hg}^{2+}(Z_1=+2)$ e cobaloxima não-protonada($Z_2=0$) $\rightarrow Z_1 Z_2=0$
- $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2(Z_1=0)$ e cobaloxima protonada($Z_2=+1$) $\rightarrow Z_1 Z_2=0$
- $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2(Z_1=0)$ e cobaloxima não-protonada($Z_2=0$) $\rightarrow Z_1 Z_2=0$

O mesmo pode ser dito para a segunda etapa da reação. Neste caso, porém, não há cobaloxima com carga igual a zero, pois o Hg(II) , ou uma espécie que o contenha, está associado ao sistema π , do anel fenil das cobaloximas reagentes. Tal fato faz com que a cobaloxima não-protonada ($Z_2=0$) adquira certa carga na interação com o mercúrio.

Os valores de $Z_1 Z_2$, obtidos da Tabela 6.30, mostram-se bem mais dispersos, principalmente os relativos à segunda etapa. Verifica-se, também, certa diferença entre as cargas relacionadas aos reagentes, para as duas etapas da reação, pois, embora os valores de ambas sejam decimais, o valor de $Z_1 Z_2$, relacionado à primeira etapa, é aproximadamente o dobro do valor para a segunda etapa.

Devido à multiplicidade de espécies em solução, achamos por bem basearmos nossa conclusão somente nos valores de $\log k_0$.

Neste caso, podemos dizer que, embora as duas funções de força iônica, μ e $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, apresentem boa relação linear, o sistema em questão é melhor representado quando relacionamos o logaritmo das constantes de velocidade de segunda ordem com a força iônica μ .

Os dados publicados na literatura (6,7), baseavam-se no reagente Hg(II), como a espécie de mercúrio participante nesta reação.

Os dados aqui apresentados, apoiando-se nos estudos de Davies(17), propõem HgClO_4^+ como sendo a espécie de mercúrio que reage com as benzilcobaloximas.

Para efeito de comparação e buscando alguma evidência, nestes dados, que apóie a proposta de Davies, todos os cálculos anteriores foram refeitos, supondo-se que Hg^{2+} é a espécie de mercúrio predominante no meio reacional, portanto, a que reage com as benzilcobaloximas.

Primeiramente, respeitando a sequência anterior, fornecemos os valores obtidos para o parâmetro B, na Tabela 6.31.

Comparando-se os valores das duas Tabelas, 6.23 e 6.31, observamos que os valores correspondentes a cada eletrólito e a cada etapa da reação é praticamente o mesmo, seja qual for a espécie, envolvendo o íon mercúrio, proposta como predominante.

As considerações relacionadas à Tabela 6.23, aplicam-se, igualmente, à Tabela 6.31.

A seguir, apresentamos os dados obtidos neste estudo.

As Tabelas 6.32 - 6.36 mostram os valores de μ , bem como de suas respectivas funções e os valores do logaritmo das constantes de velocidade de segunda ordem, para as duas etapas da reação, para os cinco eletrólitos estudados.

Tabela 6.31- Valor do parâmetro B, relativo a cada eletrólito e a cada etapa da reação, supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

eletrólito	1ª etapa	2ª etapa
LiClO_4	$0,224 \pm 0,002$	$0,237 \pm 0,006$
NaClO_4	$0,211 \pm 0,001$	$0,217 \pm 0,003$
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$0,144 \pm 0,001$	$0,167 \pm 0,003$
$\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	$0,119 \pm 0,001$	$0,181 \pm 0,004$
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	$0,086 \pm 0,007$	$0,163 \pm 0,003$

$[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$;
temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Tabela 6.32- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito LiClO_4 , supondo Hg^{2+} como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{1\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,314	-1,592 ⁺ 0,002
0,202	0,449	0,315	0,355	-1,592 ⁺ 0,002
0,252	0,502	0,340	0,390	-1,490 ⁺ 0,004
0,301	0,549	0,361	0,422	-1,474 ⁺ 0,003
0,383	0,619	0,389	0,468	-1,455 ⁺ 0,001
0,552	0,743	0,434	0,550	-1,397 ⁺ 0,001
0,713	0,844	0,466	0,617	-1,382 ⁺ 0,001
0,804	0,896	0,481	0,653	-1,346 ⁺ 0,001
1,054	1,027	0,516	0,743	-1,253 ⁺ 0,001
1,305	1,142	0,543	0,825	-1,162 ⁺ 0,001
1,555	1,247	0,565	0,903	-1,089 ⁺ 0,005
1,806	1,344	0,584	0,978	-1,034 ⁺ 0,006
2,057	1,434	0,600	1,050	-0,961 ⁺ 0,007
2,558	1,599	0,626	1,188	-0,855 ⁺ 0,005
3,061	1,750	0,648	1,322	-0,756 ⁺ 0,005

continuação da Tabela 6.32.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,316	-1,792 ⁺ 0,002
0,202	0,449	0,315	0,358	-1,780 ⁺ 0,008
0,252	0,502	0,340	0,394	-1,759 ⁺ 0,001
0,301	0,549	0,361	0,426	-1,723 ⁺ 0,001
0,383	0,619	0,389	0,473	-1,699 ⁺ 0,003
0,552	0,743	0,434	0,557	-1,632 ⁺ 0,009
0,713	0,844	0,466	0,627	-1,581 ⁺ 0,002
0,804	0,896	0,481	0,663	-1,555 ⁺ 0,003
1,054	1,027	0,516	0,757	-1,476 ⁺ 0,006
1,305	1,142	0,543	0,842	-1,398 ⁺ 0,006
1,555	1,247	0,565	0,924	-1,330 ⁺ 0,012
1,806	1,344	0,584	1,001	-1,270 ⁺ 0,004
2,057	1,434	0,600	1,077	-1,192 ⁺ 0,013
2,558	1,599	0,626	1,221	-1,079 ⁺ 0,011
3,061	1,750	0,648	1,362	-0,972 ⁺ 0,010

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = \text{F}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.33- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito NaClO_4 , supondo Hg^{2+} como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,312	-1,592 ⁺ -0,002
0,202	0,450	0,316	0,353	-1,544 ⁺ -0,005
0,252	0,502	0,340	0,387	-1,481 ⁺ -0,006
0,302	0,550	0,361	0,419	-1,449 ⁺ -0,005
0,382	0,618	0,389	0,463	-1,372 ⁺ -0,001
0,551	0,743	0,434	0,542	-1,354 ⁺ -0,003
0,715	0,845	0,466	0,609	-1,274 ⁺ -0,007
0,802	0,896	0,481	0,642	-1,299 ⁺ -0,004
1,053	1,026	0,516	0,729	-1,219 ⁺ -0,001
1,306	1,143	0,543	0,809	-1,050 ⁺ -0,006
1,557	1,248	0,565	0,884	-0,978 ⁺ -0,003
1,806	1,344	0,584	0,955	-0,983 ⁺ -0,008
2,057	1,434	0,600	1,023	-0,961 ⁺ -0,004
2,559	1,600	0,627	1,155	-0,824 ⁺ -0,015
3,059	1,749	0,648	1,282	-

continuação da Tabela 6.33.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,313	-1,792 ⁺ -0,002
0,202	0,450	0,316	0,354	-1,768 ⁺ -0,004
0,252	0,502	0,340	0,389	-1,749 ⁺ -0,004
0,302	0,550	0,361	0,420	-1,724 ⁺ -0,002
0,382	0,618	0,389	0,465	-1,686 ⁺ -0,001
0,551	0,743	0,434	0,546	-1,633 ⁺ -0,001
0,715	0,845	0,466	0,613	-1,606 ⁺ -0,009
0,802	0,896	0,481	0,647	-1,577 ⁺ -0,003
1,053	1,026	0,516	0,735	-1,476 ⁺ -0,002
1,306	1,143	0,543	0,817	-1,392 ⁺ -0,003
1,557	1,248	0,565	0,893	-1,327 ⁺ -0,003
1,806	1,344	0,584	0,965	-1,256 ⁺ -0,027
2,057	1,434	0,600	1,036	-1,202 ⁺ -0,009
2,559	1,600	0,627	1,171	-1,108 ⁺ -0,011
3,059	1,749	0,648	1,300	-0,990 ⁺ -0,005

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = \text{F}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.34- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{1\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,302	-1,592 ⁺ -0,002
0,197	0,443	0,313	0,335	-1,560 ⁺ -0,001
0,239	0,489	0,334	0,363	-1,552 ⁺ -0,002
0,284	0,533	0,354	0,389	-1,511 ⁺ -0,002
0,354	0,595	0,380	0,424	-1,465 ⁺ -0,004
0,502	0,709	0,422	0,487	-1,432 ⁺ -0,007
0,642	0,802	0,453	0,537	-1,416 ⁺ -0,006
0,723	0,850	0,468	0,564	-1,406 ⁺ -0,007
0,940	0,970	0,501	0,628	-1,351 ⁺ -0,002
1,161	1,077	0,528	0,686	-1,318 ⁺ -0,001
1,379	1,174	0,550	0,739	-1,283 ⁺ -0,003
1,599	1,265	0,569	0,789	-1,208 ⁺ -0,007
1,817	1,348	0,584	0,836	-1,142 ⁺ -0,001
2,255	1,502	0,611	0,925	-1,086 ⁺ -0,006
2,694	1,641	0,633	1,009	-1,041 ⁺ -0,009

continuação da Tabela 6.34.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,306	-1,792 ⁺ -0,002
0,197	0,443	0,313	0,340	-1,760 ⁺ -0,010
0,239	0,489	0,334	0,368	-1,764 ⁺ -0,002
0,284	0,533	0,354	0,395	-1,750 ⁺ -0,002
0,354	0,595	0,380	0,432	-1,729 ⁺ -0,002
0,502	0,709	0,422	0,499	-1,694 ⁺ -0,012
0,642	0,802	0,453	0,552	-1,663 ⁺ -0,003
0,723	0,850	0,468	0,580	-1,652 ⁺ -0,002
0,940	0,970	0,501	0,649	-1,604 ⁺ -0,001
1,161	1,077	0,528	0,712	-1,571 ⁺ -0,001
1,379	1,174	0,550	0,770	-1,523 ⁺ -0,001
1,599	1,265	0,569	0,826	-1,490 ⁺ -0,009
1,817	1,348	0,584	0,878	-1,449 ⁺ -0,006
2,255	1,502	0,611	0,977	-1,375 ⁺ -0,010
2,694	1,641	0,633	1,071	-1,266 ⁺ -0,005

$[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.35- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,298	-1,592 ⁺ -0,002
0,194	0,440	0,311	0,329	-1,567 ⁺ -0,005
0,234	0,483	0,332	0,354	-1,528 ⁺ -0,003
0,276	0,525	0,351	0,377	-1,489 ⁺ -0,002
0,342	0,584	0,376	0,409	-1,457 ⁺ -0,001
0,480	0,693	0,417	0,466	-1,445 ⁺ -0,002
0,611	0,782	0,447	0,512	-1,421 ⁺ -0,002
0,686	0,829	0,461	0,535	-1,413 ⁺ -0,002
0,891	0,944	0,494	0,592	-1,328 ⁺ -0,011
1,097	1,047	0,521	0,642	-1,291 ⁺ -0,002
1,301	1,141	0,543	0,688	-1,244 ⁺ -0,002
1,508	1,228	0,561	0,731	-1,209 ⁺ -0,004
1,712	1,308	0,577	0,770	-1,199 ⁺ -0,006
2,123	1,457	0,604	0,846	-1,140 ⁺ -0,009
2,533	1,592	0,625	0,916	-1,025 ⁺ -0,010

continuação da Tabela 6.35.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,308	-1,792 [±] 0,002
0,194	0,440	0,311	0,341	-1,762 [±] 0,007
0,234	0,483	0,332	0,368	-1,768 [±] 0,001
0,276	0,525	0,351	0,394	-1,761 [±] 0,003
0,342	0,584	0,376	0,431	-1,750 [±] 0,004
0,480	0,693	0,417	0,496	-1,710 [±] 0,004
0,611	0,782	0,447	0,550	-1,673 [±] 0,001
0,686	0,829	0,461	0,577	-1,658 [±] 0,003
0,891	0,944	0,494	0,647	-1,623 [±] 0,001
1,097	1,047	0,521	0,710	-1,592 [±] 0,001
1,301	1,141	0,543	0,768	-1,503 [±] 0,002
1,508	1,228	0,561	0,824	-1,493 [±] 0,005
1,712	1,308	0,577	0,877	-1,444 [±] 0,006
2,123	1,457	0,604	0,977	-1,380 [±] 0,009
2,533	1,592	0,625	1,073	-1,316 [±] 0,009

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = \text{F}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.36- Valores relativos a μ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, supondo Hg^{2+} como espécie predominante.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (1ª etapa)	$\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,293	-1,592 ⁺ -0,002
0,199	0,446	0,314	0,326	-1,527 ⁺ -0,002
0,244	0,494	0,337	0,352	-1,525 ⁺ -0,002
0,292	0,541	0,357	0,376	-1,493 ⁺ -0,001
0,366	0,605	0,384	0,409	-1,469 ⁺ -0,002
0,523	0,723	0,427	0,465	-1,445 ⁺ -0,002
0,672	0,820	0,459	0,508	-1,418 ⁺ -0,007
0,757	0,870	0,474	0,530	-1,430 ⁺ -0,005
0,988	0,994	0,507	0,583	-1,378 ⁺ -0,003
1,221	1,105	0,534	0,630	-1,352 ⁺ -0,003
1,452	1,205	0,556	0,671	-1,355 ⁺ -0,001
1,686	1,298	0,575	0,710	-1,288 ⁺ -0,001
1,917	1,385	0,591	0,746	-1,223 ⁺ -0,009
2,381	1,543	0,618	0,812	-1,092 ⁺ -0,029
2,846	1,687	0,639	0,873	-1,025 ⁺ -0,001

continuação da Tabela 6.36.

μ	$\sqrt{\mu}$	$1,018 \sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu})$	$\sqrt{\mu} / (1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$ (2ª etapa)	$\log(k_{2\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,152	0,389	0,285	0,305	-1,792 [±] 0,002
0,199	0,446	0,314	0,341	-1,769 [±] 0,003
0,244	0,494	0,337	0,371	-1,770 [±] 0,002
0,292	0,541	0,357	0,399	-1,747 [±] 0,001
0,366	0,605	0,384	0,437	-1,736 [±] 0,003
0,523	0,723	0,427	0,505	-1,701 [±] 0,001
0,672	0,820	0,459	0,560	-1,672 [±] 0,002
0,757	0,870	0,474	0,589	-1,654 [±] 0,003
0,988	0,994	0,507	0,659	-1,592 [±] 0,001
1,221	1,105	0,534	0,724	-1,544 [±] 0,004
1,452	1,205	0,556	0,783	-1,517 [±] 0,006
1,686	1,298	0,575	0,840	-1,483 [±] 0,003
1,917	1,385	0,591	0,893	-1,444 [±] 0,009
2,381	1,543	0,618	0,995	-1,351 [±] 0,012
2,846	1,687	0,639	1,092	-1,264 [±] 0,005

$[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = 25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$.

Valores de força iônica em molalidade.

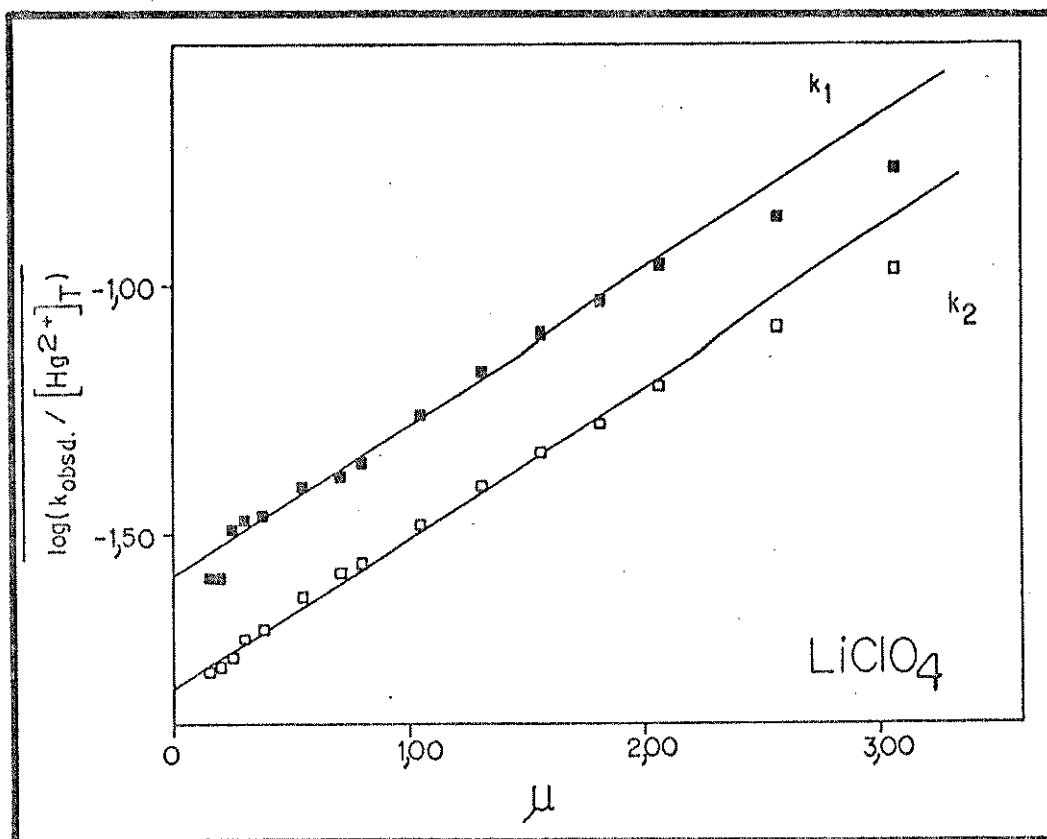


Figura 6.48- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II) , sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

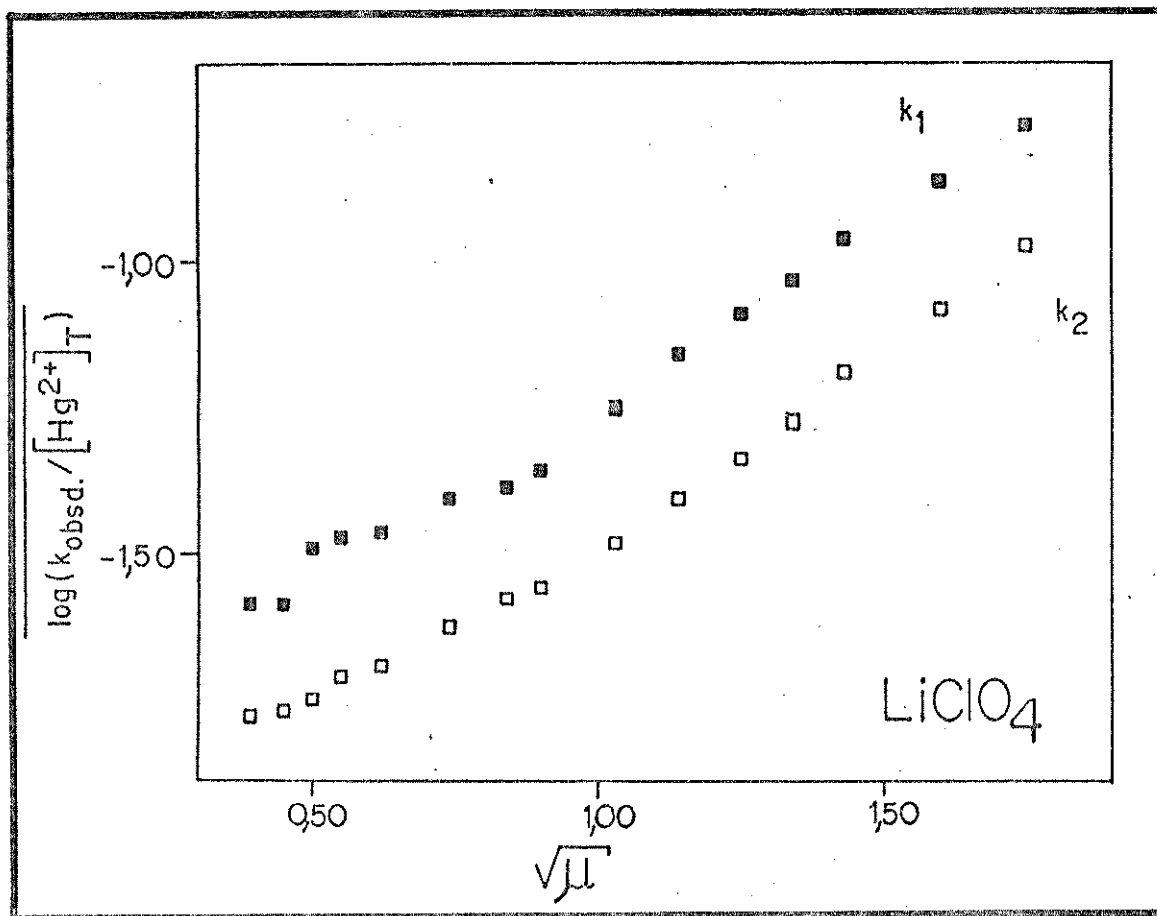


Figura 6.49- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

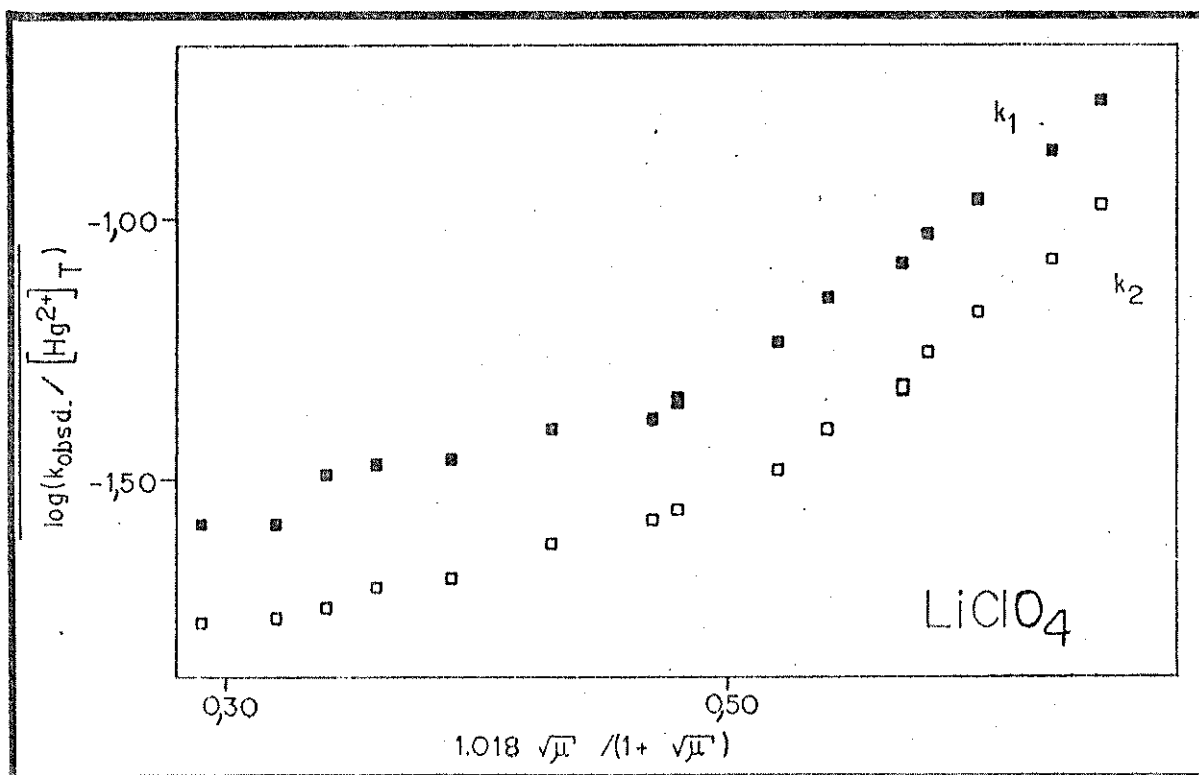


Figura 6.50- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $\text{Y} = \text{F}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

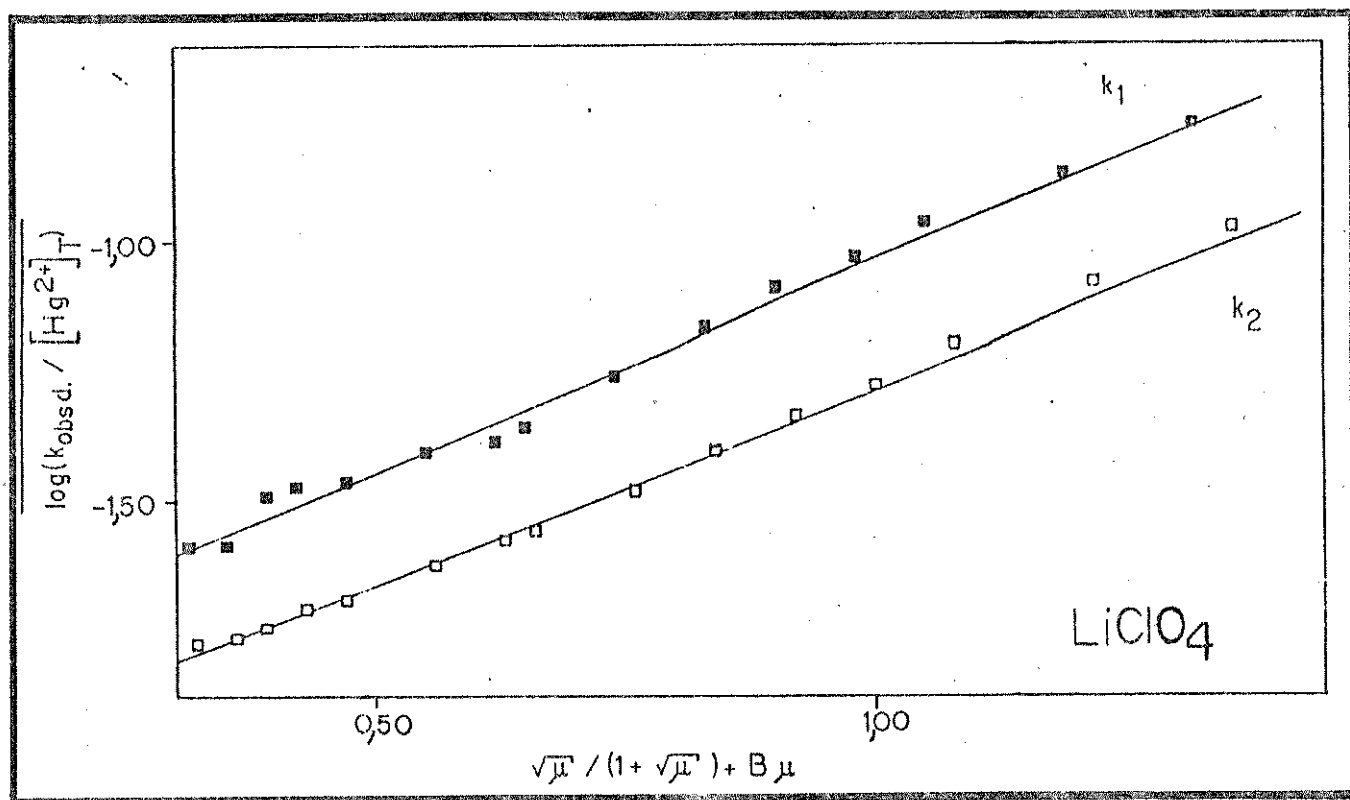


Figura 6.51- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se LiClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

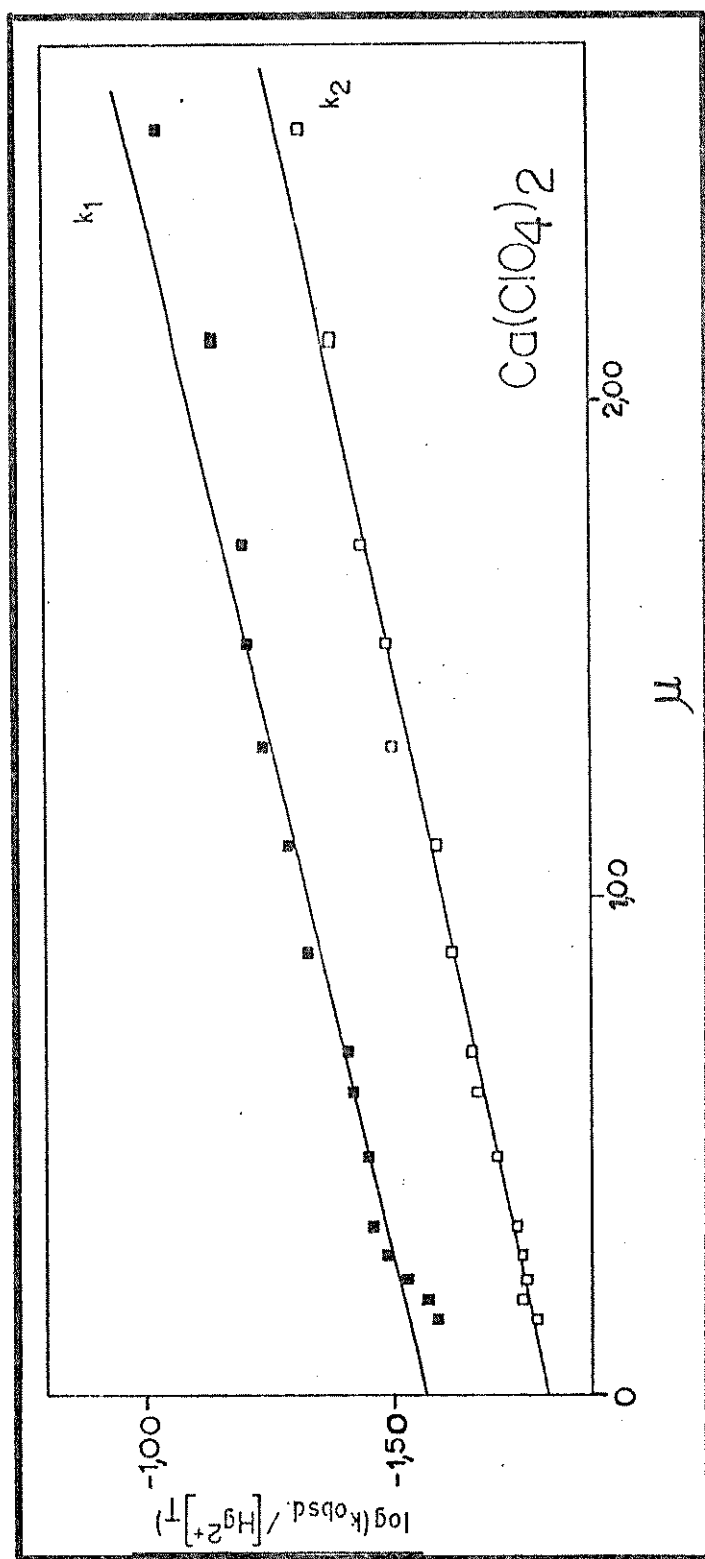


Figura 6.52- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo - se Hg^{2+} como espécie predominante.

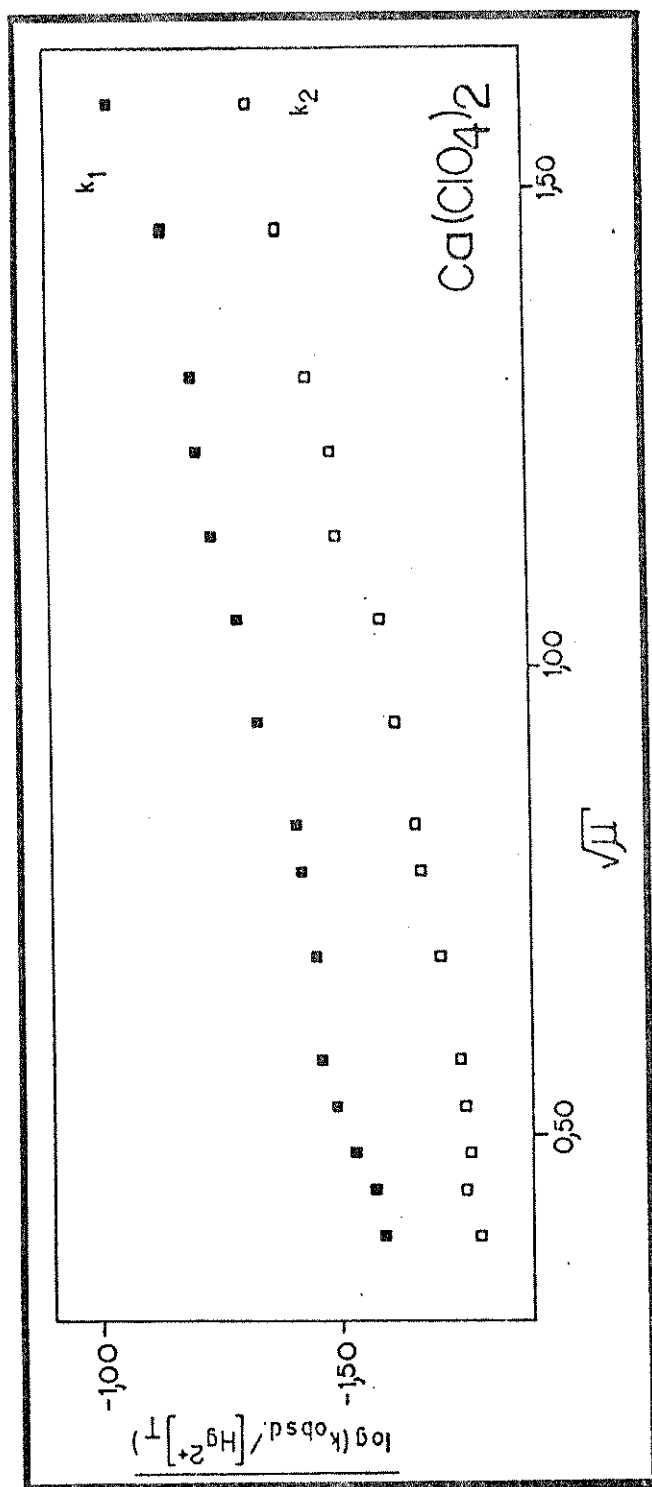


Figura 6.53- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{I}$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} M$, com $Y = F; [Hg^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo - se Hg^{2+} como espécie predominante.

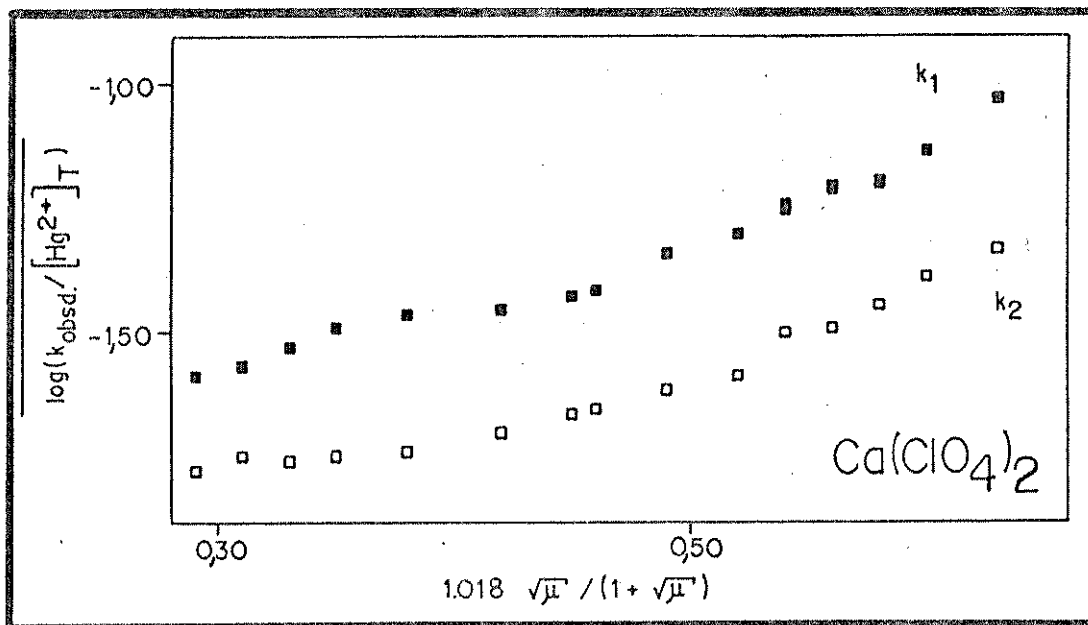


Figura 6.54- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $1,018 \sqrt{\mu}/(1 + \sqrt{\mu})$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

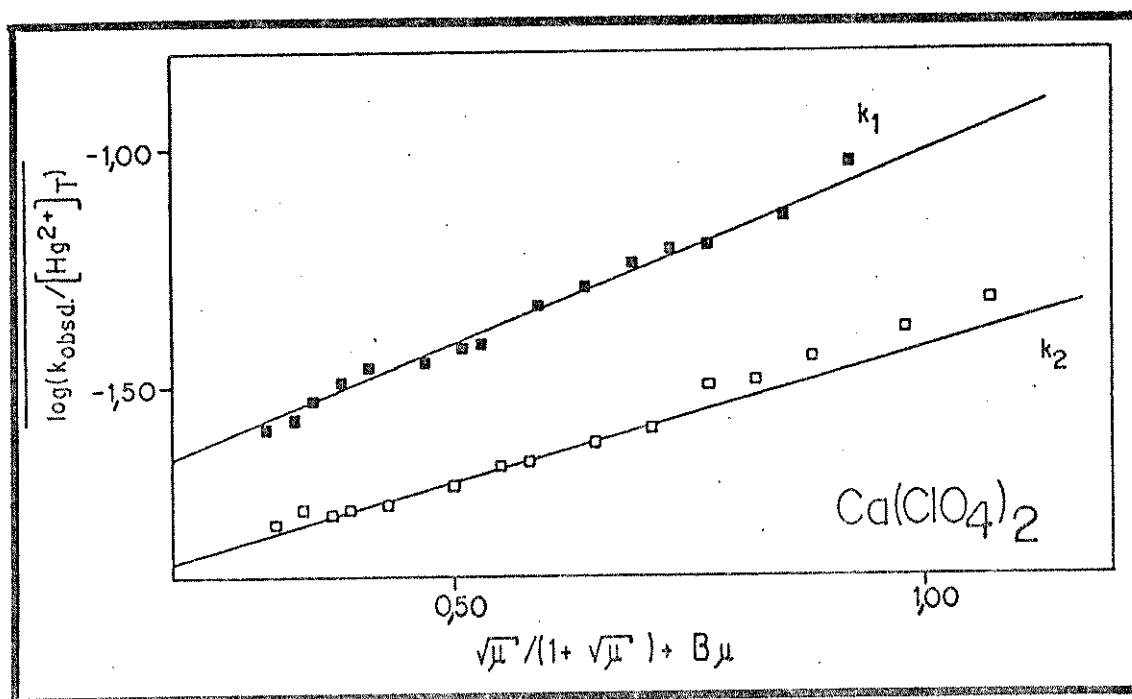


Figura 6.55- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

Verificamos que os gráficos obtidos, considerando-se como predominante a espécie Hg^{2+} , são semelhantes aos que consideram como predominante a espécie $HgClO_4^+$. Observa-se também que, neste caso, são os gráficos que relacionam o logaritmo das constantes de velocidade com as funções de força iônica, μ e $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, os que mostram melhor linearidade, para as duas etapas da reação.

Estes dois gráficos, relacionados aos eletrólitos $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$ e $Ba(ClO_4)_2$, encontram-se no Apêndice 5.

Todas as considerações feitas para o caso anterior, quando se considerava $HgClO_4^+$ como espécie predominante, valem para este caso, onde se considera Hg^{2+} como espécie predominante.

A seguir, nas Tabelas 6.37 e 6.38, serão relacionados os valores de $\log k_o$ e $Z_1 Z_2$, referentes às duas etapas da reação e aos cinco eletrólitos estudados, admitindo-se, como predominante, a espécie Hg^{2+} .

Os métodos utilizados para o cálculo destes parâmetros foram

os mesmos empregados anteriormente, na obtenção das Tabelas 6.29 e 6.30.

Tabela 6.37- Valores de $\log k_o$ e $Z_1 Z_2$, obtidos a partir do gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ .

eletrólito	$\log k_o$	$Z_1 Z_2$	$\log k_o$	$Z_1 Z_2$
	1ª etapa		2ª etapa	
$LiClO_4$	$-1,590 \pm 0,014$	$0,314 \pm 0,016$	$-1,826 \pm 0,006$	$0,315 \pm 0,011$
$NaClO_4$	$-1,531 \pm 0,026$	$0,310 \pm 0,030$	$-1,802 \pm 0,008$	$0,295 \pm 0,011$
$Mg(ClO_4)_2$	$-1,606 \pm 0,007$	$0,253 \pm 0,006$	$-1,807 \pm 0,005$	$0,206 \pm 0,004$
$Ca(ClO_4)_2$	$-1,562 \pm 0,013$	$0,239 \pm 0,018$	$-1,816 \pm 0,006$	$0,216 \pm 0,008$
$Ba(ClO_4)_2$	$-1,572 \pm 0,015$	$0,182 \pm 0,009$	$-1,808 \pm 0,005$	$0,207 \pm 0,006$
valor médio	$-1,572 \pm 0,026$	$0,260 \pm 0,049$	$-1,812 \pm 0,008$	$0,248 \pm 0,047$
$[Cob]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$.				

Tabela 6.38- Valores de $\log k_o$ e Z_1Z_2 , obtidos juntamente com o cálculo do parâmetro B, a partir de dados experimentais.

eletrólito	$\log k_o$	Z_1Z_2	$\log k_o$	Z_1Z_2
	1ª etapa		2ª etapa	
$LiClO_4$	$-1,782 \pm 0,004$	$0,581 \pm 0,012$	$-1,972 \pm 0,009$	$0,483 \pm 0,030$
$NaClO_4$	$-1,742 \pm 0,001$	$0,646 \pm 0,003$	$-1,979 \pm 0,005$	$0,541 \pm 0,016$
$Mg(ClO_4)_2$	$-1,752 \pm 0,001$	$0,557 \pm 0,001$	$-1,877 \pm 0,006$	$0,227 \pm 0,019$
$Ca(ClO_4)_2$	$-1,763 \pm 0,001$	$0,663 \pm 0,001$	$-1,867 \pm 0,006$	$0,174 \pm 0,020$
$Ba(ClO_4)_2$	$-1,759 \pm 0,004$	$0,663 \pm 0,015$	$-1,890 \pm 0,005$	$0,261 \pm 0,017$
valor médio	$-1,760 \pm 0,013$	$0,622 \pm 0,044$	$-1,917 \pm 0,048$	$0,337 \pm 0,147$

$[Cob]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$;
temp.=25,0°C; $\lambda = 470 nm$.

Comparando os valores, um a um, das Tabelas 6.29 e 6.37 e das Tabelas 6.30 e 6.38, observamos que os primeiros, relativos às Tabelas 6.29 e 6.37, apresentam melhor correlação do que os últimos, relativos às Tabelas 6.30 e 6.38.

Ao compararmos os valores das médias, verificamos serem praticamente iguais, dentro do erro encontrado, para os dois casos, separadamente.

Então, a mesma discussão feita anteriormente, relativa às Tabelas 6.29 e 6.30 é válida aqui, para as Tabelas 6.37 e 6.38.

Novamente, podemos dizer que o sistema em questão é melhor representado, quando relacionamos o logarítmo das constantes de velocidade de segunda ordem com a força iônica μ .

Cabe, por fim, acrescentar que não há diferença nos resultados obtidos, quando se considera $HgClO_4^+$ ou Hg^{2+} , como espécie predominante.

Se os estudos publicados na literatura (6,7), sobre esta

reação, considerassem HgClO_4^+ como predominante e, se nós considerássemos Hg^{2+} , como predominante, os resultados obtidos, nos dois casos, seriam os mesmos.

O que podemos dizer é que o estudo da variação da força iônica, no meio reacional, não nos fornece resultados conclusivos a respeito da espécie, envolvendo o íon Hg(II) , que estaria reagindo com as benzilcobaloximas, nas duas etapas da reação.

A única afirmativa que podemos fazer, baseada nos valores de $Z_1 Z_2$ obtidos, é que a multiplicidade de espécies, que podem existir em solução, torna muito complexo o sistema em estudo.

A opção de considerarmos aqui HgClO_4^+ como predominante, deve-se, exclusivamente, ao resultado encontrado por Davies (17).

Ainda com relação a estes dados, calculou-se a concentração total de íons perclorato, presentes na solução, para cada valor de força iônica dos cinco eletrólitos estudados.

Depois, graficou-se $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $[\text{ClO}_4^-]_T$, com a finalidade de se verificar como o logaritmo das constantes de velocidade varia com a concentração de íons perclorato e, desse modo, obterem-se mais informações a cerca deste sistema.

A seguir, estão relacionadas as tabelas e os gráficos obtidos de tais cálculos.

Tabela 6.39- Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito LiClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,134	$-1,592 \pm 0,002$	$-1,792 \pm 0,002$
0,168	0,184	$-1,592 \pm 0,002$	$-1,780 \pm 0,008$
0,218	0,234	$-1,490 \pm 0,004$	$-1,759 \pm 0,001$
0,268	0,284	$-1,474 \pm 0,003$	$-1,723 \pm 0,001$
0,350	0,365	$-1,455 \pm 0,001$	$-1,699 \pm 0,003$
0,519	0,534	$-1,397 \pm 0,001$	$-1,632 \pm 0,009$

continuação da Tabela 6.39.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,679	0,694	$-1,382 \pm 0,001$	$-1,581 \pm 0,002$
0,770	0,784	$-1,346 \pm 0,001$	$-1,555 \pm 0,003$
1,021	1,035	$-1,253 \pm 0,001$	$-1,476 \pm 0,006$
1,272	1,285	$-1,162 \pm 0,001$	$-1,398 \pm 0,006$
1,522	1,534	$-1,089 \pm 0,005$	$-1,330 \pm 0,012$
1,773	1,784	$-1,034 \pm 0,006$	$-1,270 \pm 0,004$
2,024	2,034	$-0,961 \pm 0,007$	$-1,192 \pm 0,013$
2,525	2,534	$-0,855 \pm 0,005$	$-1,079 \pm 0,011$
3,028	3,035	$-0,756 \pm 0,005$	$-0,972 \pm 0,010$

$[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$;
temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$. Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.40- Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito NaClO_4 , supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,134	$-1,592 \pm 0,002$	$-1,792 \pm 0,002$
0,169	0,185	$-1,544 \pm 0,005$	$-1,768 \pm 0,004$
0,218	0,234	$-1,481 \pm 0,006$	$-1,749 \pm 0,004$
0,269	0,285	$-1,449 \pm 0,005$	$-1,724 \pm 0,002$
0,349	0,364	$-1,372 \pm 0,001$	$-1,686 \pm 0,001$
0,518	0,533	$-1,354 \pm 0,003$	$-1,633 \pm 0,001$
0,681	0,696	$-1,274 \pm 0,007$	$-1,606 \pm 0,009$
0,769	0,783	$-1,299 \pm 0,004$	$-1,577 \pm 0,003$
1,020	1,033	$-1,219 \pm 0,001$	$-1,476 \pm 0,002$
1,273	1,286	$-1,050 \pm 0,006$	$-1,392 \pm 0,003$
1,524	1,536	$-0,978 \pm 0,003$	$-1,327 \pm 0,003$
1,773	1,784	$-0,983 \pm 0,008$	$-1,256 \pm 0,027$

continuação da Tabela 6.40.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
2,024	2,034	$-0,961 \pm 0,004$	$-1,202 \pm 0,009$
2,526	2,535	$-0,824 \pm 0,015$	$-1,108 \pm 0,011$
3,025	3,033	-	$-0,990 \pm 0,005$

$[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$;
temp.=25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$. Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.41- Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,134	$-1,592 \pm 0,002$	$-1,792 \pm 0,002$
0,163	0,164	$-1,560 \pm 0,001$	$-1,760 \pm 0,010$
0,206	0,193	$-1,552 \pm 0,002$	$-1,764 \pm 0,002$
0,251	0,223	$-1,511 \pm 0,002$	$-1,750 \pm 0,002$
0,321	0,269	$-1,465 \pm 0,004$	$-1,729 \pm 0,002$
0,469	0,367	$-1,432 \pm 0,007$	$-1,694 \pm 0,012$
0,609	0,461	$-1,416 \pm 0,006$	$-1,663 \pm 0,003$
0,689	0,514	$-1,406 \pm 0,007$	$-1,652 \pm 0,002$
0,907	0,659	$-1,351 \pm 0,002$	$-1,604 \pm 0,001$
1,127	0,805	$-1,318 \pm 0,001$	$-1,571 \pm 0,001$
1,345	0,950	$-1,283 \pm 0,003$	$-1,523 \pm 0,001$
1,566	1,097	$-1,208 \pm 0,007$	$-1,490 \pm 0,009$
1,784	1,242	$-1,142 \pm 0,001$	$-1,449 \pm 0,006$
2,222	1,533	$-1,086 \pm 0,006$	$-1,375 \pm 0,010$
2,660	1,824	$-1,041 \pm 0,009$	$-1,266 \pm 0,005$

$[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$;
temp.=25,0°C; $\lambda = 470 \text{ nm}$. Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.42- Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e às constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,134	-1,592 [±] 0,002	-1,792 [±] 0,002
0,160	0,162	-1,567 [±] 0,005	-1,762 [±] 0,007
0,200	0,189	-1,528 [±] 0,003	-1,768 [±] 0,001
0,242	0,217	-1,489 [±] 0,002	-1,761 [±] 0,003
0,308	0,261	-1,457 [±] 0,001	-1,750 [±] 0,004
0,447	0,353	-1,445 [±] 0,002	-1,710 [±] 0,004
0,578	0,440	-1,421 [±] 0,002	-1,673 [±] 0,001
0,653	0,490	-1,413 [±] 0,002	-1,658 [±] 0,003
0,857	0,626	-1,328 [±] 0,011	-1,623 [±] 0,001
1,064	0,763	-1,291 [±] 0,002	-1,592 [±] 0,001
1,268	0,899	-1,244 [±] 0,002	-1,503 [±] 0,002
1,474	1,036	-1,209 [±] 0,004	-1,493 [±] 0,005
1,679	1,172	-1,199 [±] 0,006	-1,444 [±] 0,006
2,089	1,445	-1,140 [±] 0,009	-1,380 [±] 0,009
2,500	1,718	-1,025 [±] 0,010	-1,316 [±] 0,009

$[\text{Cob}]_T=4,86-4,97\times10^{-4}\text{M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T=1,66-1,67\times10^{-2}\text{M}$; $[\text{H}^+]=0,10\text{M}$;
temp.=25,0°C; $\lambda =470\text{nm}$. Valores de força iônica em molalidade.

Tabela 6.43- Valores relativos a μ , $[\text{ClO}_4^-]_T$ e as constantes de velocidade de segunda ordem para o eletrólito $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, supondo HgClO_4^+ como espécie predominante.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,118	0,134	-1,592 [±] 0,002	-1,792 [±] 0,002
0,166	0,166	-1,527 [±] 0,002	-1,769 [±] 0,003
0,211	0,196	-1,525 [±] 0,002	-1,770 [±] 0,002
0,259	0,228	-1,493 [±] 0,001	-1,747 [±] 0,001

continuação da Tabela 6.43.

μ	$[\text{ClO}_4^-]_T$	$\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$	$\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$
0,333	0,277	$-1,469 \pm 0,002$	$-1,736 \pm 0,003$
0,490	0,381	$-1,445 \pm 0,002$	$-1,701 \pm 0,001$
0,638	0,480	$-1,418 \pm 0,007$	$-1,672 \pm 0,002$
0,723	0,537	$-1,430 \pm 0,005$	$-1,654 \pm 0,003$
0,954	0,690	$-1,378 \pm 0,003$	$-1,592 \pm 0,001$
1,188	0,845	$-1,352 \pm 0,003$	$-1,544 \pm 0,004$
1,419	0,999	$-1,355 \pm 0,001$	$-1,517 \pm 0,006$
1,652	1,154	$-1,288 \pm 0,001$	$-1,483 \pm 0,003$
1,883	1,308	$-1,223 \pm 0,009$	$-1,444 \pm 0,009$
2,348	1,616	$-1,092 \pm 0,029$	$-1,351 \pm 0,012$
2,812	1,925	$-1,025 \pm 0,001$	$-1,264 \pm 0,005$

$[\text{Cob}]_T = 4,86 - 4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y = \text{F}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$;
temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$. Valores de força iônica em molalidade.

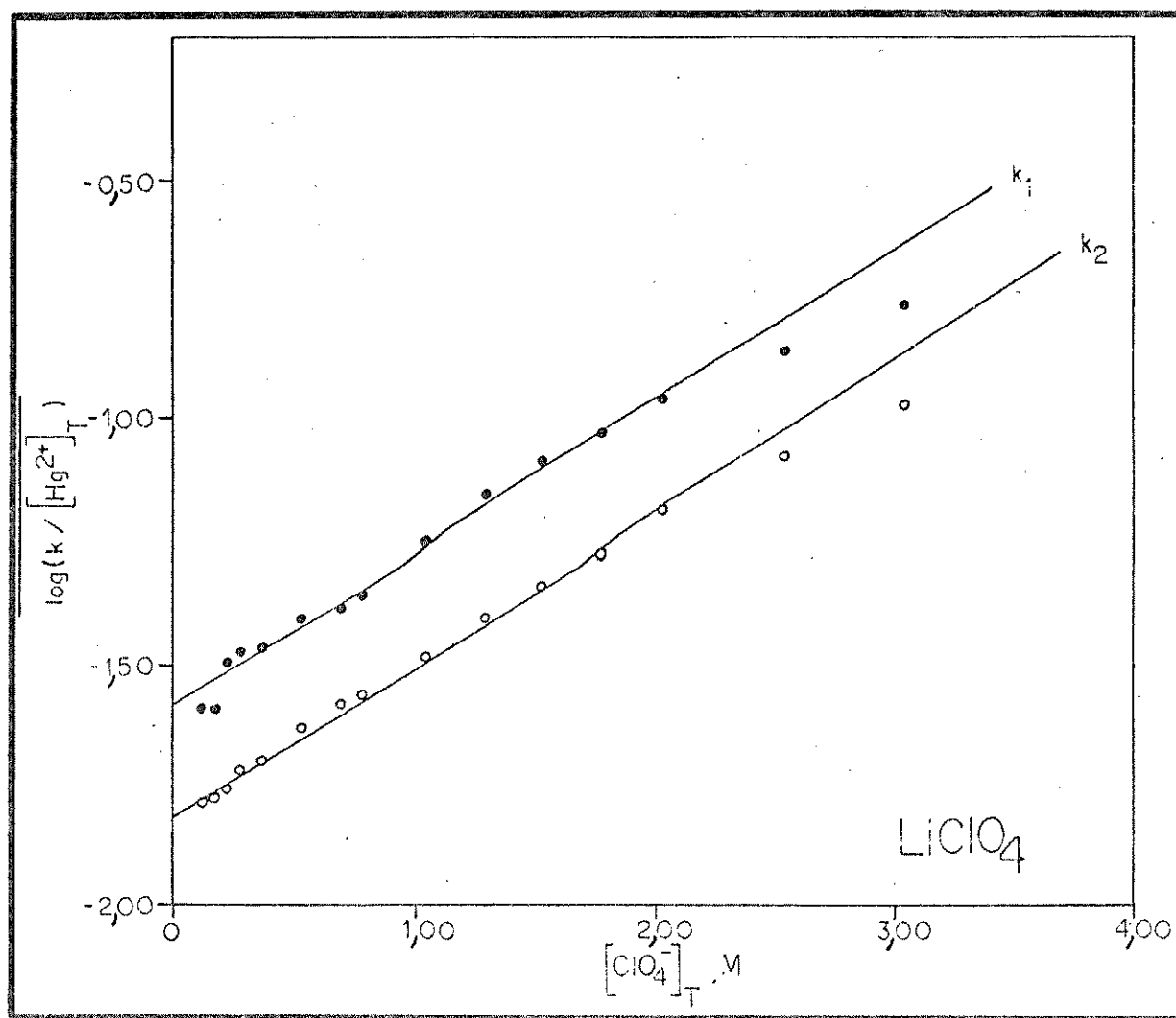


Figura 6.56- Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de $Hg(II)$, sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $LiClO_4$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$.

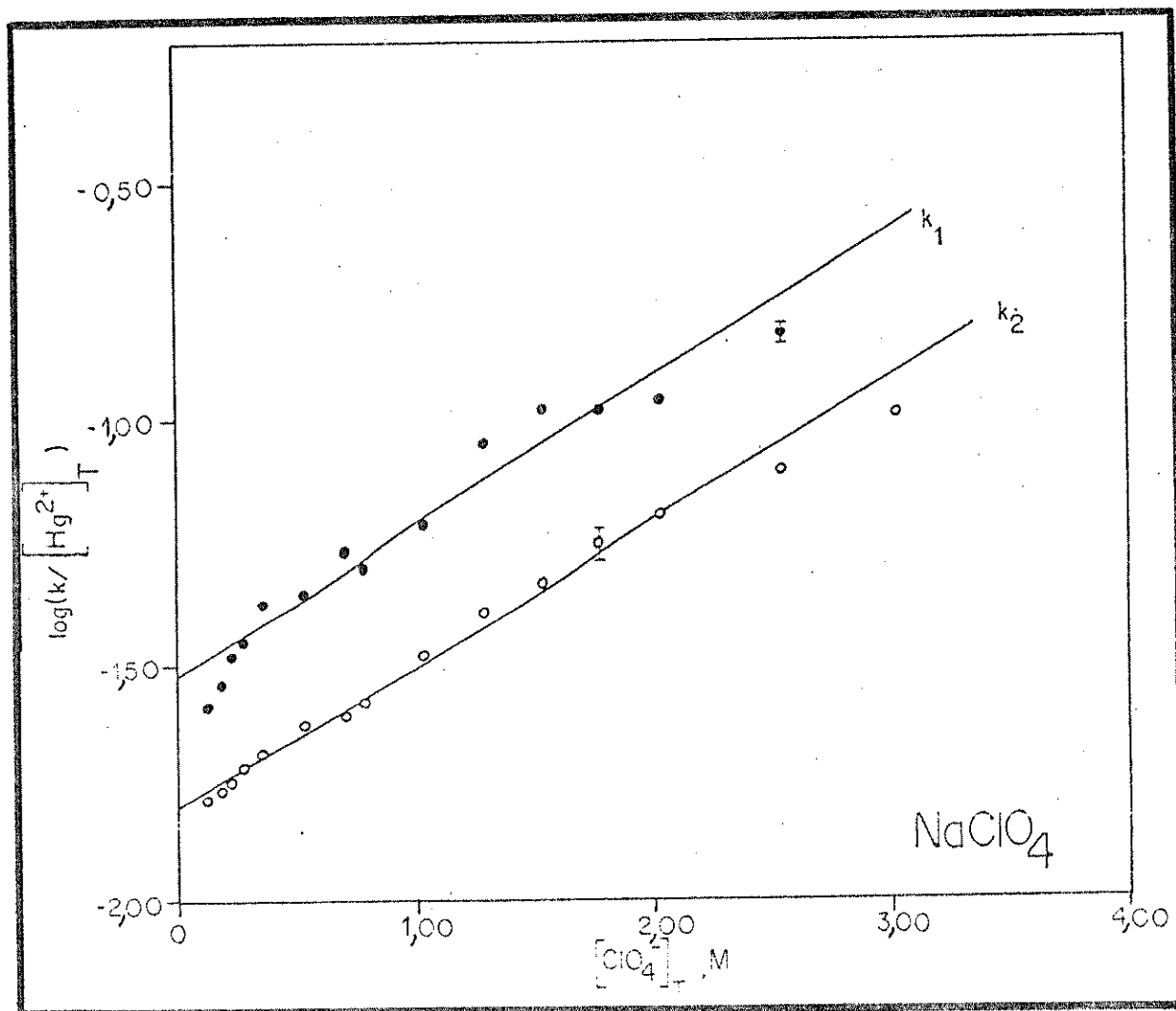


Figura 6.57- Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $NaClO_4$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$.

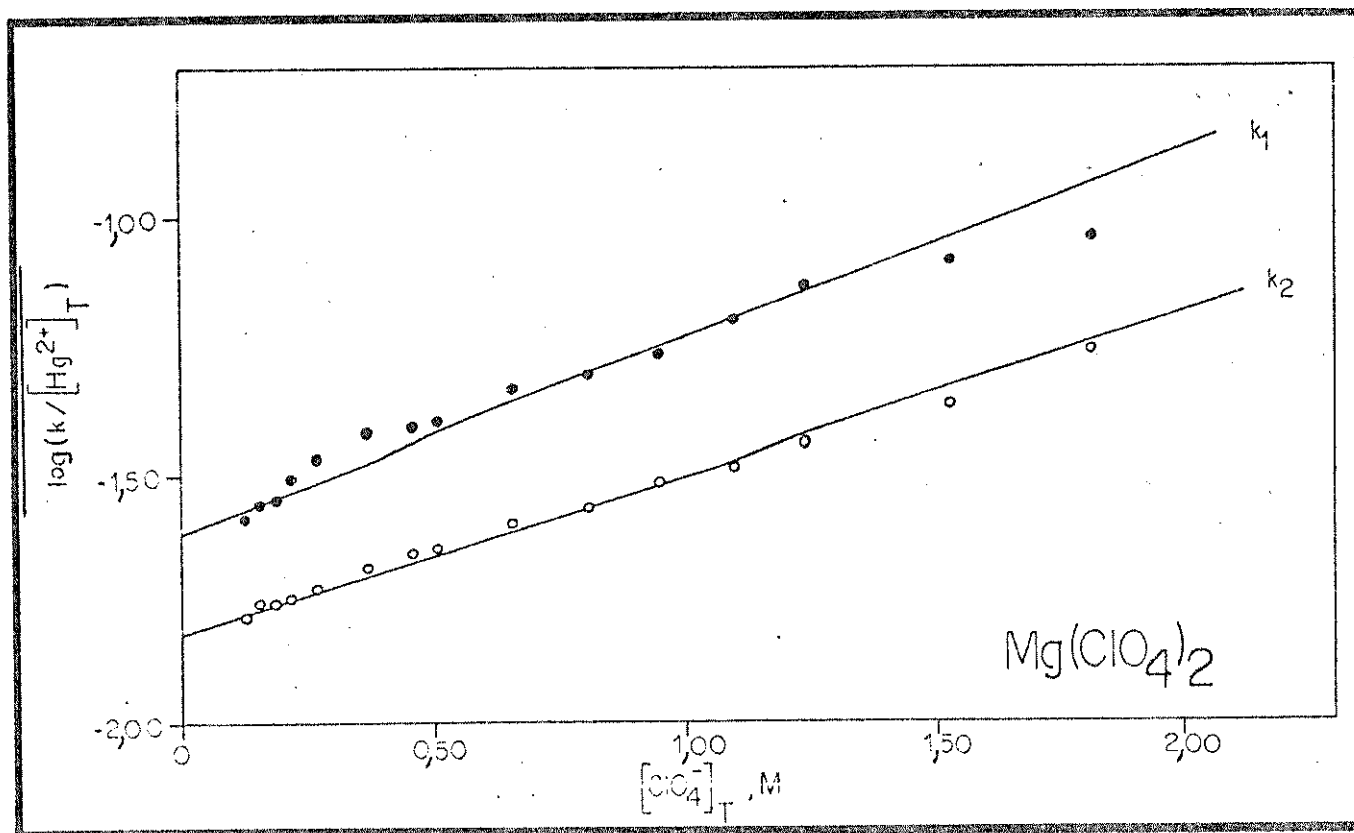


Figura 6.58- Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Mg(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$.

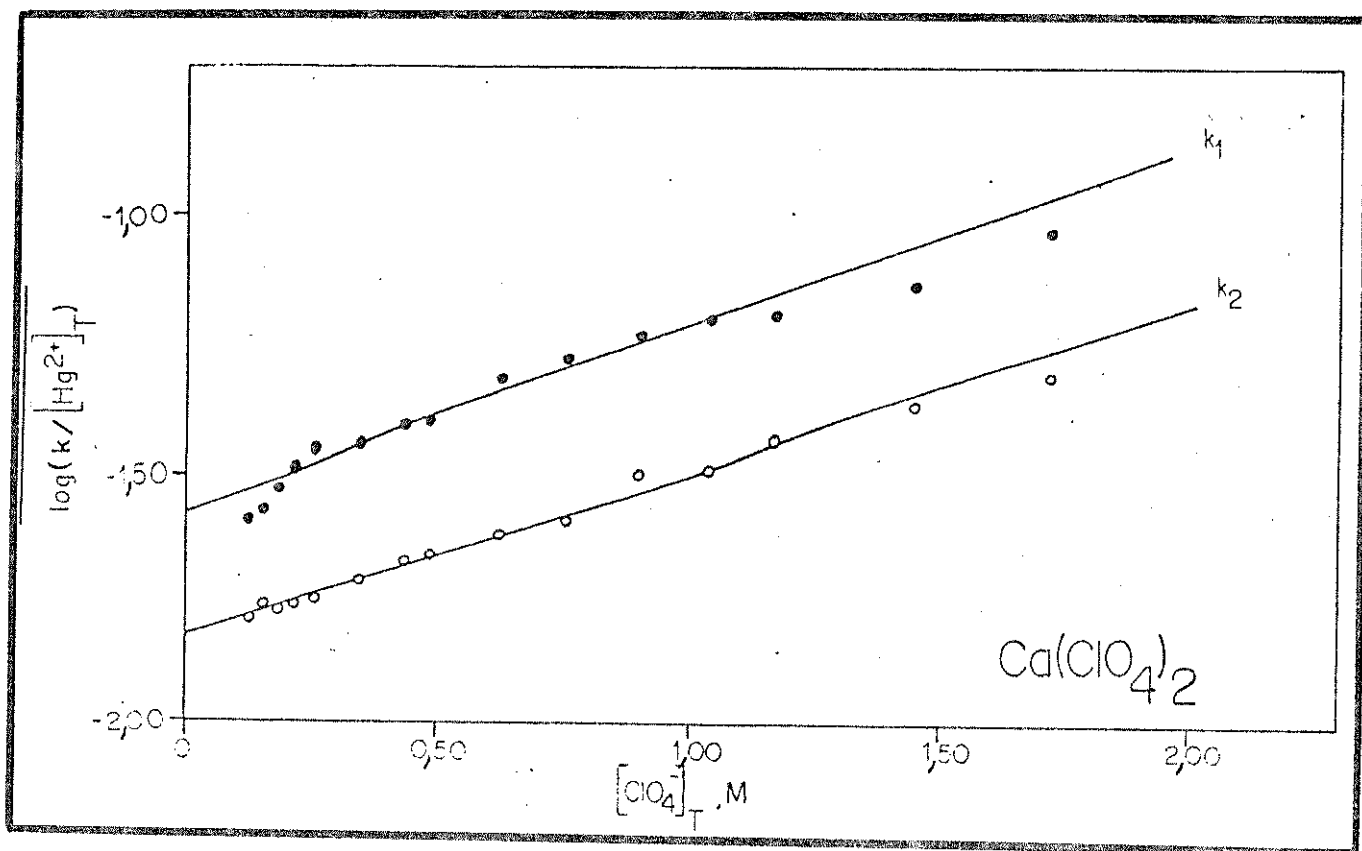


Figura 6.59- Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ca(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$.

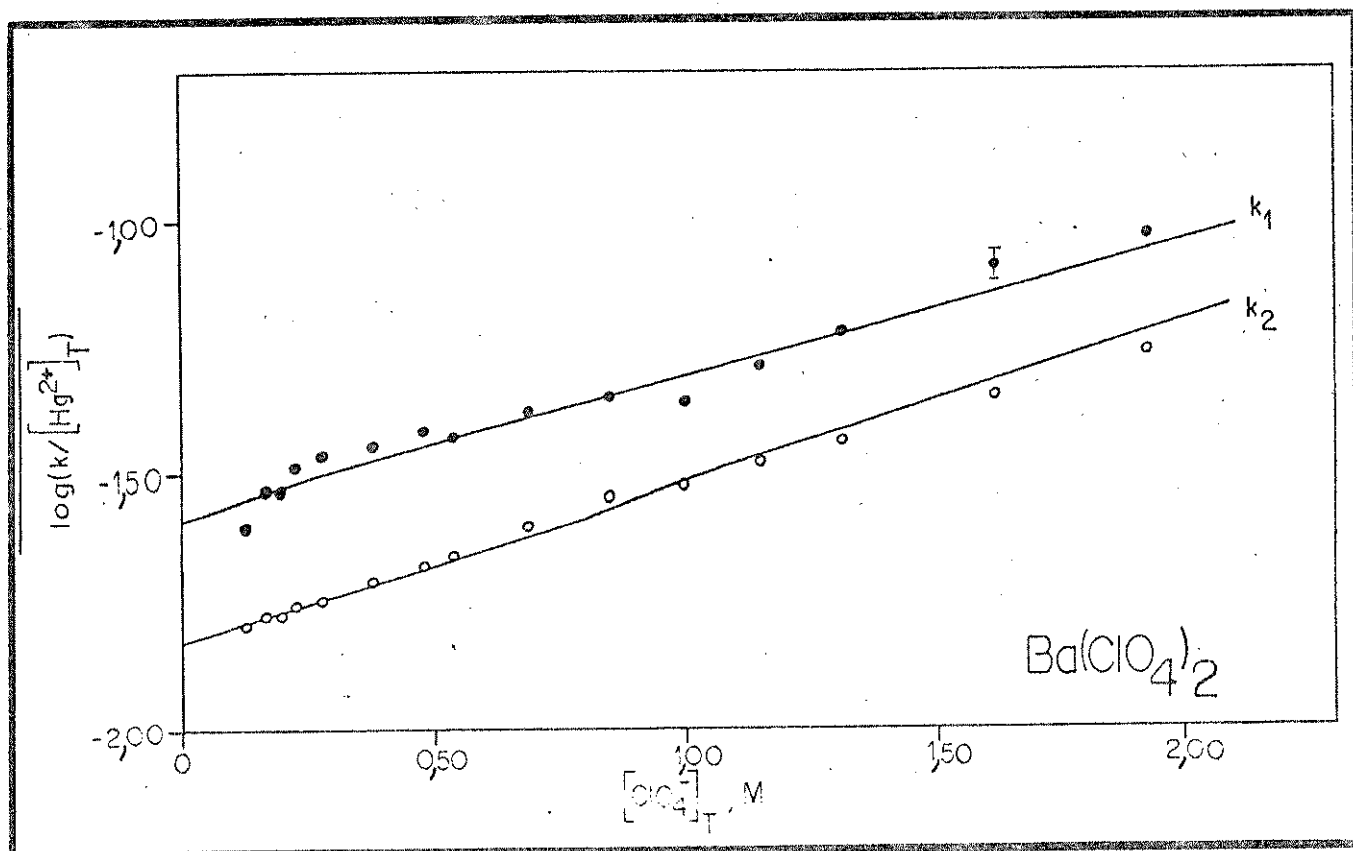


Figura 6.60- Gráfico de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ba(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo $HgClO_4^+$ como espécie predominante. $\log(k/[Hg^{2+}]_T) = \log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$.

Analisando-se esses gráficos, observa-se que há relação linear entre o logarítmo das constantes de velocidade de segunda ordem e a concentração total de íons perclorato em solução.

Verifica-se, também, desvio em altas concentrações de perclorato, como foi observado em altos valores de força iônica. Acredita-se que o desvio possa estar associado, de alguma forma, a alterações na concentração das espécies envolvendo Hg^{2+} e ClO_4^- (HgClO_4^+ , $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_3]^-$ e $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_4]^{2-}$).

A partir dos valores de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ e $[\text{ClO}_4^-]_T$, utilizando-se um programa computacional (capítulo 5, páginas 96-97), calculou-se a melhor reta associada a tais pontos, para cada eletrólito. A intersecção fornece o valor do logarítmo da constante de velocidade de segunda ordem, para as duas etapas da reação, separadamente, admitindo-se $[\text{ClO}_4^-]_T=0$. Isso significa que, neste ponto, Hg(II) existe, na solução, livre de qualquer influência ou complexação com íons ClO_4^- .

A Tabela 6.44 lista valores de intersecção, inclinação e coeficiente de correlação, para os cinco eletrólitos, obtidos do cálculo da melhor reta a passar pelos pontos dos gráficos, anteriormente mencionados (Figuras 6.56-6.60).

Na $[\text{ClO}_4^-]_T=0$, a espécie envolvendo íon Hg(II) , que reagirá com a cobaloxima, será Hg^{2+} , não havendo, no meio reacional, nenhuma das espécies de Hg(II) com íons perclorato.

Então, na ausência de perclorato, o logarítmo das constantes de velocidade de segunda ordem deve ser o mesmo, para cada etapa da reação, separadamente, seja qual for o eletrólito em que o estudo tenha se realizado.

Observou-se exatamente isso, sendo que a média dos valores de intersecção, relativos à primeira etapa da reação, para os cinco sais, é $-1,577 \pm 0,030$.

Esse valor concorda, perfeitamente, com o valor encontrado para $\log k_0$, obtido do gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , seja supondo HgClO_4^+ ($-1,564 \pm 0,026$), seja supondo Hg^{2+} , como espécie predominante ($-1,572 \pm 0,026$).

Tabela 6.44- Valores de intersecção, inclinação e coeficiente de correlação, obtidos dos gráficos de $\log(k/[Hg^{2+}]_T)$ versus $[ClO_4^-]_T$, para os cinco eletrólitos estudados.

eletrólito	intersecção	inclinação 1ª etapa	coef. de correlação
$LiClO_4$	$-1,585 \pm 0,014$	$0,315 \pm 0,016$	0,984
$NaClO_4$	$-1,526 \pm 0,025$	$0,311 \pm 0,030$	0,948
$Mg(ClO_4)_2$	$-1,619 \pm 0,007$	$0,380 \pm 0,009$	0,996
$Ca(ClO_4)_2$	$-1,574 \pm 0,013$	$0,359 \pm 0,027$	0,965
$Ba(ClO_4)_2$	$-1,582 \pm 0,015$	$0,273 \pm 0,014$	0,983
valor médio	$-1,577 \pm 0,030$	$0,328 \pm 0,038$	
		2ª etapa	
$LiClO_4$	$-1,821 \pm 0,006$	$0,316 \pm 0,011$	0,992
$NaClO_4$	$-1,798 \pm 0,008$	$0,296 \pm 0,011$	0,991
$Mg(ClO_4)_2$	$-1,817 \pm 0,005$	$0,311 \pm 0,007$	0,997
$Ca(ClO_4)_2$	$-1,826 \pm 0,007$	$0,325 \pm 0,012$	0,991
$Ba(ClO_4)_2$	$-1,819 \pm 0,005$	$0,311 \pm 0,010$	0,994
valor médio	$-1,816 \pm 0,010$	$0,312 \pm 0,009$	

$[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$;
temp.=25,0°C; $\lambda = 470 nm$.

Na segunda etapa da reação, a média dos valores de intersecção, para os cinco sais, obtida neste estudo, é $-1,816 \pm 0,010$, concordando com o valor encontrado para $\log k_o$, obtido do gráfico de $\log(k_{obsd}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , seja supondo $HgClO_4^+$ ($-1,804 \pm 0,008$), seja supondo Hg^{2+} , como espécie predominante ($-1,812 \pm 0,008$).

Este fato, de certo modo, vem a corroborar a escolha, feita anteriormente, com relação à melhor função de força iônica a represen

tar o sistema em estudo.

Com relação às inclinações obtidas, verifica-se que o valor destas é aproximadamente o mesmo, para as duas etapas da reação e os cinco sais de perclorato.

A reta ascendente, encontrada nestes gráficos (Figuras 6.56 - 6.60), para as duas etapas da reação e para os cinco eletrólitos, indica que, ao se adicionarem íons perclorato, no meio reacional, a velocidade da reação aumenta.

Há uma explicação para esse comportamento.

A velocidade de reações em solução pode depender de colisões, que uma espécie reagente tenha com outra. Considerando como reagentes duas espécies, A e B, sabemos que, em solução, suas moléculas estão dentro de uma *gaiola* (38), envolvidas por moléculas do solvente.

Desse modo, as moléculas reagentes difundem-se lentamente, através da solução, colidindo, muitas vezes. Esta difusão pode ser descrita como o movimento das partículas de soluto de uma gaiola a outra. Eventualmente, partículas dos dois reagentes, A e B, podem acabar na mesma gaiola. Esta situação é chamada de *encontro* e tem um tempo de duração maior do que uma colisão em fase gasosa. Uma vez na mesma gaiola, as partículas reagentes podem colidir, entre si, centenas de vezes, antes de ocorrer reação ou que escapem da gaiola.

A proposta para o sistema em questão é a seguinte.

Os reagentes, em solução, são espécies neutras ou positivas. Ao adicionarmos perclorato, um íon negativo, este irá solvatar ou interagir, com as espécies em solução. Poderá interagir com o íon Hg^{2+} , dando origem a uma série de espécies, já mencionadas. Relativamente às espécies presentes em solução, no entanto, os íons perclorato podem "engaiolar" juntas, moléculas de dois reagentes, uma vez que estas são positivas ou neutras e o perclorato é negativo. Tal fato ocasionará aumento na velocidade da reação.

Verifica-se, então, que o perclorato participa, no sistema, de duas formas diferentes, ou seja, dá origem a uma série de espécies, ao interagir com o íon Hg^{2+} , e aumenta a velocidade da reação, quando "engaiola", juntas, moléculas dos dois reagentes.

Com isto, finalizamos a parte referente a resultados obtidos e à discussão dos mesmos.

No próximo capítulo, usaremos todas as conclusões, aqui relacionadas, como base para a proposta de um mecanismo para esta reação.

6.9 - Bibliografia

- 1- Schrauzer, G.N.; Lee, L.P.; Sibert, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.* (1970), 92, 2997.
- 2- Brown, D.G.; *Prog. Inorg. Chem.* (1973), 18, 177.
- 3- Yamano, Y.; Masuda, I.; Shinra, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1971), 44, 1581.
- 4- Latham, J.L.; "Cinética elementar de reação", trad. Mário T. Cattaldi, Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, p.43-44(1974).
- 5- Katakis, D.; Gordon, G.; "Mechanisms of Inorganic Reactions" , John Wiley and Sons, Inc.; New York, p.87-88(1987).
- 6- Adin, A.; Espenson, J.H.; *Chem. Commun.* (1971), 653.
- 7- Abley, P.; Dockal, E.R.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1973), 95, 3166.
- 8- Dockal, E.R.; resultados não publicados.
- 9- Wilkins, R.G.; "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", 1st. ed., Allyn and Bacon, Inc.; Boston, cap.1(1974).
- 10- Quilici, N.R.; Dockal, E.R.; 39ª Reunião Anual, SBPC, Brasília, DF, julho de 1987, 54-D2.2.
- 11- Quilici, N.R.; Dockal, E.R.; Vichi, E.J.S.; 40ª Reunião Anual, SBPC, São Paulo, S.P., 10-16 de julho de 1988, 75-D2.2.
- 12- Quilici, N.R.; Dockal, E.R.; Vichi, E.J.S.; 9º Encontro Regional de Química, SBQ, São Carlos, S.P., 5-8 de dezembro de 1990.
- 13- Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; "Química Inorgânica", 1ª ed., trad. Horácio Macedo, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, p.364(1982).
- 14- Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text", 4th. ed., Wiley-Interscience Publication, New York, p.602-604(1980).

- 15- Hancock, R.D.; Marsicano, F.; *J. Chem. Soc. Dalton*(1976),1832.
- 16- Chu, V.C.W.; Gruenwedel, D.W.; *Bioinorg. Chem.*(1977) ,7,169.
- 17- Davies, C.W.; "Progress in Reaction Kinetics", vol. 1, G.Porter, Ed.; Pergamon Press, Oxford, England, p.166-167(1961).
- 18- Crumbliss, A.L., et al.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*(1973),415.
- 19- Fritz, H.L., et al.; *J. Am. Chem. Soc.*(1974),96,2378.
- 20- Magnuson, V.E.; Weber, J.H.;*J. Organomet. Chem.*(1974),74,135.
- 21- Allen, R.J.; Bunton, C.A.; *Bioinorg. Chem.*(1976),5,311.
- 22- Hansch, C.; Leo, A.; "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John Wiley and Sons,Inc. , New York,(1979).
- 23- Tazuzher, G., et al.; *J. Organomet. Chem.*(1974),81,107.
- 24- March, J.; "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure", 2nd. ed., McGraw-Hill Kogakusha,LTD, Tokyo, cap.8 (1977).
- 25- Allinger, N.L., et al.; "Química Orgânica", 2ª ed., trad. Ricardo B. de Alencastro e outros, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, cap.15(1978).
- 26- Allinger, N.L., et al.; "Química Orgânica", 2ª ed., trad. Ricardo B. de Alencastro e outros, Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, p.473(1978).
- 27- Wilkins, R.G.; "The Study of Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes", 1st. ed., Allyn and Bacon,Inc.; Boston, cap.2(1974).
- 28- Halpern, J.; Tinker, H.B.; *J. Am. Chem. Soc.*(1967),89,6427.
- 29- Matteson, D.S.; "Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements", Academic Press, Inc.; New York, p.19, 20,204-206(1974).
- 30- Quilici, N.R.; Dockal, E.R.; Vichi, E.J.S.; IV Simpósio Nacional de Química Inorgânica, SBQ, Rio de Janeiro, RJ, 31/8 a 2/9 de 1988.
- 31- Capellos, C.; Bielski, B.H.J.; "Kinetics Systems - Mathematical Description of Chemical Kinetics in Solution", John Wiley and Sons, Inc.; New York, p.119-123(1972).

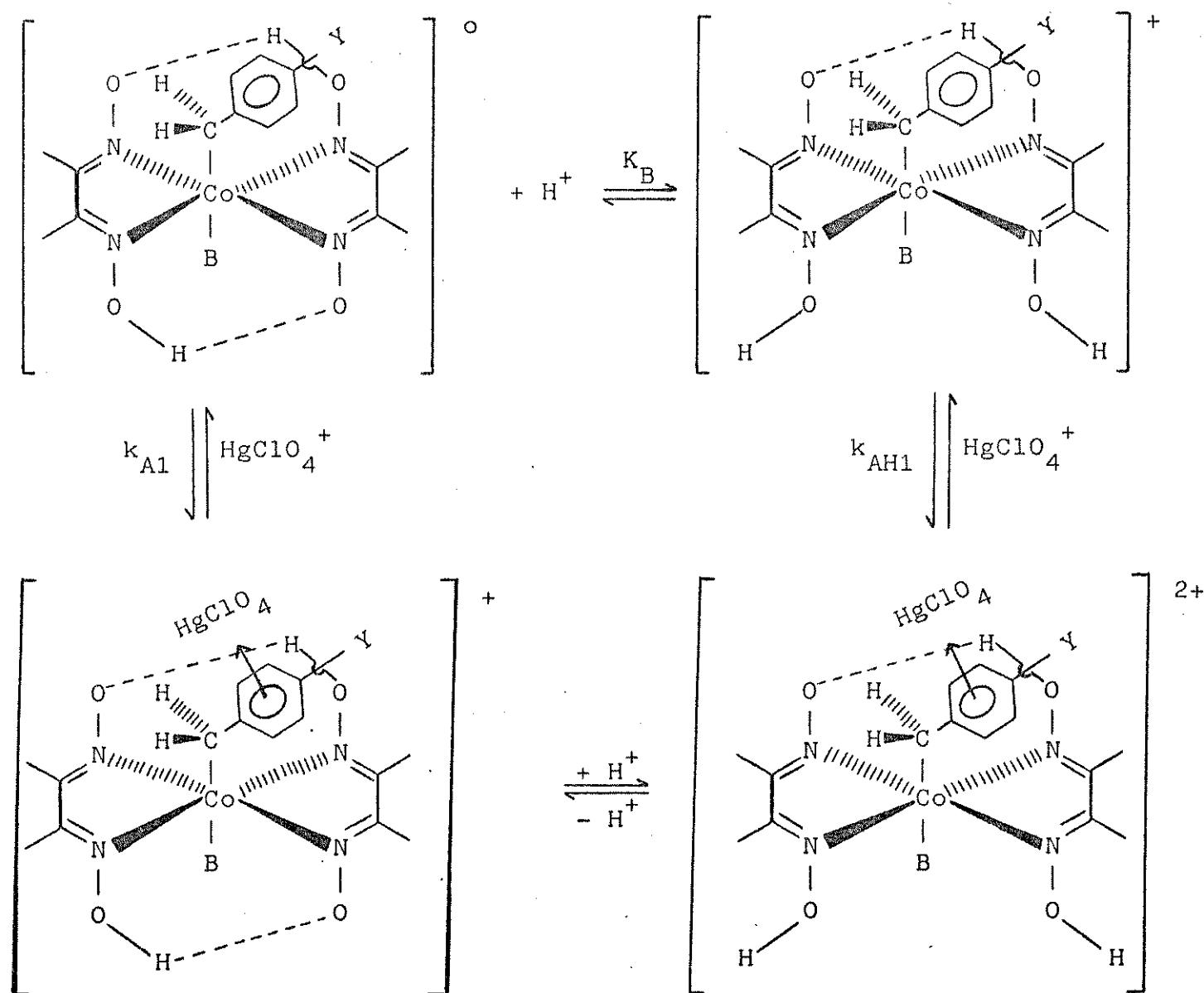
- 32- Latham, J.L.; "Cinética elementar de reação", trad. Mário T. Cattaldi, Editora Edgard Blücher Ltda.; São Paulo, cap.5(1974).
- 33- Davies, C.W.; "Progress in Reactions Kinetics", vol. 1, G.Porter, Ed.; Pergamon Press, Oxford, England, p.161-186(1961).
- 34- Katakis, D.; Gordon, G.; "Mechanisms of Inorganic Reactions" , John Wiley and Sons, Inc.; New York, p.33(1987).
- 35- Ohlweiler, O.A.; "Química Analítica Quantitativa" 2ª ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, cap.2 (1976).
- 36- Perlmutter-Hayman, B.; "Progress in Reactions Kinetics", vol.6, 1st. ed., Pergamon Press Ltd, Oxford, p.239-267(1971).
- 37- Pethybridge, A.D.; Prue, J.E.; *Prog. Inorg. Chem.*(1972), 17, 327-390.
- 38- Russell, J.B.; "Química Geral", trad. Dino L. Sanioto e outros ; Editora McGraw-Hill do Brasil Ltda.; São Paulo, p.449(1982).

Capítulo 7

Conclusão

Apresentados e explicados todos os dados no capítulo anterior, passamos às conclusões obtidas neste estudo.

Nada mais simples e objetivo, portanto, que apresentarmos a proposta de um mecanismo para a reação entre benzilcobaloximas para-substituídas e íons HgClO_4^+ , esquematizado na Figura 7.1.



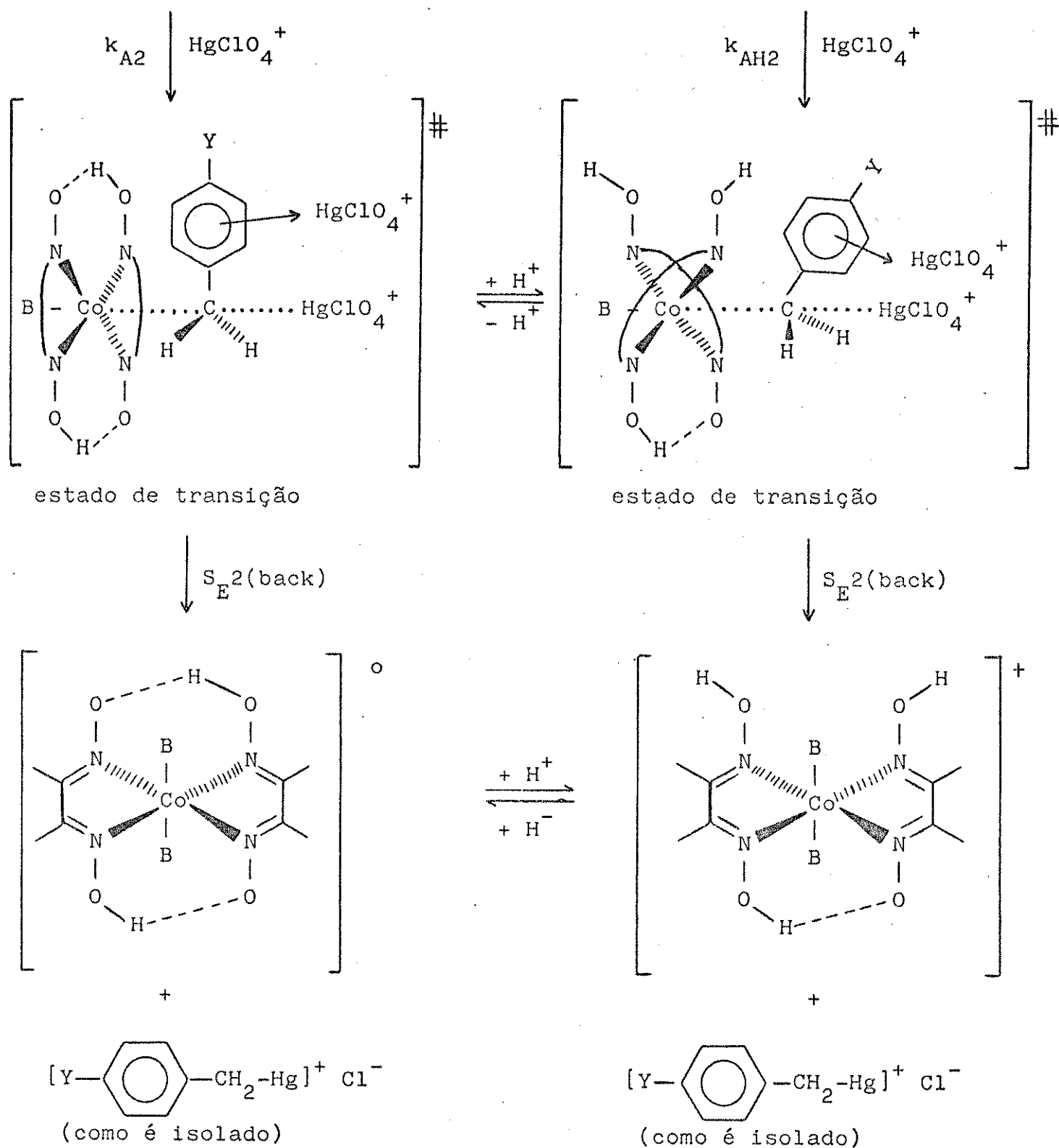


Figura 7.1- Mecanismo proposto para a reação em estudo.

K_B = constante de protonação.

$B = \text{H}_2\text{O}$.

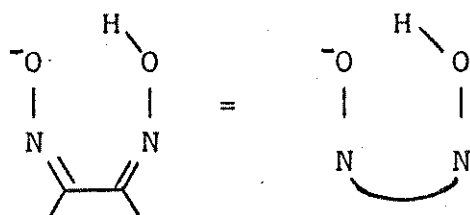
$Y = \text{MeO}, \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{COOH}, \text{CN}$ e NO_2 .

$-\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}-$ = ponte de hidrogênio.

$\text{C} \cdots \text{N}$ = ligação atrás do plano do papel.

Co-B = ligação no plano do papel.

Co $\blacktriangleleft$ N = ligação na frente do plano do papel.



$S_E2(\text{back})$ = substituição eletrofílica bimolecular, com inversão de configuração.

$\text{Co} \cdots \text{C} \cdots \text{HgClO}_4^+$ = ligações se formando e se rompendo.

As conclusões expostas baseiam-se no estudo da variação de ácido perclórico, da força iônica e de íons perclorato, no meio reacional.

Primeiramente, há equilíbrio entre as cobaloximas, protonada e não-protonada. Esse equilíbrio, existe antes mesmo de adicionarmos mercúrio à solução contendo cobaloxima e, segundo os valores obtidos de K_B , está levemente deslocado para a direita.

Apoiando a proposta de Davies (1) sugerimos que a espécie de mercúrio existente em maior quantidade, em solução, seja HgClO_4^+ .

Essa espécie, contendo mercúrio, pode, então, reagir com as duas cobaloximas.

A constante de velocidade da reação entre HgClO_4^+ e a cobaloxima não-protonada é dada por k_{A1} .

A constante de velocidade da reação entre HgClO_4^+ e a cobaloxima protonada é dada por k_{AH1} .

A primeira etapa da reação leva à formação de um intermediário. Propomos que esta espécie se deva a uma interação do íon HgClO_4^+ com o anel fenil das benzilcobaloximas para-substituídas.

Segundo o estudo da variação de ácido, k_{AH1} é, geralmente, $> k_{A1}$, indicando que a cobaloxima protonada ($Z=+1$) reage mais rápido com íons HgClO_4^+ ($Z=+1$). Tal fato se explica pela maior disponibilidade do sistema π , do anel fenil, destas cobaloximas, em interagir com íons HgClO_4^+ , como explicado anteriormente (capítulo 6).

A variação da força iônica apóia esta conclusão, pois a inclinação das retas obtidas nos gráficos de $\log(k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para os cinco eletrólitos, indica que as duas espécies reagentes possuem cargas de mesmo sinal.

O mesmo pode se dizer relativamente à variação de íons perclorato, ou seja, os cinco gráficos deste estudo também indicam que a reação ocorre entre duas espécies carregadas. Neste caso, podemos ir um pouco mais longe e dizer que ambas são positivamente carregadas.

Pode-se concluir, por fim, que a cobaloxima protonada reage "preferencialmente", significando que a espécie não-protonada também participa, em menor proporção, desta etapa reacional. Valores de $Z_1 Z_2$, obtidos no estudo da força iônica, confirmam este fato já explicado no capítulo 6.

Na segunda etapa reacional, o intermediário formado reagirá com outra espécie HgClO_4^+ .

A constante de velocidade da reação entre HgClO_4^+ e o intermediário não-protonado é dado por k_{A2} .

A constante de velocidade da reação entre HgClO_4^+ e o intermediário protonado é dado por k_{AH2} .

Esta etapa da reação se deve a um ataque eletrofílico, S_E2 (back), do HgClO_4^+ sobre o carbono- α , o carbono ligado ao cobalto.

Acreditamos que outro íon HgClO_4^+ efetue esse ataque e não o íon que se encontra interagindo com o sistema π do anel fenil.

O motivo de tal proposta são os valores obtidos das inclinações das retas nos gráficos de $\log(k_{2\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ .

Se a essa etapa fosse associada uma reação intramolecular, as inclinações das retas seriam iguais a zero. Uma inclinação ascendente indica que há duas espécies reagindo, ambas de mesmo sinal.

Neste caso, no entanto, segundo o estudo da variação de ácido, $k_{A2} > k_{AH2}$, sem exceção.

Isto significa que a segunda etapa da reação ocorre mais rapidamente entre o íon HgClO_4^+ e o intermediário contendo a cobaloxima não-protonada.

Os gráficos referentes à variação de íons perclorato indicam, novamente, que as duas espécies em reação, possuem carga positiva.

Concluindo, podemos dizer que o intermediário não- protonado reage, "preferencialmente", nesta etapa, embora não possamos excluir a participação, mesmo pequena, do intermediário protonado. Novamente, valores de $Z_1 Z_2$, obtidos no estudo da força iônica, confirmam este fato (ver capítulo 6).

Como produto final, temos a cobaloxima, com moléculas de água nas posições axiais, para a reação dos dois intermediários, protonado e não-protonado.

O outro produto, envolvendo o íon mercúrio, também é igual, para os dois intermediários e, segundo a literatura (2), pode ser isolado do meio reacional, na forma de sais de cloreto.

Portanto, através dos produtos finais, não se consegue informação a respeito de qual reagente inicial, ou intermediário, prevaleça em determinada etapa.

Acreditamos, também, que a interconversão entre cobaloxima protonada e não-protonada seja efetiva na espécie intermediária e no produto final.

Temos, pois, à nossa frente, um sistema de reações em equilíbrio, onde atuam, no mínimo, três espécies: duas referentes à cobaloxima e o íon HgClO_4^+ , onde só a última etapa, k_{A2} e k_{AH2} , é irreversível. Colocando-se os dois produtos em solução, não se observa a formação das espécies reagentes.(3)

Como se explicou anteriormente (capítulo 6), há uma série de possíveis espécies de mercúrio em solução. Admitindo-se que a reação ocorra somente entre as três espécies aqui mencionadas, podemos dizer que o sistema é definido como "duas reações paralelas consecutivas".

Durante a reação, a interação proposta, entre o íon HgClO_4^+ e o anel fenil, que dá origem ao intermediário reacional, deve ser desfeita, uma vez que, no produto, tal interação não aparece.

Isso faz com que a estequiometria encontrada na literatura (2) seja mantida, pois, com o ataque do íon HgClO_4^+ sobre o carbono- α , parece ocorrer enfraquecimento da interação entre HgClO_4^+ e o anel fenil, resultando na reação de uma molécula de HgClO_4^+ com uma molécula de cobaloxima.

Estudos realizados em nosso laboratório (3) mostraram que, para um complexo aril cobaloxima, para-substituído, foi possível calcular-se duas constantes de velocidade. Tal fato também discorda da literatura.(2)

O complexo em questão é o $p\text{-Br}\phi\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$ e as condições da reação foram de pseudo-primeira ordem, onde $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$ (ácido perclórico); temperatura igual a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$; $\mu = 1,00\text{M}$ e $[\text{Hg}^{2+}]_{\text{T}} = 3,51 \times 10^{-3}\text{M}$.

Para este complexo, nestas condições, encontrou-se uma constante de velocidade de segunda ordem igual a $(1,41 \pm 0,15) \times 10^2 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a primeira etapa da reação e uma constante de velocidade de segunda ordem igual a $15,8 \pm 0,4 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, para a segunda etapa.

Estudos com complexos alquil, no entanto, concordam com os dados publicados (2) e apresentam apenas uma etapa.

Tal fato apóia nossa sugestão de que o anel fenil está diretamente associado à existência de uma etapa adicional. Devido ao seu sistema π , conjugado e estericamente disponível, nada mais razoável do que propor a interação entre HgClO_4^+ (espécie eletrofílica) com um centro de alta densidade negativa.

Queremos encerrar as conclusões acrescentando que não é nossa intenção termos a palavra final sobre este sistema e propormos, como definitivo, o mecanismo apresentado.

Este mecanismo se baseia nos dados obtidos durante este trabalho.

Estudos são necessários, de modo a esclarecer pontos ainda obscuros. Só assim poderemos comprovar ou invalidar nossas conclusões.

7.1 - Trabalhos propostos

Uma das grandes contribuições deste trabalho reside nos muitos aspectos que ele deixou entreabertos e na quantidade de pesquisas que podem ter origem nas conclusões aqui expostas.

A seguir, serão enumerados alguns estudos, julgados essenciais, para compreensão ainda maior deste sistema:

- 1- Estudo espectrofotométrico, criterioso e profundo, de benzilcobaloximas para-substituídas, uma vez que não se encontra, na literatura, nenhum trabalho no qual se discutam atribuições de bandas;
- 2- Determinação das constantes de formação ou dissociação das várias espécies possíveis entre os íons Hg^{2+} e ClO_4^- . Somente com tais constantes em mãos, poderemos ter idéia da participação que cada espécie, envolvendo o íon Hg^{2+} , tem nesta reação;
- 3- A determinação da espécie intermediária. A elucidação de sua estrutura muito contribuirá para a confirmação ou não do mecanismo aqui proposto;
- 4- Refazer as reações, aqui apresentadas, por um período de tempo maior e medidas registradas a intervalos de segundo. Deste modo, com muito mais pontos em mãos, seria possível determinarem-se as duas constantes de velocidade de um mesmo conjunto de dados;
- 5- Estudar esta reação com complexos arilcobaloximas, os quais também apresentam duas etapas. A determinação do mecanismo para estes complexos pode ser muito interessante, uma vez que para eles, o carbono- α , ligado ao cobalto, que sofre ataque do íon HgClO_4^+ , faz parte do anel fenil. Neste caso, seria o ataque sobre o carbono- α efetuado pelo mesmo íon HgClO_4^+ que interage com o sistema π ?;
- 6- Estudar a reação aqui discutida em outras temperaturas, para que se possam obter valores de parâmetros de ativação das duas etapas deste processo.

7.2 - Bibliografia

- 1- Davies, C.W.; "Progress in Reactions Kinetics", vol. 1, G. Porter, Ed.; Pergamon Press, Oxford, England, p.166-167(1961).
- 2- Abley, P.; Dockal, E.R.; Halpern, J.; *J. Am. Chem. Soc.*(1973), 95, 3166.
- 3- Dockal, E.R.; resultados não publicados.

Apêndice 1

Tratamento de dados

1.1 - Listagem do programa DATA.

```
1  PRINT "ENTRE OS DADOS X(I) DE
    POIS LINHA 50 E Y(I) DEPOIS
    LINHA 100, COM 10 DADOS PO
    LINHA"
2  INPUT "OS DADOS JA FORAM ENTR
    ADOS (S/N) ?";R$: IF LEFT$
    (R$,1) < > "S" THEN END
10  DIM X(1000),Y(1000)
12  PRINT : PRINT "ENTRE O NUMER
    O DE PONTOS ": INPUT NP: FOR
    I = 1 TO NP: READ X(I): NEXT
    : FOR I = 1 TO NP: READ Y(I)
    : NEXT
14  D$ = CHR$ (4)
16  PRINT : PRINT "QUAL E O NOME
    DO ARQUIVO ";; INPUT T$
18  PRINT D$;"OPEN";T$
20  PRINT D$;"WRITE";T$
22  PRINT NP
24  FOR I = 1 TO NP
26  PRINT X(I)
28  NEXT
30  FOR I = 1 TO NP
32  PRINT Y(I)
34  NEXT
36  PRINT D$;"CLOSE";T$
38  END
```

1.2 - Listagem do programa CONCEC.

```

1  PRINT "ENTRA O TITULO DA REAC
   AO": INPUT TIS: PRINT : PRINT
   : PRINT "ABSORBANCIA NO TEMP
   O INFINITO": INPUT AF: DIM T
   (500),AB(500),VC(500),DI(500
   ),A(3,4),Y(500),Z(500),AC(50
   0),B(4)
3  D$ = CHR$(4): INPUT "QUAL E
   O NOME DO ARQUIVO USADO ?";T
   $: PRINT D$;"OPEN";T$: PRINT
   D$;"READ";T$: INPUT NP
5  FOR I = 1 TO NP: INPUT T(I): NEXT
   : FOR I = 1 TO NP: INPUT AB(
   I): NEXT : PRINT D$;"CLOSE";
   T$: PRINT : PRINT "NP = ";NP

7  PRINT : PRINT "QUAIS PONTOS S
   AO USADOS PARA ESTA ETAPA": INPUT
   MI,MF: IF MI = MF THEN END

9  SX = 0.0:SY = 0.0:S1 = 0.0:S2 =
   0.0:S3 = 0.0:C = 1.0
11 G = MF - MI + 1:SO = 0.0: IF
   AB(MI) < AF THEN C = - 1.0
13 FOR J = MI TO MF: SX = SX + T
   (J):Y(J) = LOG ( ABS ((AB(J)
   ) - AF) * C)):SY = SY + Y(J)
   :S1 = S1 + T(J) * T(J):S2 =
   S2 + T(J) * Y(J):S3 = S3 + Y
   (J) * Y(J): NEXT
15 D = SX * SX - G * S1:S = (SX *
   SY - G * S2) / D:B = (S2 * S
   X - S1 * SY) / D
17 FOR J = MI TO MF:VC(J) = EXP
   (S * T(J) + B) * C + AF:DI(J
   ) = AB(J) - VC(J):SO = SO +
   DI(J) ^ 2: NEXT
19 R1 = SQR (SO / G):C1 = EXP
   (B) * C:Q = - S
21 PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
   TIS: PRINT : PRINT "A PRIMEI
   RA ESTIMATIVA DE K1 = ";Q: PRINT
   "A INTERSECAO = ";C1
23 PRINT "A ABSORBANCIA NO TEMP
   O INFINITO = ";AF: PRINT "O
   ERRO RMS = ";R1:L = 1
25 GOSUB 51

```

```

27 S = S + A(1,1):C1 = C1 + A(2,
   1):AF = AF + A(3,1):SO = 0.0

29 FOR J = MI TO MF:VC(J) = C1 *
   EXP (S * T(J)) + AF:DI(J) =
   AB(J) - VC(J):SO = SO + DI(J
   ) ^ 2: NEXT

31 R2 = SQR (SO / G): IF ABS (
   R1 - R2) < 1E - 8 THEN GOTO
   35

33 L = L + 1:R1 = R2
34 IF L < 1000 GOTO 25: PRINT :
   PRINT "CONVERGENCE WAS NOT
   REACHED AFTER 1000 ITERATION
   S": PRINT "STANDARD DEVATION
   WAS ";R2

35 Q = - S: PRINT : PRINT "OS V
   ALORES AJUSTADOS SAO:": PRINT
   "A CONSTANTE DE VELOCIDADE =
   ";Q: PRINT "A INTERSECAO =
   ";C1: PRINT "A ABSORBANCIA N
   O TEMPO INFINITO = ";AF: PRINT
   "O NUMERO DE ITERACOES = ";L

36 PRINT : PRINT "ABSORBANCIA N
   O TEMPO ZERO = ";(C1 + AF)

37 R = (G * S2 - SX * SY) / (( SQR
   (G * S1 - SX * SX)) * ( SQR
   (G * S3 - SY * SY))):RR = R *
   R: PRINT "COEFICIENTE DE COR
   RELACAO = ";R: PRINT "R*R =
   ";RR:MX = SX / G:MY = SY / G
   :YY = S3 - G * MY * MY:XX =
   S1 - G * MX * MX:XY = S2 - G
   * MX * MY

39 ES = SQR ( ABS ((YY - S * XY
   ) / ((G - 2) * XX))):EI = SQR
   ( ABS ((YY - S * XY) * ((1 /
   G) + (MX * MX) / XX) / (G -
   2))))

41 PRINT : PRINT "O ERRO PADRAO
   NA CONSTANTE DE VELOCIDADE
   = ";ES: PRINT "O ERRO PADRAO
   NA INTERSECAO = ";EI: PRINT
   : PRINT "TEMPO"; TAB( 12);"O
   BS."; TAB( 27);"CALC."; TAB(
   39);"DIF. CALC."

43 FOR J = MI TO MF: PRINT T(J)
   ; TAB( 12); INT (1E4 * AB(J)
   ) / 1E4; TAB( 23); INT (1000

```

```

O * VC(J)) / 1E4; TAB( 39); INT
(1E6 * DI(J)) / 1E6: NEXT
45 PRINT "O ERRO RMS BASEADO NA
    QUANTIDADE OBSERVADA = ";R2

47 PRINT : PRINT "TEMPO"; TAB(
    12);"OBS."; TAB( 23);"CALC."
    ; TAB( 39);"DIF. CALC."
49 FOR J = 1 TO MI:VC(J) = C1 *
    EXP (S * T(J)) + AF:AC(J) =
    AB(J) - VC(J): PRINT T(J); TAB(
    12);AB(J); TAB( 23); INT (10
    000 * VC(J)) / 1E4; TAB( 39)
    ; INT (1E6 * AC(J)) / 1E6:AB
    (J) = AC(J): NEXT :AF = 0.0:
    GOTO 7
51 FOR J = 1 TO 3: FOR K = 1 TO
    4:A(J,K) = 0.0: NEXT : NEXT
    : FOR I = MI TO MF:Z(I) = EXP
    (S * T(I)): NEXT
53 FOR I = MI TO MF:A(1,4) = A(
    1,4) + DI(I) * C1 * T(I) * Z
    (I):A(2,4) = A(2,4) + DI(I) *
    Z(I):A(3,4) = A(3,4) + DI(I)
    :A(1,1) = A(1,1) + (C1 * T(I)
    ) * Z(I)) ^ 2:A(1,2) = A(1,2
    ) + C1 * T(I) * Z(I) * Z(I):
    A(1,3) = A(1,3) + C1 * T(I) *
    Z(I):A(2,2) = A(2,2) + Z(I) *
    Z(I):A(3,2) = A(3,2) + Z(I):
    NEXT
55 A(2,1) = A(1,2):A(2,3) = A(3,
    2):A(3,1) = A(1,3):A(3,3) =
    G:M = 3:P = 4:M1 = M - 1:P1 =
    P - 1:P2 = 0
57 FOR M2 = 1 TO M:B(P) = 1.0 /
    A(1,1):P2 = P2 + 1: FOR K =
    1 TO P1:B(K) = A(1,K + 1) *
    B(P): NEXT : FOR I = 1 TO M1
    :A(I,P) = - B(P) * A(I + 1,
    1): FOR J = 1 TO P1:A(I,J) =
    A(I + 1,J + 1) - B(J) * A(I +
    1,1): NEXT : NEXT : FOR J =
    1 TO P:A(M,J) = B(J): NEXT :
    NEXT : RETURN
59 END

```

1.3 - Um exemplo da aplicação do programa CONCEC.

JRUN
ENTRA O TITULO DA REACAO
?MEO 1.OM 1

ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO
?0.0333
QUAL E O NOME DO ARQUIVO USADO ?MEO 1.OM 1

NP = 50

QUAIS PONTOS SAO USADOS PARA ESTA ETAPA
?1,50

MEO 1.OM 1

A PRIMEIRA ESTIMATIVA DE K1 = .0172772943
A INTERSECAO = .41685024
A ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO = .0333
O ERRO RMS = 4.81634237E-03

OS VALORES AJUSTADOS SAO:
A CONSTANTE DE VELOCIDADE = .018354582
A INTERSECAO = .43506337
A ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO = .0355827575
O NUMERO DE ITERACOES = 3

ABSORBANCIA NO TEMPO ZERO = .470846128
COEFICIENTE DE CORRELACAO = -.999908938
R*R = .999817885

O ERRO PADRAO NA CONSTANTE DE VELOCIDADE = 6.2179588E-04
O ERRO PADRAO NA INTERSECAO = .0991008825

TEMPO	OBS.	CALC.	DIF. CALC.
5	.4464	.4324	.013903
10	.3956	.3976	-2.092E-03
15	.3612	.3659	-4.74E-03
20	.3318	.3369	-5.072E-03
25	.3064	.3105	-4.044E-03
30	.2838	.2864	-2.533E-03

35	.2624	.2644	-2.037E-03
40	.2426	.2443	-1.769E-03
45	.2246	.226	-1.461E-03
50	.2085	.2093	-8.58E-04
55	.1934	.1941	-6.21E-04
60	.1804	.1802	1.81E-04
65	.1681	.1675	5.64E-04
70	.157	.1559	1.035E-03
75	.1463	.1454	9.91E-04
80	.1367	.1357	1.021E-03
85	.1281	.1269	1.107E-03
90	.1203	.1189	1.322E-03
95	.1131	.1116	1.435E-03
100	.1068	.1049	1.807E-03
105	.1005	.0989	1.593E-03
110	.0946	.0933	1.246E-03
115	.0899	.0882	1.712E-03
120	.0848	.0836	1.133E-03
125	.0805	.0794	1.049E-03
130	.077	.0756	1.496E-03
135	.073	.072	9.05E-04
140	.0699	.0688	1.007E-03
145	.0666	.0659	7.28E-04
150	.0641	.0633	8.93E-04
155	.0617	.0608	8.24E-04
160	.0591	.0586	5.42E-04
165	.0572	.0566	5.65E-04
170	.055	.0547	3.11E-04
175	.0532	.0531	1.95E-04
180	.0519	.0515	3.31E-04
185	.0505	.0501	3.33E-04
190	.0492	.0488	4.12E-04
200	.0462	.0466	-3.57E-04
210	.0442	.0447	-5E-04
220	.0429	.0432	-3.55E-04
230	.0412	.0419	-7.68E-04
240	.0395	.0408	-1.298E-03
250	.0389	.04	-1.106E-03
260	.0379	.0392	-1.365E-03
270	.0374	.0386	-1.247E-03
280	.0366	.0381	-1.434E-03
290	.036	.0377	-1.606E-03
300	.0357	.0373	-1.65E-03
310	.0352	.037	-1.754E-03

O ERRO RMS BASEADO NA QUANTIDADE OBSERVADA = 2.55099E-03

TEMPO	OBS.	CALC.	DIF. CALC.
5	.4464	.4324	.013903

QUAIS PONTOS SAO USADOS PARA ESTA ETAPA

?1
??1

1.4 - Listagem do programa CINÉTICA 2.

Page 1
 09-09-91
 08:53:10
 Microsoft FORTRAN77 V3.20 02/04

```

0 Line# 1      7
1      PROGRAM KINETICS 2
2      INTEGER CN,CY,R,C,SCODE,RCODE,FLAG,SIGN
3      REAL*8 ALF,A,DET,DY,B,CS,CR,X
4      REAL LA
5      DIMENSION Q(5),Z(2500),A(5,10),X(5)
6      DIMENSION ALF(5,5),B(5),P(3),PP(3),Y(2500),S(2500),W(2500)
7      DIMENSION Q1(5),DY(5),SX(5),TITULO(20)
8      N=5
9      LA=0.001
10     OPEN(1,FILE='DATACIN.DAT',STATUS='OLD')
11     READ(1,3223) (TITULO(I),I=1,20)
12 3223  FORMAT(20A4)
13     READ(1,3222) NP
14 3222  FORMAT(I5)
15     DO 10 I=1,NP
16     READ(1,3) Z(I),Y(I)
17 3     FORMAT(2F15,4)
18 10    CONTINUE
19     CLOSE(1)
20     YP=0.0
21     YF=0.0
22     YB=0.0
23     WRITE(*,2)
24 2     FORMAT(1X,'QUANTOS CICLOS ? ' )
25     READ(*,3) CN
26 3     FORMAT(I4)
27 C     LOOP DRIVER FOR MARQUARDT SEARCH
28     WRITE(*,121)
29 121    FORMAT(10X,' REVIEW DATA' )
30     WRITE(*,125)
31 125    FORMAT(1X,'NO.',5X,'INDEPENDENT',8X,'DEPENDENT'13X,'ERROR')
32     DO 160 I=1,NP
33     IF(Y(I).GT.1.04) GOTO 130
34     S(I)=(0.0012*Y(I)+0.0004)
35     GOTO 150
36 130    IF(Y(I).GT.2.02) GOTO 131
37     S(I)=((Y(I)-1.000)*0.0014+0.0016)
38     GOTO 150
39 131    S(I) =((Y(I)-2.0000)*0.027+0.0030)
40 150    W(I)=1/S(I)**2
41 160    CONTINUE
42     DO 140 I=1,NP
43     WRITE(*,128) I,Z(I),Y(I),S(I)
44 128    FORMAT (I4,5X,F10,4,10X,F10,7,12X,F10,7)
45 140    CONTINUE
46     WRITE(*,8)
47 8     FORMAT(10X,' WEIGHTS ASSIGNED' )
48     WRITE(*,9)
49 9     FORMAT(10X,' PROVIDE ESTIMATES' )
50     WRITE(*,100)
51 100    FORMAT(1X,'AO = ?')
52     READ(*,101) P(3)
53 101    FORMAT(F8,4)
54     WRITE(*,102)
55 102    FORMAT(1X,'AI = ?')
56     READ(*,101) P(4)
57     WRITE(*,104)
58 104    FORMAT(1X,'AF = ?')
59     READ(*,101) P(5)
  
```

```

0 Line# 1      7
60      WRITE(*,106)
61 106      FORMAT(1X,'k1 = 7')
62      READ(*,101) P(1)
63      WRITE(*,108)
64 108      FORMAT(1X,'k2 = 7')
65      READ(*,101) P(2)
66      WRITE(*,111) P(3)
67 111      FORMAT(' AO = ',F8.4)
68      WRITE(*,112) P(4)
69 112      FORMAT(' AI = ',F8.4)
70      WRITE(*,113) P(5)
71 113      FORMAT(' AF = ',F8.4)
72      WRITE(*,114) P(1)
73 114      FORMAT(' k1 = ',E12.5)
74      WRITE(*,115) P(2)
75 115      FORMAT(' k2 = ',E12.5)
76      CY=0
77 11      CY=CY+1
78      DO 20 I=1,N
1 79      Q(I)=P(I)
1 80      Q1(I)=P(I)
1 81 20      CONTINUE
82      WRITE(*,1200)
83 1200      FORMAT(1H0,'SHIFT P INTO Q' )
84      WRITE(*,1210)
85 1210      FORMAT(1H0,'EVALUATE CURVATURE AND GRADIENT')
86      DO 12 J=1,N
1 87      B(J)=0
1 88      DO 12 K=1,N
2 89      ALF(J,K)=0
2 90 12      CONTINUE
91      DO 13 I=1,NP
1 92      YP=(Q(3)-Q(5))*EXP(-Q(1)*(Z(I)))+Q(1)*(Q(4)-Q(5))*(EXP(-Q(2)*
1 93      1(Z(I)))-EXP(-Q(1)*(Z(I))))/(Q(1)-Q(2))+Q(3)
1 94      H=0.0001
1 95      QS=0
1 96      DO 18 MP=1,N
2 97      QS=Q(MP)
2 98      Q(MP)=Q(MP)+H
2 99      YP=(Q(3)-Q(5))*EXP(-Q(1)*(Z(I)))+Q(1)*(Q(4)-Q(5))*(EXP(-Q(2)*
2 100      1(Z(I)))-EXP(-Q(1)*(Z(I))))/(Q(1)-Q(2))+Q(3)
2 101      YF=YP
2 102      Q(MP)=Q(MP)-2*H
2 103      YP=(Q(3)-Q(5))*EXP(-Q(1)*(Z(I)))+Q(1)*(Q(4)-Q(5))*(EXP(-Q(2)*
2 104      1(Z(I)))-EXP(-Q(1)*(Z(I))))/(Q(1)-Q(2))+Q(3)
2 105      YB=YP
2 106      DY(MP)=(YF-YB)/(2*H)
2 107      Q(MP)=QS
2 108 18      CONTINUE
1 109      DO 13 J=1,N
2 110      B(J)=B(J)+W(I)*(Y(I)-YP)*DY(J)
2 111      DO 13 K=1,J
2 112      ALF(J,K)=ALF(J,K)+W(I)*DY(J)*DY(K)
1 113 13      CONTINUE
1 114      DO 1300 J=1,N
1 115      DO 1300 K=1,J
2 116      ALF(K,J)=ALF(J,K)
2 117 1300      CONTINUE
1 118      WRITE(*,15)

```

Page 3
 09-09-91
 08:33:10
 Microsoft FORTRAN77 V3.20 02/84

```

0 Line# 1      7
119 15      FORMAT(1H0,10X,'EVALUATE CHI-SQUARED ')
120          CS=0.0
121          DO 23 I=1,NP
122          YP=(Q(3)-Q(5))*EXP(-Q(1)*(Z(I)))+Q(1)*(Q(4)-Q(5))*(EXP(-Q(2)*
123 1(Z(I)))-EXP(-Q(1)*(Z(I))))/(Q(1)-Q(2))+Q(5)
124          CS=CS+(Y(I)-YP)**2
125 23      CONTINUE
126          WRITE(*,25) CS
127 25      FORMAT(1X,'CHI-SQUARED = ',E13.7)
128 C        INVERT MODIFIED CURVATURE MATRIX
129 26      DO 30 J=1,N
130          DO 29 K=1,N
131          IF(ALF(J,J).EQ.0.OR.ALF(K,K).EQ.0) GOTO 29
132          A(J,K)=ALF(J,K)/SQRT(ALF(J,J)*ALF(K,K))
133          A(K,N)=0
134 29      CONTINUE
135          A(J,J)=1+LA
136          A(J,N)=1
137 30      CONTINUE
138          NSYS=N
139          FLAG=1
140          SIGN=1
141          MRK=0
142          NMI=N-1
143          NN=2*N
144          NPLSY=N+NSYS
145          IF(FLAG.GT.0) GOTO 1013
146          GOTO 1014
147 1013      NN=NPLSY
148 1014      I=0
149 1015      I=I+1
150          MAX=I
151          AMAX=ABS(A(I,I))
152          K=I
153 1016      K=K+1
154          IF(ABS(A(K,I)).GT.AMAX) GOTO 1020
155          GOTO 1022
156 1020      MAX=K
157          AMAX=ABS(A(K,I))
158 1022      IF(K.EQ.N) GOTO 1024
159          GOTO 1018
160 1024      IF(MAX.EQ.I) GOTO 1032
161          L=I-1
162 1027      L=L+1
163          TEMP=A(I,L)
164          A(I,L)=A(MAX,L)
165          A(MAX,L)=TEMP
166          IF(L.EQ.NPLSY) GOTO 1031
167          GOTO 1027
168 1031      SIGN=-SIGN
169 1032      J=I
170 1033      J=J+1
171          IF(A(J,I).EQ.0) GOTO 1041
172          CT=-A(J,I)/A(I,I)
173          L=I-1
174 1037      L=L+1
175          A(J,L)=A(J,L)+A(I,L)*CT
176          IF(L.EQ.NPLSY) GOTO 1041
177          GOTO 1037
  
```

```

0 Line# 1      7
178 1041 IF(J.EQ.N) GOTO 1043
179      GOTO 1033
180 1043 IF(I.EQ.NMI) GOTO 1045
181      GOTO 1013
182 1045 TEMP=1
183      I=0
184 1047 I=I+1
185      IF(A(I,I).NE.0) GOTO 1031
186      MRK=1
187      GOTO 1033
188 1031 TEMP=TEMP*A(I,I)
189      IF(I.EQ.N) GOTO 1034
190      GOTO 1047
191 1034 DET=SIGN*TEMP
192 1035 IF(FLAG.EQ.0) GOTO 10999
193      IF(FLAG.EQ.1) GOTO 1038
194      GOTO 1059
195 1038 IF(MRK.EQ.1) GOTO 10999
196 1039 I=N
197 1040 I=I+1
198      K=N
199 1042 X(K)=A(K,I)
200      IF(K.EQ.N) GOTO 1069
201      J=K
202 1045 J=J+1
203      X(K)=X(K)-A(K,J)*X(J)
204      IF(J.EQ.N) GOTO 1069
205      GOTO 1045
206 1047 X(K)=X(K)/A(K,K)
207      IF(K.EQ.1) GOTO 1072
208      K=K-1
209      GOTO 1042
210 1072 L=0
211 1073 L=L+1
212      A(L,I)=X(L)
213      IF(L.EQ.N) GOTO 1077
214      GOTO 1073
215 1077 IF(I.EQ.NPLSY) GOTO 10999
216      GOTO 1060
217 10999 IF(DET.LT.1.0E-6) GOTO 31
218      GOTO 33
219 31 WRITE(*,32)
220 32 FORMAT(1H0,'ILLCONDITIONED -- REVISE LAMBDA ')
221      WRITE(*,3002) LA
222 3002 FORMAT(1X,'LAMBDA E ',F15.7)
223      LA=10*LA
224      GOTO 26
225 33 DO 34 R=1,N
226      N2=2*N
227      N1=N+1
228      DO 34 C=N1,N2
229      A(R,C-N)=A(R,C)
230 34 CONTINUE
231      WRITE(*,35) DET
232 35 FORMAT(1X,'DETERMINANT = ',E15.7)
233      WRITE(*,36)
234 36 FORMAT(1H0,'REVISE PARAMETERS')
235      DO 38 J=1,N
236      PP(J)=P(J)

```

```

D Line# 1      7
1 237      DO 38 K=1,N
1 238      IF(ALF(J,J).EQ.0.OR.ALF(K,K).EQ.0) GOTO 38
1 239      PP(J)=PP(J)+B(K)*A(K,J+N)/BORT(ALF(J,J)*ALF(K,K))
1 240 38      CONTINUE
1 241      WRITE(*,39)
1 242 39      FORMAT(1H0,'RECOMPUTE CHI-SQUARED AND REVISE MARQUARDT PARAMETER')
1 243      DO 41 I=1,N
1 244      Q(I)=PP(I)
1 245 41      CONTINUE
1 246      CR=0
1 247      DO 44 I=1,NP
1 248      YP=(Q(3)-Q(5))*EXP(-Q(1)*(Z(I)))+Q(1)*(Q(4)-Q(5))*(EXP(-Q(2)*
1 249      1(Z(I))-EXP(-Q(1)*(Z(I))))/(Q(1)-Q(2))+Q(5)
1 250      IF((Y(I)-YP).GT.1.0E16) GOTO 45
1 251      CR=CR+(Y(I)-YP)**2
1 252 44      CONTINUE
1 253 45      WRITE(*,46) CR
1 254 46      FORMAT(1H0,'NEW CHI-SQUARED = ',E15.7)
1 255      IF(ABS((CR-C9)/CR).LT.1.0E-5) GOTO 53
1 256      IF(CR.LE.C9) GOTO 47
1 257      LA=10*LA
1 258      GOTO 26
1 259 47      DO 51 J=1,N
1 260      P(J)=PP(J)
1 261      IF (ALF(J,J).EQ.0) GOTO 51
1 262      SX(J)=SORT(A(J,J+N)/ALF(J,J))
1 263 51      CONTINUE
1 264      LA=LA/10
1 265 53      WRITE(*,56)
1 266 56      FORMAT(1H0,'PARAMETER',15X,'VALUE',20X,'ERROR')
1 267      DO 58 I=1,N
1 268      WRITE(*,57) I,P(I),SX(I)
1 269 57      FORMAT(5X,I2,14X,F15.9,11X,F15.9)
1 270 58      CONTINUE
1 271      WRITE(*,59) C9,CR
1 272 59      FORMAT(1H0,'RESIDUE CHANGED FROM ',E15.7,' TO ',E15.7)
1 273      WRITE(*,60) CY
1 274 60      FORMAT(1X,'CYCLE = ',I4)
1 275 61      IF(ABS(P(1)-Q1(1))/Q1(1).GT.1E-5.AND.ABS(P(2)-Q1(2))/Q1(2).GT.
1 276      11E-5.AND.CY.LT.CN) GOTO 11
1 277      WRITE(*,62)
1 278 62      FORMAT(1H0,'ANOTHER CYCLE (1 PARA SIM e 0 PARA NAO) ?')
1 279      READ(*,63) SCODE
1 280 63      FORMAT(I4)
1 281      IF(SCODE.NE.1) GOTO 71
1 282      WRITE(*,64)
1 283 64      FORMAT(1H0,'QUANTOS CYCLOS ?')
1 284      READ(*,63) CN
1 285      CY=0
1 286      WRITE(*,65)
1 287 65      FORMAT(1H0,'CARE TO ALTER PARAMETERS (1 PARA SIM E 0 PARA NAO) ?')
1 288      1)
1 289      READ(*,63) RCODE
1 290      IF(RCODE.NE.1) GOTO 11
1 291      WRITE(*,66)
1 292 66      FORMAT(1H0,'K1 = ')
1 293      READ(*,661) P(1)
1 294 661      FORMAT(F15.7)
1 295      WRITE(*,67)

```

```

0 Line# 1      7
296 67      FORMAT(1X,'k2 = ')
297          READ(*,661) P(2)
298          WRITE(*,66)
299 68      FORMAT(1X,'A0 = ')
300          READ(*,661) P(3)
301          WRITE(*,69)
302 69      FORMAT(1X,'A1 = ')
303          READ(*,661) P(4)
304          WRITE(*,70)
305 70      FORMAT(1X,'AF = ')
306          READ(*,661) P(5)
307          DO 72 I=1,5
308              Q(I)=P(I)
309 72      CONTINUE
310          GOTO 11
311 71      OPEN(2,FILE='CINDAT.DAT',STATUS='OLD')
312          WRITE(2,3001) (TITULO(I), I=1,20)
313 3001      FORMAT(20A4)
314          WRITE(2,2001) P(1),SX(1)
315 2001      FORMAT(1X,'k1 = ',E15.7,' +/- ',E15.7)
316          WRITE(2,2002) P(2),SX(2)
317 2002      FORMAT(1X,'k2 = ',E15.7,' +/- ',E15.7)
318          WRITE(2,2003) P(3),SX(3)
319 2003      FORMAT(1X,'A0 = ',F6.4,' +/- ',F8.6)
320          WRITE(2,2004) P(4),SX(4)
321 2004      FORMAT(1X,'A1 = ',F6.4,' +/- ',F8.6)
322          WRITE(2,2005) P(5),SX(5)
323 2005      FORMAT(1X,'AF = ',F6.4,' +/- ',F8.6)
324          WRITE(2,2100)
325 2100      FORMAT('TIME ',4X,'DEPENDENT',5X,'EXPERIMENTAL',6
326              1X,'ERROR',7X,'X ERROR')
327          DO 2200 I=1,NP
328              YP=(Q(3)-Q(5))*EXP(-Q(1)*(Z(I))) + Q(1)*(Q(4)-Q(5))*(EXP(-Q(2)*
329              1(Z(I)))-EXP(-Q(1)*(Z(I))))/(Q(1)-Q(2))+Q(5)
330              DIFF=Y(I)-YP
331              ERROR=(DIFF/YP)*100
332              WRITE(2,2110) Z(I),YP,Y(I),DIFF,ERROR
333 2110      FORMAT(F9.1,3X,F8.6,7X,F8.6,3X,E13.5,1X,F10.4)
334 2200      CONTINUE
335          WRITE(2,2220) CR
336 2220      FORMAT('CHI-SQUARED = ',E15.7)
337          CLOSE(2)
338          END

```

Name	Type	Offset	P Class
Y	REAL*8	40502	
YHS			INTRINSIC
YLF	REAL*8	40262	
YMAX	REAL	41650	
Y	REAL*8	40462	
Z	INTEGER*4	41734	
ZN	INTEGER*4	40982	
ZR	REAL*8	41888	
CS	REAL*8	41538	
CI	REAL	41662	
YI	INTEGER*4	41380	
DET	REAL*8	41666	
DIFF	REAL	42554	

Page 7
09-09-91
08:33:10

Microsoft FORTRAN77 V3.20 02/84

```

D Line# 1      7
DY      REAL*8      40222
ERROR   REAL      42538
EXP
FLAG    INTEGER*4    41622
H        REAL      41472
I        INTEGER*4    40910
J        INTEGER*4    41452
K        INTEGER*4    41460
L        INTEGER*4    41654
LA       REAL      40906
MAX      INTEGER*4    41646
MP       INTEGER*4    41480
MRK      INTEGER*4    41630
N        INTEGER*4    40902
NA       INTEGER*4    41750
N2       INTEGER*4    41746
NM1      INTEGER*4    41634
NN       INTEGER*4    41638
NP       INTEGER*4    40926
NPLSY    INTEGER*4    41642
NSYS     INTEGER*4    41618
P        REAL      40182
PP       REAL      40202
Q        REAL      40142
Q1       REAL      40162
QS       REAL      41476
R        INTEGER*4    41738
RCODE    INTEGER*4    42224
S        REAL      30142
SCODE    INTEGER*4    42130
SIGN     INTEGER*4    41626
BORT
BX       REAL      30042
TEMP     REAL      41658
TITULO   REAL      30062
W        REAL      20042
X        REAL*8      2
Y        REAL      10042
YB       REAL      40954
YF       REAL      40950
YP       REAL      40946
Z        REAL      42

```

INTRINSIC

INTRINSIC

Name	Type	Size	Class
KINETI			PROGRAM

Pass One No Errors Detected
338 Source Lines

1.5 - Listagem de dados de absorvância e tempo, para ilustrar o modo pelo qual eles são obtidos do espectrofotômetro.

organocobaloxima = $p\text{-F}\phi\text{CH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py} = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$

$[\text{HClO}_4] = 0,82 \text{M}$

$[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$

temp. = $25,0^\circ\text{C}$

$\lambda_{\text{max}} = 470 \text{nm}$

t(min)	A _{t1}	A _{t2}	A _{t3}	A _{t4}
0	0,2455	0,2493	0,2531	0,2548
5	0,2192	0,2208	0,2216	0,2233
10	0,2063	0,2096	0,2084	0,2074
15	0,1961	0,1964	0,1971	0,1969
20	0,1861	0,1868	0,1873	0,1872
25	0,1773	0,1780	0,1787	0,1781
30	0,1687	0,1693	0,1698	0,1696
35	0,1609	0,1613	0,1616	0,1614
40	0,1534	0,1535	0,1539	0,1536
45	0,1467	0,1467	0,1470	0,1465
50	0,1399	0,1398	0,1399	0,1398
55	0,1344	0,1340	0,1339	0,1340
60	0,1284	0,1284	0,1286	0,1281
65	0,1230	0,1229	0,1232	0,1225
70	0,1175	0,1178	0,1181	0,1174
75	0,1137	0,1132	0,1133	0,1126
80	0,1092	0,1094	0,1090	0,1085
85	0,1052	0,1047	0,1049	0,1038
90	0,1017	0,1010	0,1010	0,1007
95	0,0981	0,0973	0,0975	0,0971
100	0,0949	0,0943	0,0945	0,0941
105	0,0916	0,0917	0,0921	0,0917

t(min)	A _{t1}	A _{t2}	A _{t3}	A _{t4}
110	0,0890	0,0883	0,0887	0,0881
115	0,0861	0,0850	0,0855	0,0851
120	0,0836	0,0830	0,0830	0,0823
125	0,0812	0,0804	0,0809	0,0806
130	0,0794	0,0784	0,0785	0,0783
135	0,0772	0,0762	0,0757	0,0762
140	0,0750	0,0743	0,0741	0,0739
145	0,0735	0,0725	0,0723	0,0725
155	0,0705	0,0695	0,0694	0,0692
165	0,0672	0,0664	0,0663	0,0661
175	0,0654	0,0642	0,0642	0,0641
185	0,0630	0,0621	0,0620	0,0617
195	0,0610	0,0597	0,0595	0,0595
205	0,0598	0,0584	0,0584	0,0586
215	0,0582	0,0567	0,0566	0,0569
225	0,0565	0,0554	0,0552	0,0552
235	0,0558	0,0542	0,0540	0,0546
245	0,0549	0,0535	0,0533	0,0535
255	0,0538	0,0526	0,0522	0,0526
265	0,0529	0,0514	0,0513	0,0519
275	0,0529	0,0512	0,0511	0,0515
285	0,0521	0,0506	0,0502	0,0508
295	0,0514	0,0499	0,0495	0,0498
305	0,0508	0,0491	0,0494	0,0497
315	0,0503	0,0488	0,0485	0,0492
325	0,0504	0,0484	0,0480	0,0488
335	0,0497	0,0481	0,0480	0,0483
345	0,0495	0,0481	0,0477	0,0482
355	0,0492	0,0475	0,0473	0,0478
365	0,0493	0,0474	0,0472	0,0477
375	0,0491	0,0471	0,0470	0,0476

1.6 - Programa CONCEC, aplicado ao conjunto de dados referentes a A_{t1} ,
listados no Apêndice 1.5.

1RUN
ENTRA O TITULO DA REACAO
?F 0.8M 1

ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO
?0.047
QUAL E O NOME DO ARQUIVO USADO ?F 0.8M 1

NP = 52

QUAIS PONTOS SAO USADOS PARA ESTA ETAPA
?33,52

F 0.8M 1

A PRIMEIRA ESTIMATIVA DE K1 = .0111007507
A INTERSECAO = .119326886
A ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO = .047
O ERRO RMS = 2.8948103E-04

OS VALORES AJUSTADOS SAO:
A CONSTANTE DE VELOCIDADE = .01271004
A INTERSECAO = .161817294
A ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO = .0475820008
O NUMERO DE ITERACOES = 4

ABSORBANCIA NO TEMPO ZERO = .209399295
COEFICIENTE DE CORRELACAO = -.996161828
R*R = .992338388

O ERRO PADRAO NA CONSTANTE DE VELOCIDADE = 9.69332926E-04
O ERRO PADRAO NA INTERSECAO = .277108872

TEMPO	OBS.	CALC.	DIF. CALC.
185	.063	.0629	6E-06
195	.0609	.0611	-1.55E-04
205	.0598	.0595	2.65E-04
215	.0581	.0581	9.2E-05
225	.0564	.0568	-3.52E-04
235	.0558	.0557	5.5E-05
245	.0549	.0547	1.29E-04
255	.0537	.0539	-1.13E-04
265	.0529	.0531	-2.58E-04
275	.0529	.0524	4.08E-04

285	.0521	.0519	1.94E-04
295	.0513	.0513	1E-05
305	.0507	.0509	-1.36E-04
315	.0503	.0505	-2.35E-04
325	.0504	.0501	2.17E-04
335	.0497	.0498	-1.73E-04
345	.0494	.0495	-9.9E-05
355	.0491	.0493	-1.59E-04
365	.0492	.0491	1.53E-04
375	.0491	.0489	1.4E-04

O ERRO RMS BASEADO NA QUANTIDADE OBSERVADA = 1.94698724E-04

TEMPO	OBS.	CALC.	DIF. CALC.
5	.2192	.1994	.019764
10	.2063	.19	.016214
15	.1961	.1813	.014788
20	.1861	.173	.013022
25	.1773	.1653	.011949
30	.1687	.158	.010601
35	.1609	.1512	9.606E-03
40	.1534	.1449	8.491E-03
45	.1467	.1389	7.784E-03
50	.1399	.1332	6.608E-03
55	.1344	.128	6.385E-03
60	.1284	.123	5.338E-03
65	.123	.1184	4.585E-03
70	.1175	.114	3.447E-03
75	.1137	.1099	3.739E-03
80	.1092	.1061	3.08E-03
85	.1052	.1025	2.684E-03
90	.1017	.0991	2.567E-03
95	.0981	.0959	2.141E-03
100	.0949	.0929	1.92E-03
105	.0916	.0901	1.415E-03
110	.089	.0875	1.438E-03
115	.0861	.085	1E-03
120	.0836	.0827	8.1E-04
125	.0812	.0806	5.78E-04
130	.0794	.0785	8.12E-04
135	.0772	.0766	5.21E-04
140	.075	.0748	1.13E-04
145	.0735	.0732	2.94E-04
155	.0705	.0701	3.52E-04
165	.0672	.0674	-2.54E-04
175	.0654	.065	3.17E-04
185	.063	.0629	6E-06

QUAIS PONTOS SAO USADOS PARA ESTA ETAPA
?1,23

F 0.8M 1

A PRIMEIRA ESTIMATIVA DE K1 = .0253514208
A INTERSECAO = .0228725282
A ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO = 0
O ERRO RMS = 4.79362587E-04

OS VALORES AJUSTADOS SAO:

A CONSTANTE DE VELOCIDADE = .022195458
A INTERSECAO = .0217569551
A ABSORBANCIA NO TEMPO INFINITO = -5.37172103E-04
O NUMERO DE ITERACOES = 3

ABSORBANCIA NO TEMPO ZERO = .021219783
COEFICIENTE DE CORRELACAO = -.995772477
R*R = .991562825

O ERRO PADRAO NA CONSTANTE DE VELOCIDADE = 2.01750438E-03
O ERRO PADRAO NA INTERSECAO = .138313132

TEMPO	OBS.	CALC.	DIF. CALC.
5	.0197	.0189	8.29E-04
10	.0162	.0168	-6.75E-04
15	.0147	.015	-2.7E-04
20	.013	.0134	-3.98E-04
25	.0119	.0119	-5E-06
30	.0106	.0106	-4.1E-05
35	9.6E-03	9.4E-03	1.38E-04
40	8.4E-03	8.4E-03	7.5E-05
45	7.7E-03	7.4E-03	3.08E-04
50	6.6E-03	6.6E-03	-2.7E-05
55	6.3E-03	5.8E-03	5.04E-04
60	5.3E-03	5.2E-03	1.31E-04
65	4.5E-03	4.6E-03	-1.9E-05
70	3.4E-03	4E-03	-6.17E-04
75	3.7E-03	3.5E-03	1.59E-04
80	3E-03	3.1E-03	-6.8E-05
85	2.6E-03	2.7E-03	-7.6E-05
90	2.5E-03	2.4E-03	1.52E-04
95	2.1E-03	2.1E-03	3.7E-05
100	1.9E-03	1.8E-03	9.3E-05
105	1.4E-03	1.5E-03	-1.64E-04
110	1.4E-03	1.3E-03	8.2E-05
115	1E-03	1.1E-03	-1.58E-04

O ERRO RMS BASEADO NA QUANTIDADE OBSERVADA = 3.14603388E-04

TEMPO	OBS.	CALC.	DIF. CALC.
5	.0197642798	.0189	8.29E-04

QUAIS PONTOS SAO USADOS PARA ESTA ETAPA
?1,1

1.7 - Programa CINÉTICA 2, aplicado ao conjunto de dados referentes a A_{t1} , listados no Apêndice 1.5.

PARAMETER	VALUE	ERROR
1	.0240636201	1.20087E-03
2	.0131414578	1.9491E-04
3	.230607722	5.0736E-04
4	.125278935	5.1615E-03
5	.0479247254	1.8206E-04

RESIDUE CHANGED FROM 3.88607082E-06 TO 3.88525928E-06
CYCLE = 2

DISPLAY EXPERIMENTAL VS FIT VALUES?

PARAMETER	VALUE	ERROR
1	.0240427869	1.19895E-03
2	.0131406813	1.9523E-04
3	.230607362	5.0724E-04
4	.125189056	5.1623E-03
5	.0479244975	1.8213E-04

RESIDUE CHANGED FROM 3.88525928E-06 TO 3.88521318E-06
CYCLE = 1

DISPLAY EXPERIMENTAL VS FIT VALUES?

INDEP	DEP	EXPER	ERROR
5	.2183	.2192	8.2E-04
10	.2069	.2063	-6.99E-04
15	.1964	.1961	-3.04E-04
20	.1865	.1861	-4.36E-04
25	.1773	.1773	-4.4E-05
30	.1687	.1687	-8E-05
35	.1607	.1609	1.03E-04
40	.1533	.1534	4.3E-05
45	.1464	.1467	2.81E-04
50	.1399	.1399	-4.8E-05
55	.1339	.1344	4.87E-04
60	.1282	.1284	1.18E-04
65	.123	.123	-2.8E-05
70	.1181	.1175	-6.24E-04
75	.1135	.1137	1.53E-04
80	.1092	.1092	-7.3E-05
85	.1052	.1052	-8.3E-05
90	.1015	.1017	1.44E-04
95	.098	.0981	2.5E-05
100	.0948	.0949	7.6E-05
105	.0917	.0918	-1.87E-04
110	.0889	.089	5.1E-05
115	.0862	.0861	-1.96E-04

120	.0838	.0836	-2.18E-04
125	.0815	.0812	-3.01E-04
130	.0793	.0794	6.4E-05
135	.0773	.0772	-1.12E-04
140	.0754	.075	-4.19E-04
145	.0736	.0735	-1.5E-04
155	.0704	.0705	5.2E-05
165	.0676	.0672	-4.48E-04
175	.0651	.0654	2.02E-04
185	.063	.063	-5.4E-05
195	.0611	.061	-1.78E-04
205	.0595	.0598	2.64E-04
215	.058	.0582	1.02E-04
225	.0568	.0565	-3.39E-04
235	.0557	.0558	6.3E-05
245	.0547	.0549	1.29E-04
255	.0539	.0538	-1.25E-04
265	.0531	.0529	-2.83E-04
275	.0525	.0529	3.66E-04
285	.0519	.0521	1.35E-04
295	.0514	.0514	-6.6E-05
305	.051	.0508	-2.29E-04
315	.0506	.0503	-3.46E-04
325	.0503	.0504	8.9E-05
335	.05	.0497	-3.16E-04
345	.0497	.0495	-2.59E-04
355	.0495	.0492	-3.32E-04
365	.0493	.0493	-3.4E-05
375	.0491	.0491	-6.1E-05

1.8 - Listagem do programa ABC%.

JLIST

```
10 DIM A(500),B(500),C(500),T(500)
20 INPUT "QUAL E O NUMERO DE PONTOS ";NP: INPUT "K1 = ";K1:
  INPUT "K2 = ";K2: FOR I = 1
  TO NP: READ T(I): NEXT
25 PRINT : PRINT "TEMPO" TAB( 10);" % A "; TAB( 20);" % B "
  ; TAB( 30);" % C "
30 FOR I = 1 TO NP:A(I) = 100 *
  EXP ( - K1 * T(I)):B(I) = 100 * (K1 / (K2 - K1)) * ( EXP
  ( - K1 * T(I)) - EXP ( - K2 * T(I))):C(I) = 100 * (1 -
  (K2 / (K2 - K1)) * EXP ( - K1 * T(I)) + (K1 / (K2 - K1))
  ) * EXP ( - K2 * T(I)))
50 PRINT T(I); TAB( 10); INT (100 * A(I)) / 100; TAB( 20); INT
  (100 * B(I)) / 100; TAB( 30)
  ; INT (100 * C(I)) / 100: NEXT
```

1.9 - Um exemplo da aplicação do programa ABC%.

JRUN
 QUAL E O NUMERO DE PONTOS 130
 K1 = 26.7754E-2
 K2 = 3.3267E-2

TEMPO	% A	% B	% C
0	100	0	0
1	76.5	23.08	.4
2	58.53	39.99	1.46
3	44.78	52.2	3.01
4	34.26	60.83	4.9
5	26.21	66.75	7.03
6	20.05	70.62	9.31
7	15.34	72.94	11.71
8	11.74	74.09	14.16
9	8.98	74.38	16.63
10	6.87	74.02	19.1
11	5.25	73.18	21.55
12	4.02	72	23.96
13	3.07	70.58	26.34
14	2.35	68.98	28.66
15	1.8	67.26	30.92
16	1.37	65.48	33.13
17	1.05	63.66	35.28
18	.8	61.82	37.37
19	.61	59.98	39.39
20	.47	58.16	41.36
21	.36	56.36	43.26
22	.27	54.6	45.11
23	.21	52.88	46.9
24	.16	51.2	48.63
25	.12	49.56	50.3
26	.09	47.97	51.93
27	.07	46.42	53.5
28	.05	44.92	55.02
29	.04	43.46	56.49
30	.03	42.05	57.91
31	.02	40.68	59.28
32	.01	39.35	60.62
33	.01	38.07	61.9
34	.01	36.83	63.15
35	0	35.63	64.36
36	0	34.46	65.52
37	0	33.34	66.65
38	0	32.25	67.74
39	0	31.19	68.8
40	0	30.17	69.82
41	0	29.18	70.8

42	0	28.23	71.76
43	0	27.31	72.68
44	0	26.41	73.58
45	0	25.55	74.44
46	0	24.71	75.28
47	0	23.9	76.09
48	0	23.12	76.87
49	0	22.37	77.62
50	0	21.63	78.36
51	0	20.93	79.06
52	0	20.24	79.75
53	0	19.58	80.41
54	0	18.94	81.05
55	0	18.32	81.67
56	0	17.72	82.27
57	0	17.14	82.85
58	0	16.58	83.41
59	0	16.03	83.96
60	0	15.51	84.48
61	0	15	84.99
62	0	14.51	85.48
63	0	14.04	85.95
64	0	13.58	86.41
65	0	13.13	86.86
66	0	12.7	87.29
67	0	12.29	87.7
68	0	11.88	88.11
69	0	11.5	88.49
70	0	11.12	88.87
71	0	10.76	89.23
72	0	10.4	89.59
73	0	10.06	89.93
74	0	9.73	90.26
75	0	9.41	90.58
76	0	9.11	90.88
77	0	8.81	91.18
78	0	8.52	91.47
79	0	8.24	91.75
80	0	7.97	92.02
81	0	7.71	92.28
82	0	7.46	92.53
83	0	7.21	92.78
84	0	6.98	93.01
85	0	6.75	93.24
86	0	6.53	93.46
87	0	6.31	93.68
88	0	6.11	93.88
89	0	5.91	94.08
90	0	5.71	94.28
91	0	5.53	94.46

92	0	5.35	94.64
93	0	5.17	94.82
94	0	5	94.99
95	0	4.84	95.15
96	0	4.68	95.31
97	0	4.53	95.46
98	0	4.38	95.61
99	0	4.23	95.76
100	0	4.1	95.89
101	0	3.96	96.03
102	0	3.83	96.16
103	0	3.71	96.28
104	0	3.58	96.41
105	0	3.47	96.52
106	0	3.35	96.64
107	0	3.24	96.75
108	0	3.14	96.85
109	0	3.03	96.96
110	0	2.94	97.05
111	0	2.84	97.15
112	0	2.75	97.24
113	0	2.66	97.33
114	0	2.57	97.42
115	0	2.48	97.51
116	0	2.4	97.59
117	0	2.32	97.67
118	0	2.25	97.74
119	0	2.17	97.82
120	0	2.1	97.89
121	0	2.03	97.96
122	0	1.97	98.02
123	0	1.9	98.09
124	0	1.84	98.15
125	0	1.78	98.21
126	0	1.72	98.27
127	0	1.67	98.32
128	0	1.61	98.38
129	0	1.56	98.43

Apêndice 2

Espectros eletrônicos

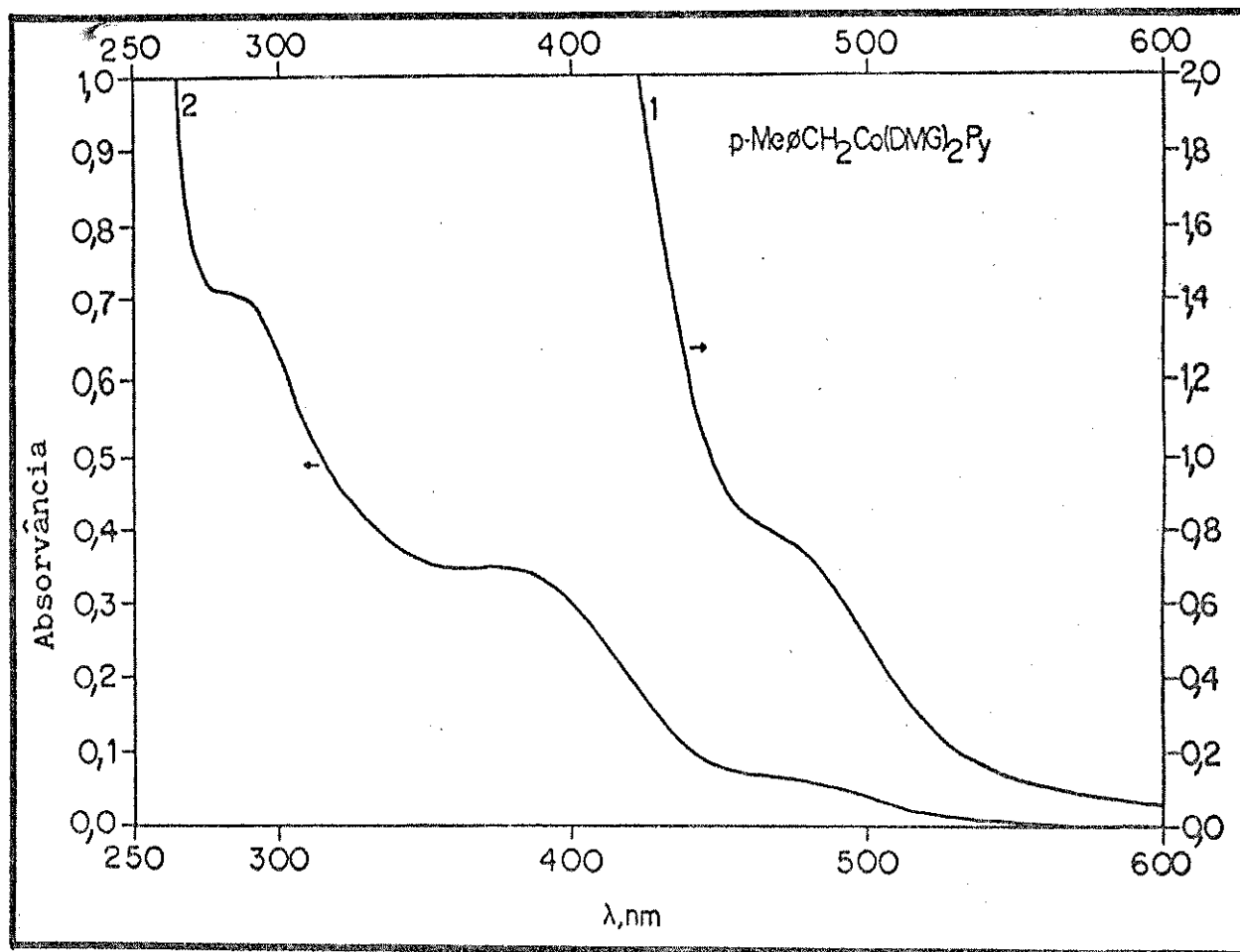


Figura 2.1A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-MeOCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,35 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,35 \times 10^{-5}\text{M}$.

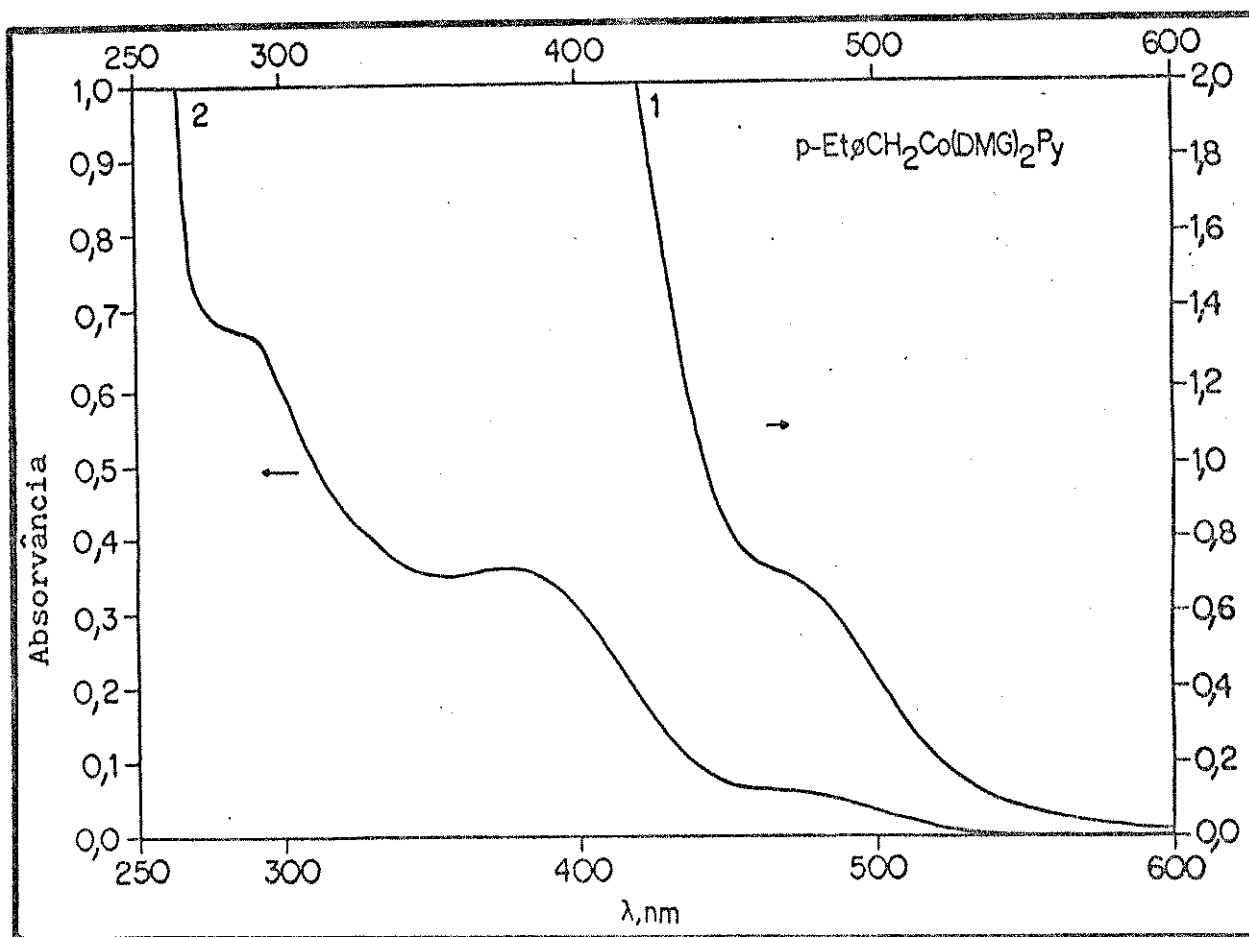


Figura 2.2A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-Et}\phi\text{CH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,30 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,30 \times 10^{-5}\text{M}$.

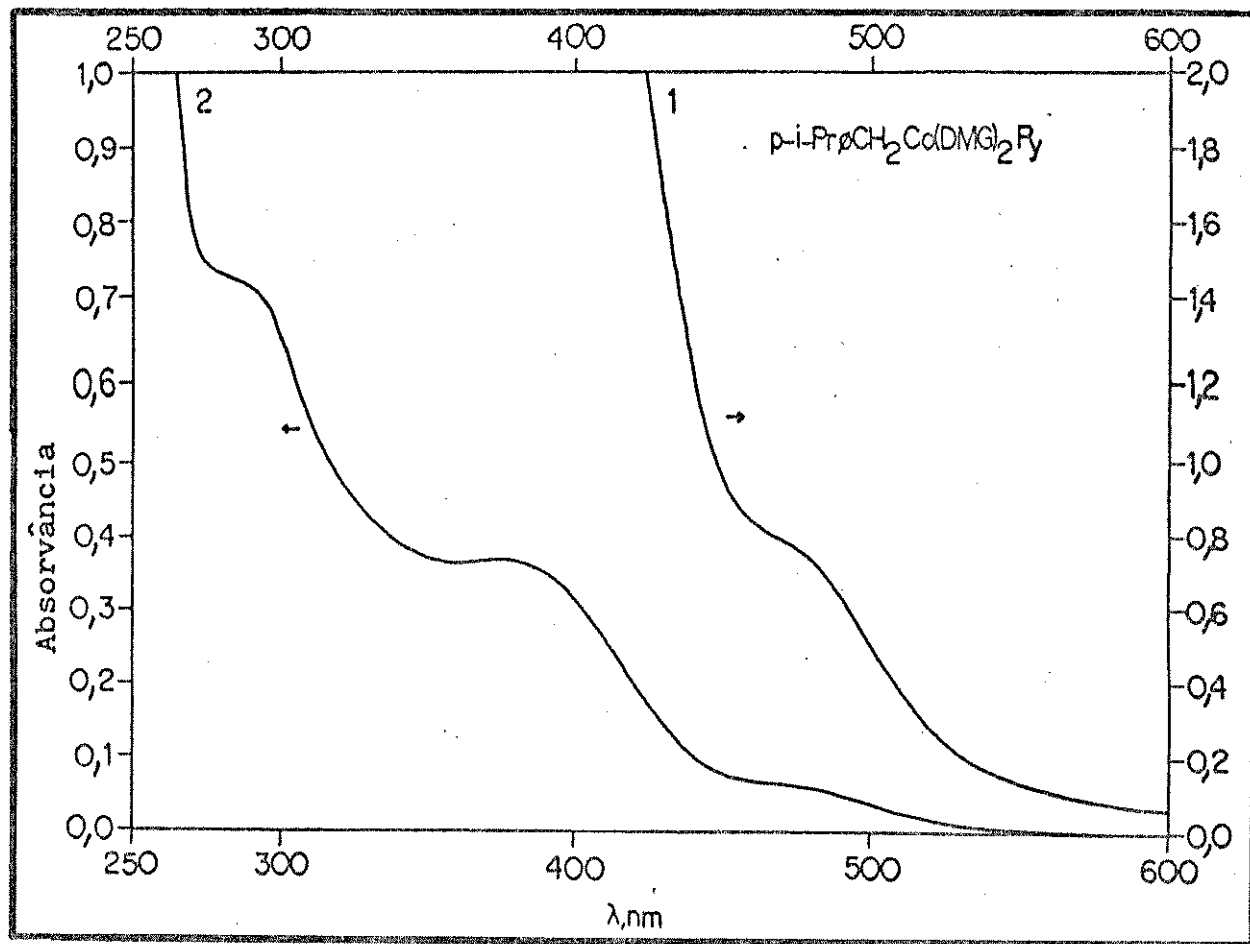


Figura 2.3A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-}i\text{-Pr}\varnothing\text{CH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 7,50 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 7,50 \times 10^{-5}\text{M}$.

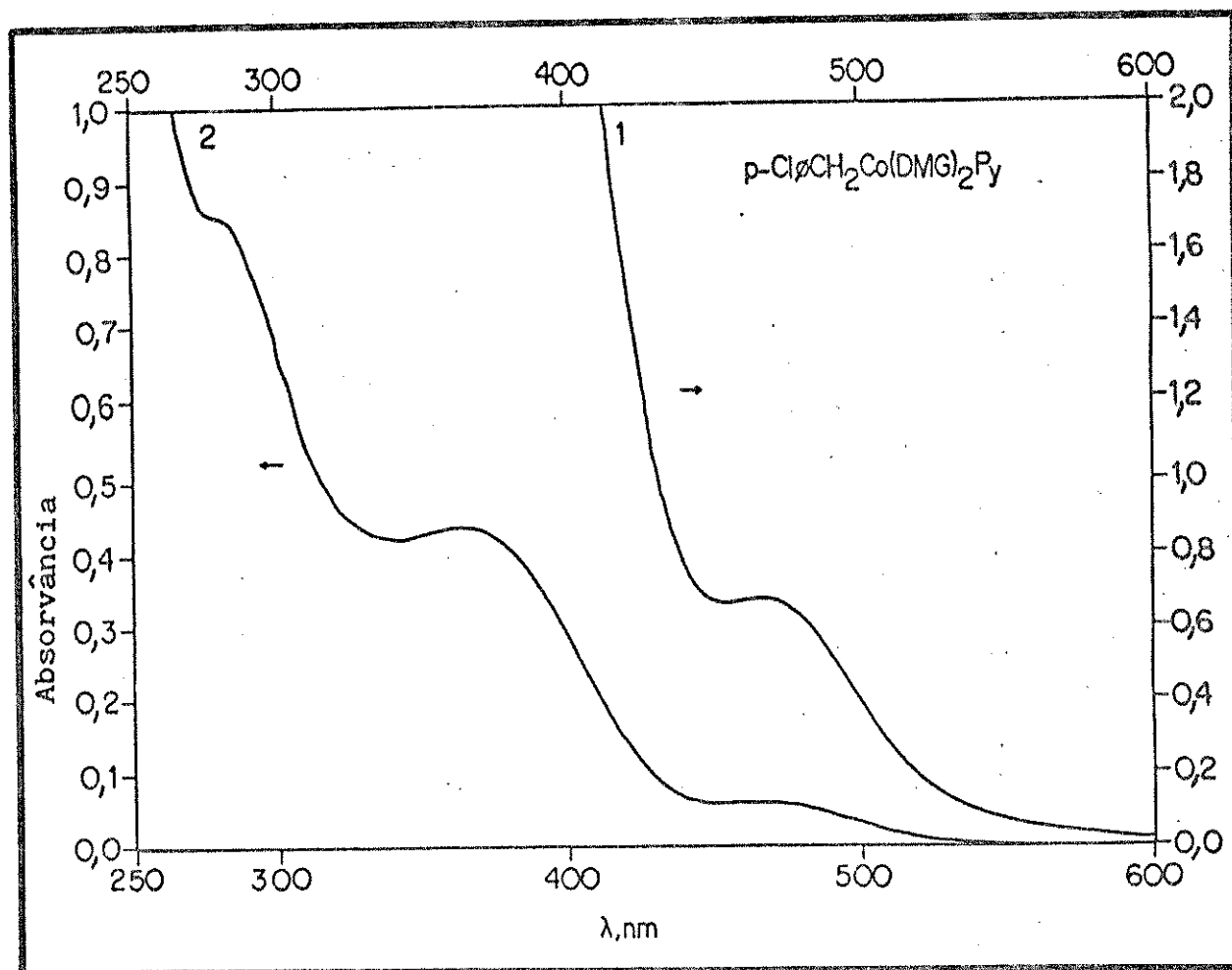


Figura 2.4A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-ClOCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,37 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,37 \times 10^{-5}\text{M}$.

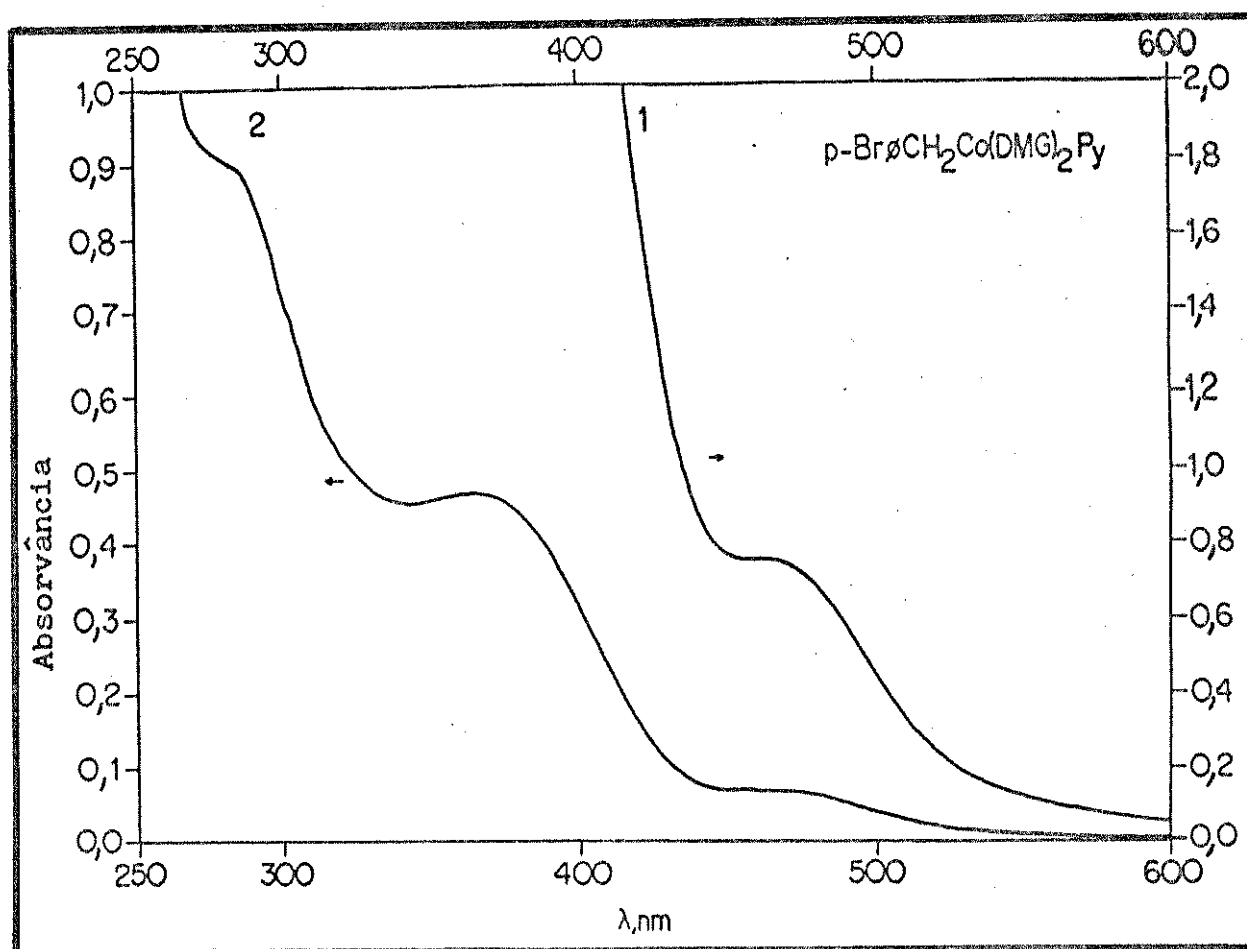


Figura 2.5A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,36 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,36 \times 10^{-5}\text{M}$.

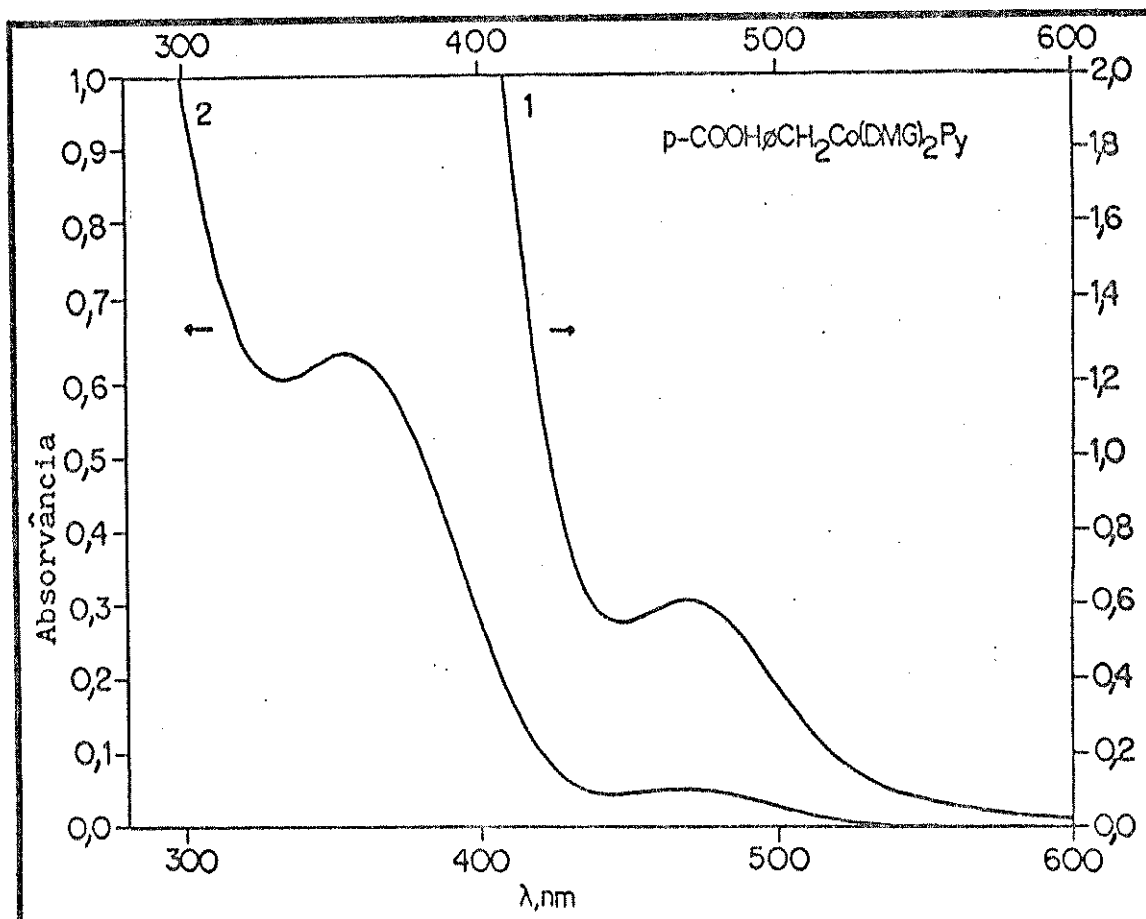


Figura 2.6A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-COOH}\text{ØCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 7,47 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 7,47 \times 10^{-5}\text{M}$.

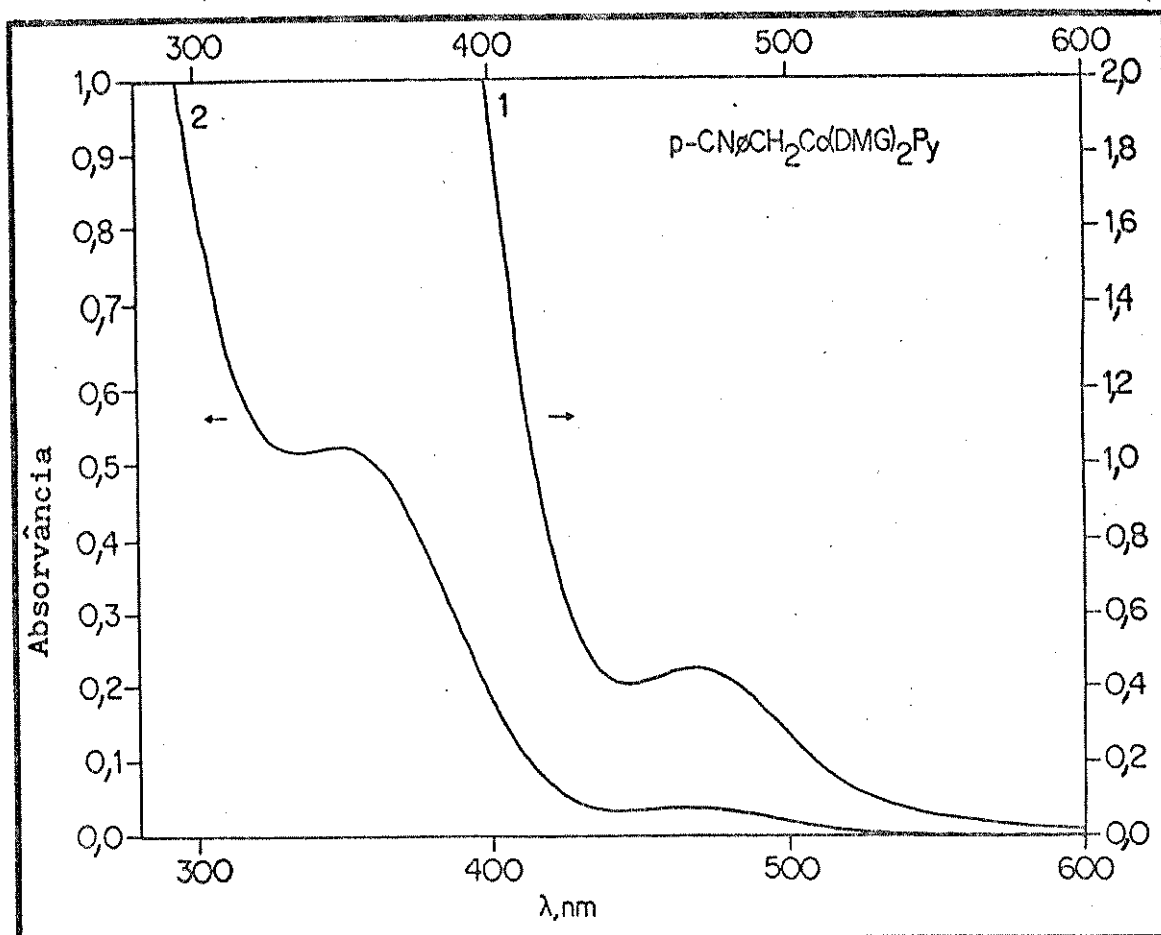


Figura 2.7A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-CN}\text{ØCH}_2\text{Co(DMG)}_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00\text{M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00\text{M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_T = 7,51 \times 10^{-4}\text{M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_T = 7,51 \times 10^{-5}\text{M}$.

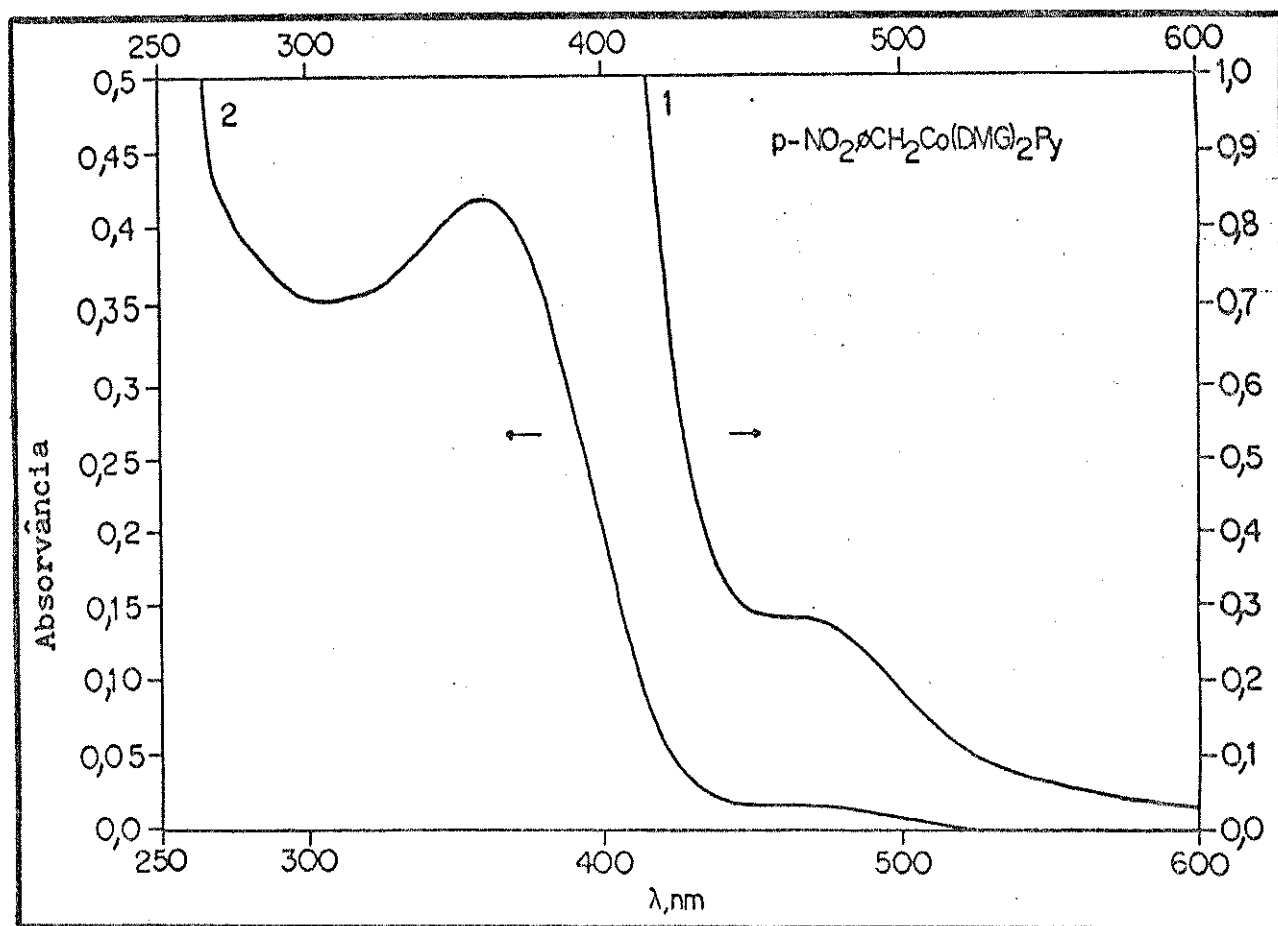


Figura 2.8A- Espectro eletrônico do complexo $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Co}(\text{DMG})_2\text{Py}$, sendo $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ M}$; $\text{temp.} = 20,0^\circ\text{C}$ e $\mu = 1,00 \text{ M}$. Curva 1- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 4,20 \times 10^{-4} \text{ M}$. Curva 2- $[\text{Cob}]_{\text{T}} = 4,20 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Apêndice 3

Variação da concentração do perclorato de mercúrio II

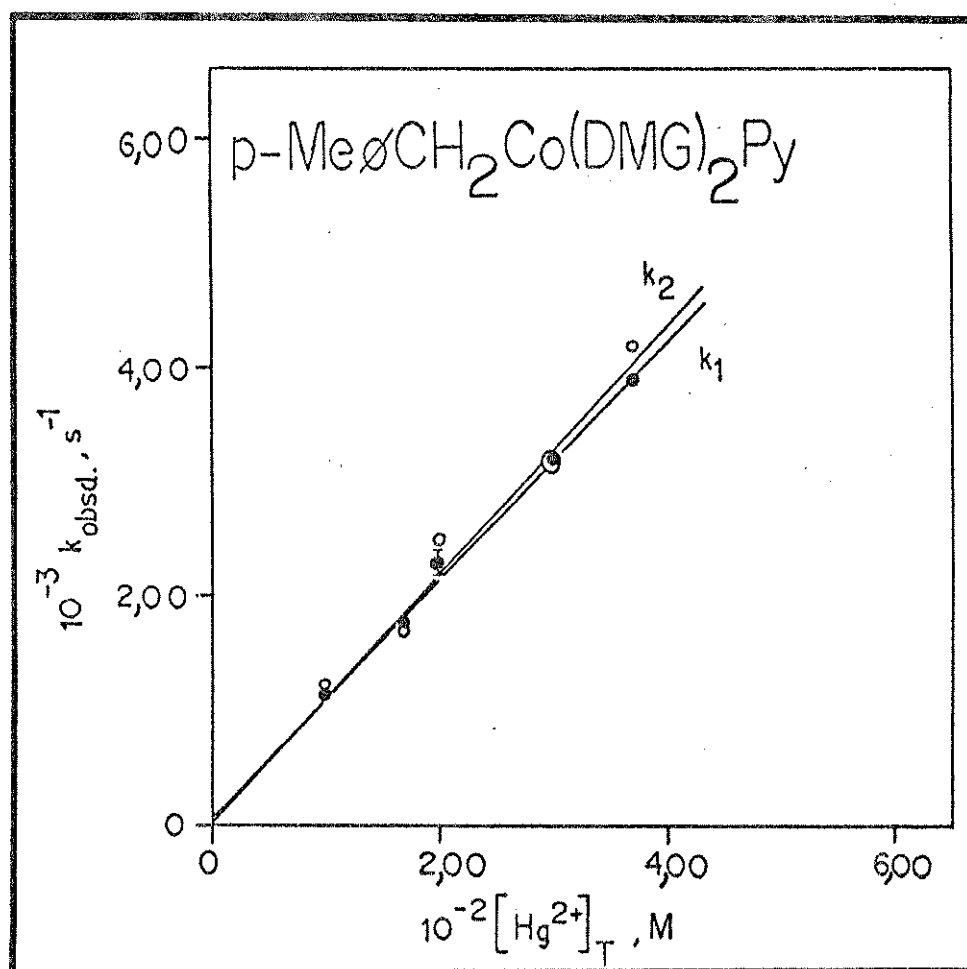


Figura 3.1A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $Y = \text{Me}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

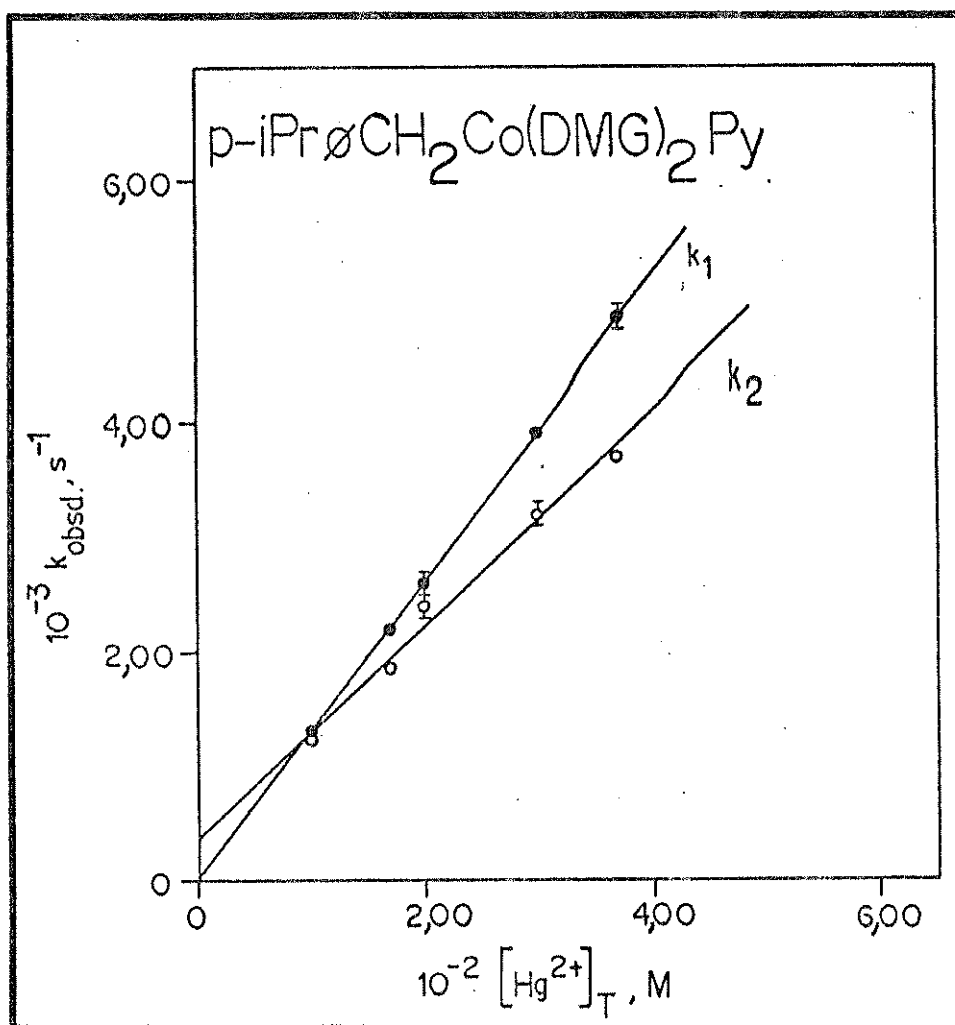


Figura 3.2A- Gráfico de k_{obsd} versus $[Hg^{2+}]_T$, com $Y = i-Pr$, para as duas etapas da reação, sendo: $[H^+] = 0,12M$; $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4}M$; $\mu = 1,06-1,11M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 460nm$.

as
;

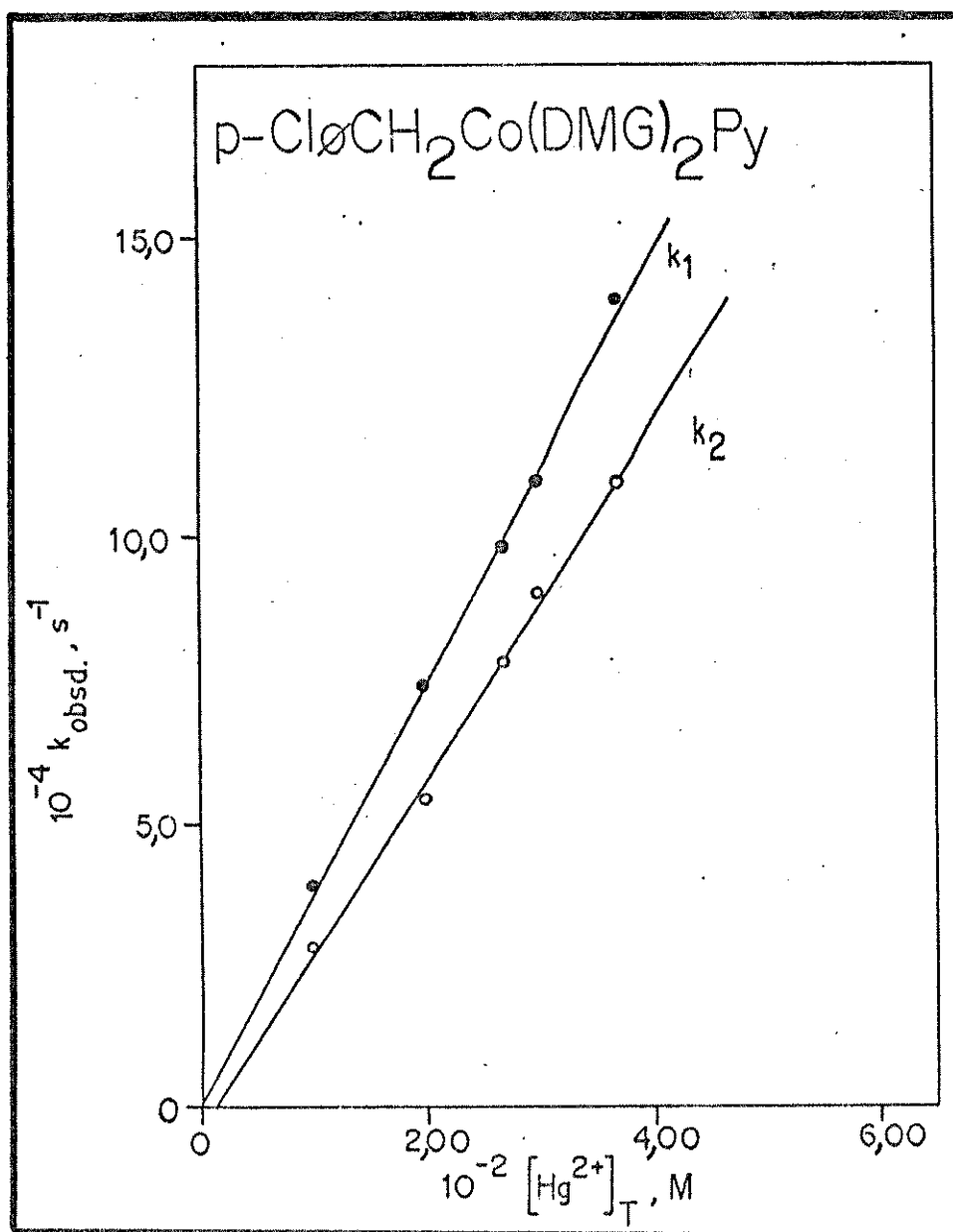


Figura 3.3A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{Cl}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{--}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$.

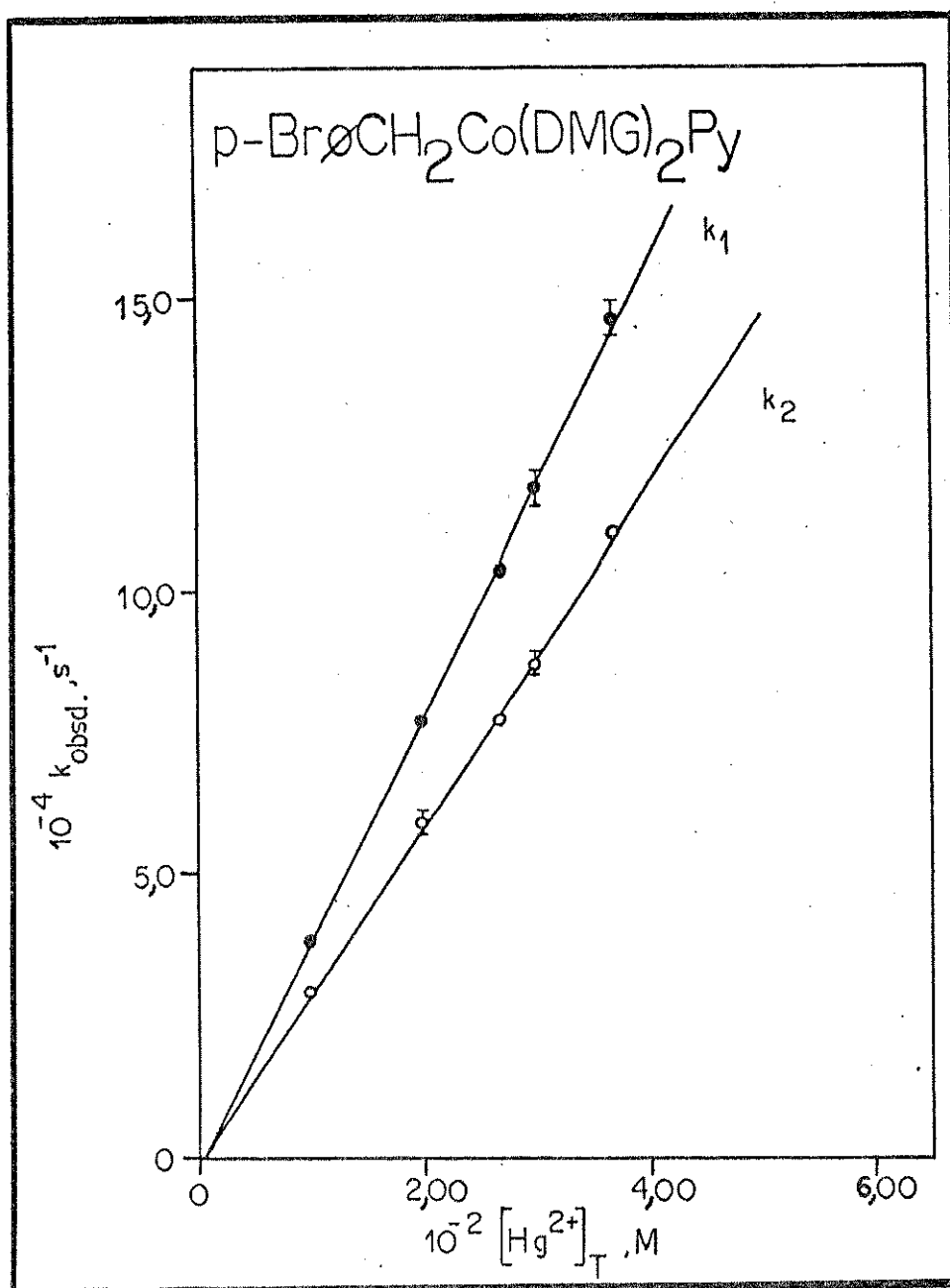


Figura 3.4A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{Br}$, para as duas etapas da reação, sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{--}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$.

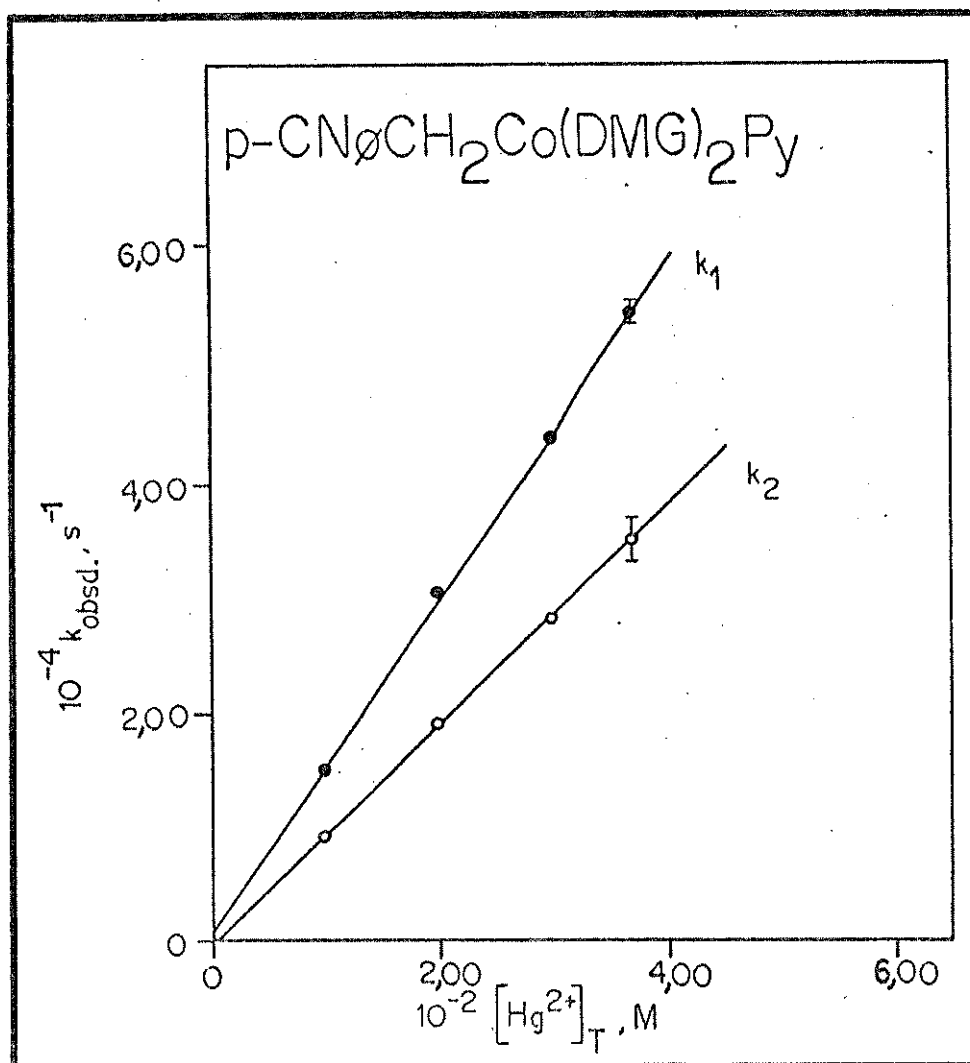


Figura 3.5A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{CN}$, para as duas etapas da reação, sendo : $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 465\text{nm}$.

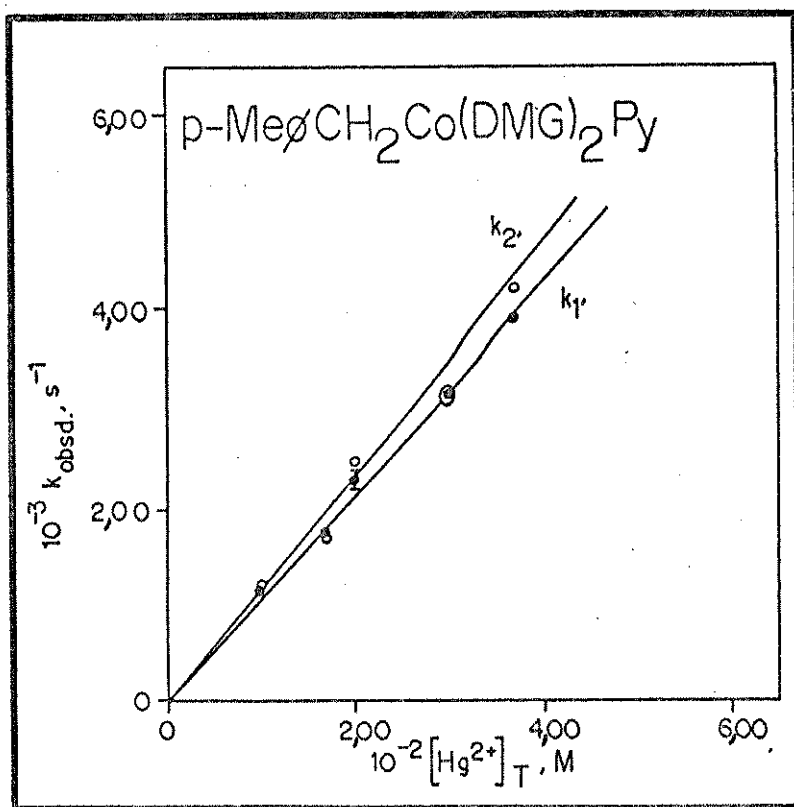


Figura 3.6A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{Me}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 470\text{nm}$.

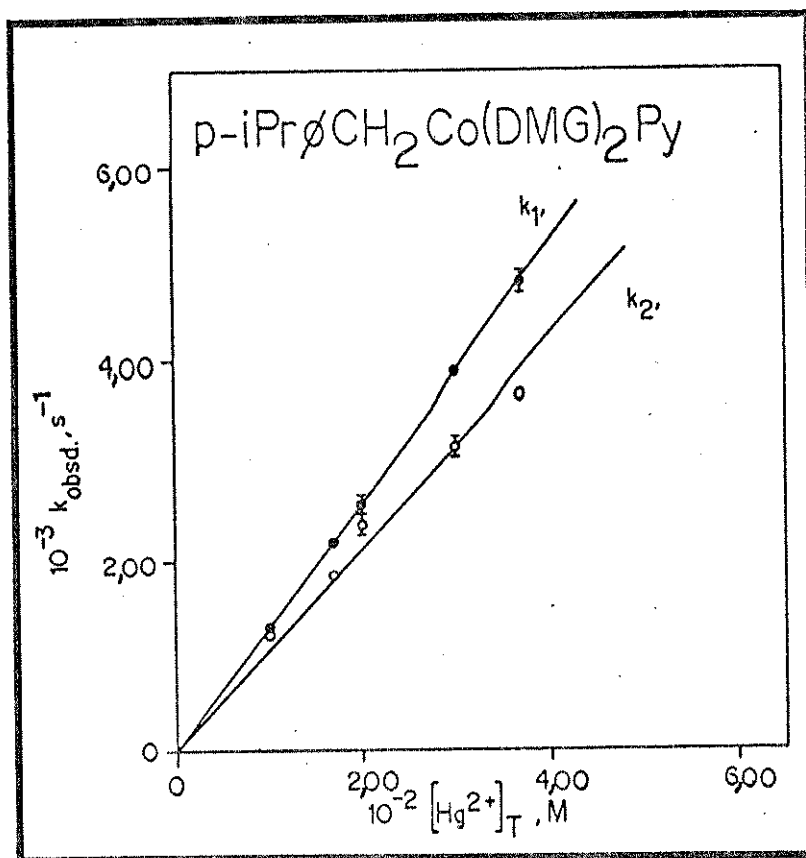


Figura 3.7A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $Y=i\text{-Pr}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460\text{nm}$.

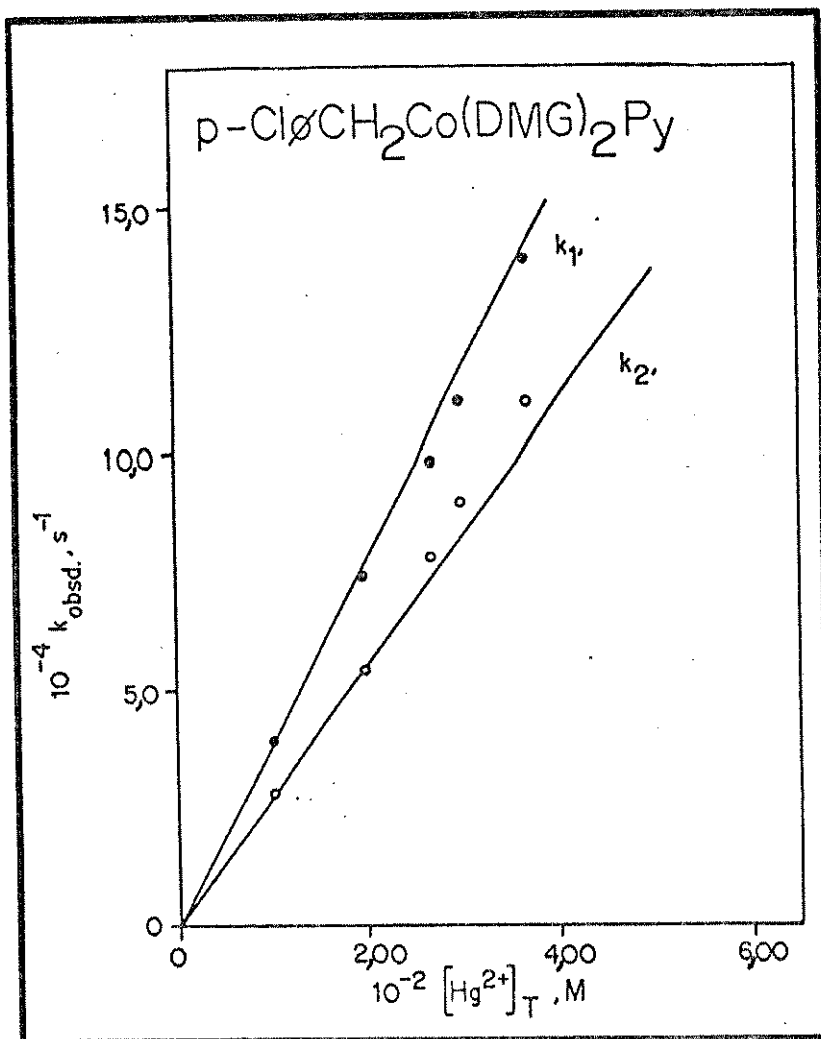


Figura 3.8A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{Cl}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+]=0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$.

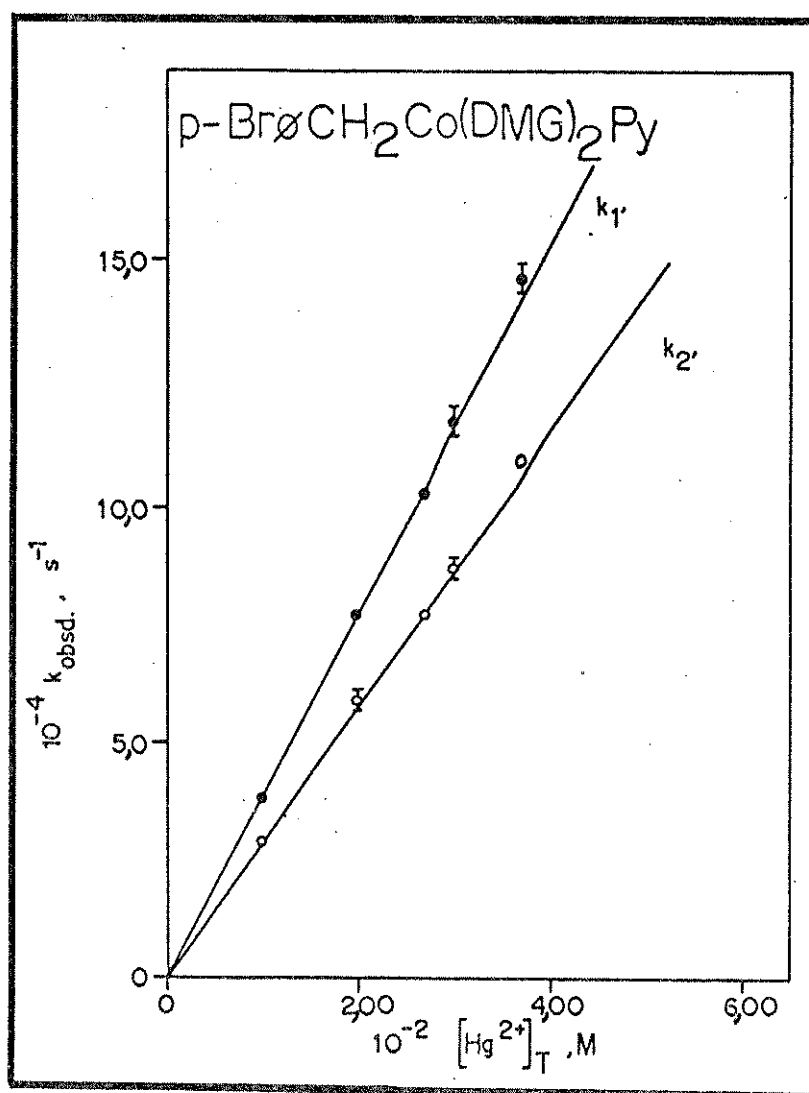


Figura 3.9A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y} = \text{Br}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463\text{nm}$.

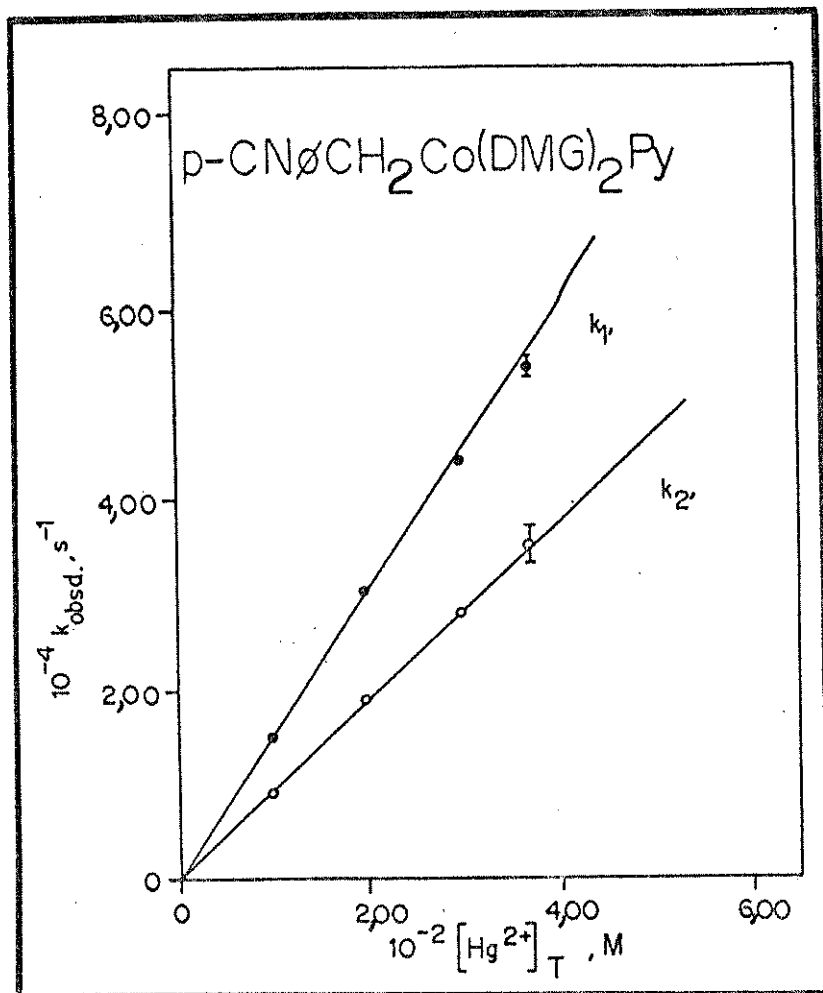


Figura 3.10A- Gráfico de k_{obsd} versus $[\text{Hg}^{2+}]_T$, com $\text{Y}=\text{CN}$, para as duas etapas da reação, considerando-se o ponto (0,0), sendo: $[\text{H}^+] = 0,12\text{M}$; $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4}\text{M}$; $\mu = 1,06-1,11\text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 465\text{nm}$.

Apêndice 4

Variação da concentração de ácido perclórico

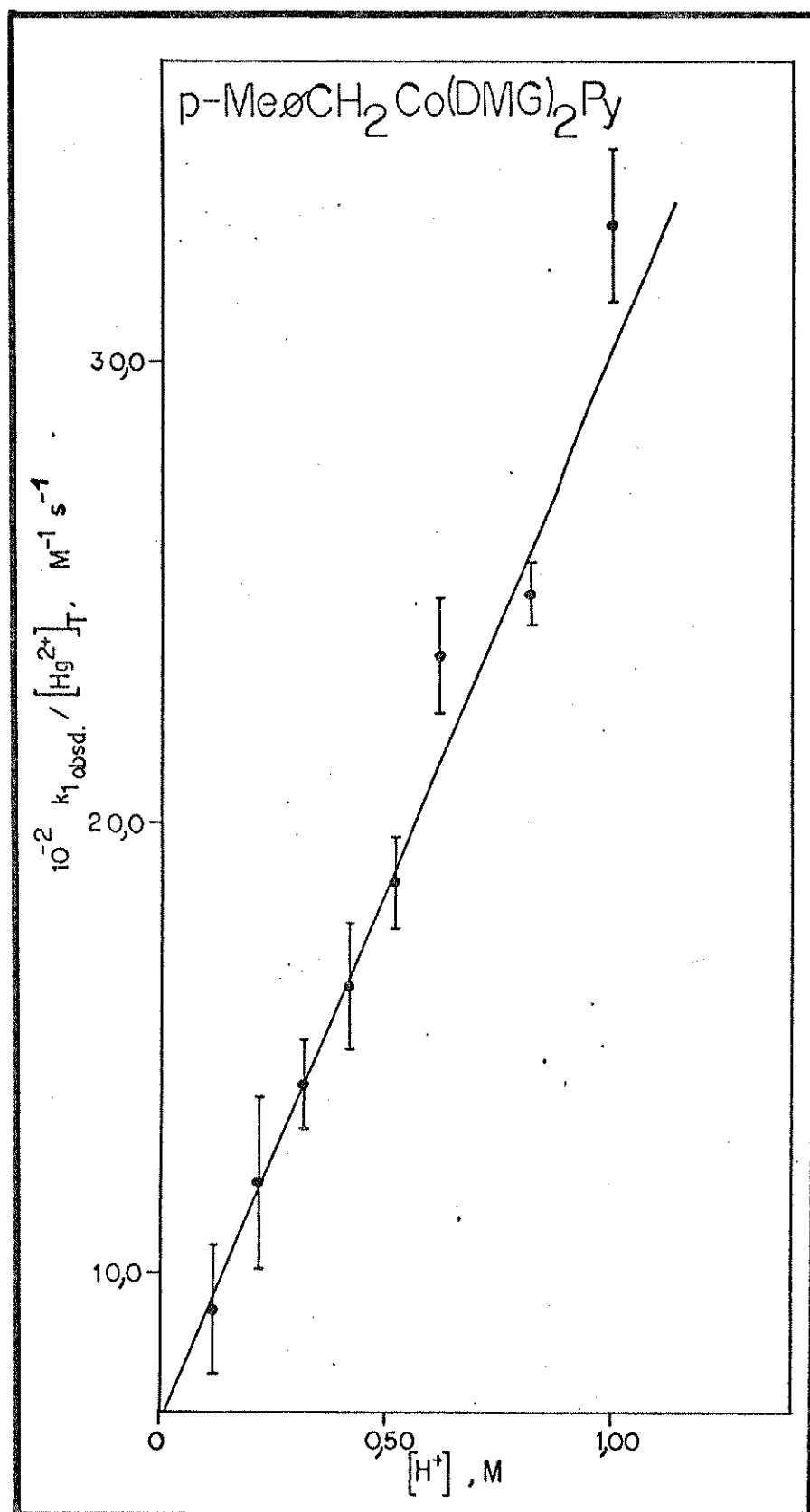


Figura 4.1A- Gráfico de $k_{1\text{obsd.}}/[Hg^{2+}]_T$ versus $[H^+]$, com $Y=Me$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[Cob]_T = 5,00 \times 10^{-4} M$; $[Hg^{2+}]_T = 1,00 \times 10^{-2} M$ para $[H^+] = 1,00 M$ e $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$ para as demais concentrações de ácido; $\mu = 1,06-1,11 M$; temp. = $25,0^\circ C$ e $\lambda = 470 nm$.

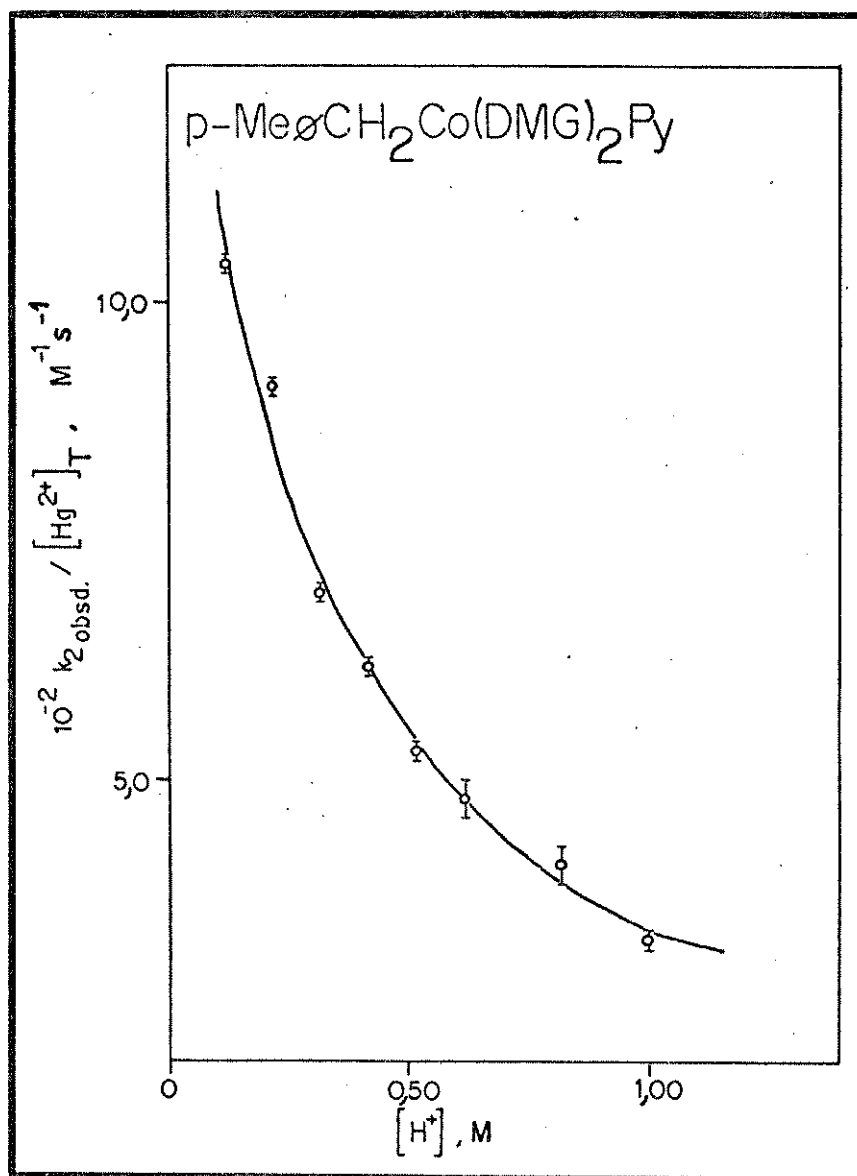


Figura 4.2A- Gráfico de $k_{2 \text{ obsd.}} / [\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{Me}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,00 \times 10^{-2} \text{ M}$ para $[\text{H}^+] = 1,00 \text{ M}$ e $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66\text{--}1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$ para as demais concentrações de ácido; $\mu = 1,06\text{--}1,11 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$ e $\lambda = 470 \text{ nm}$.

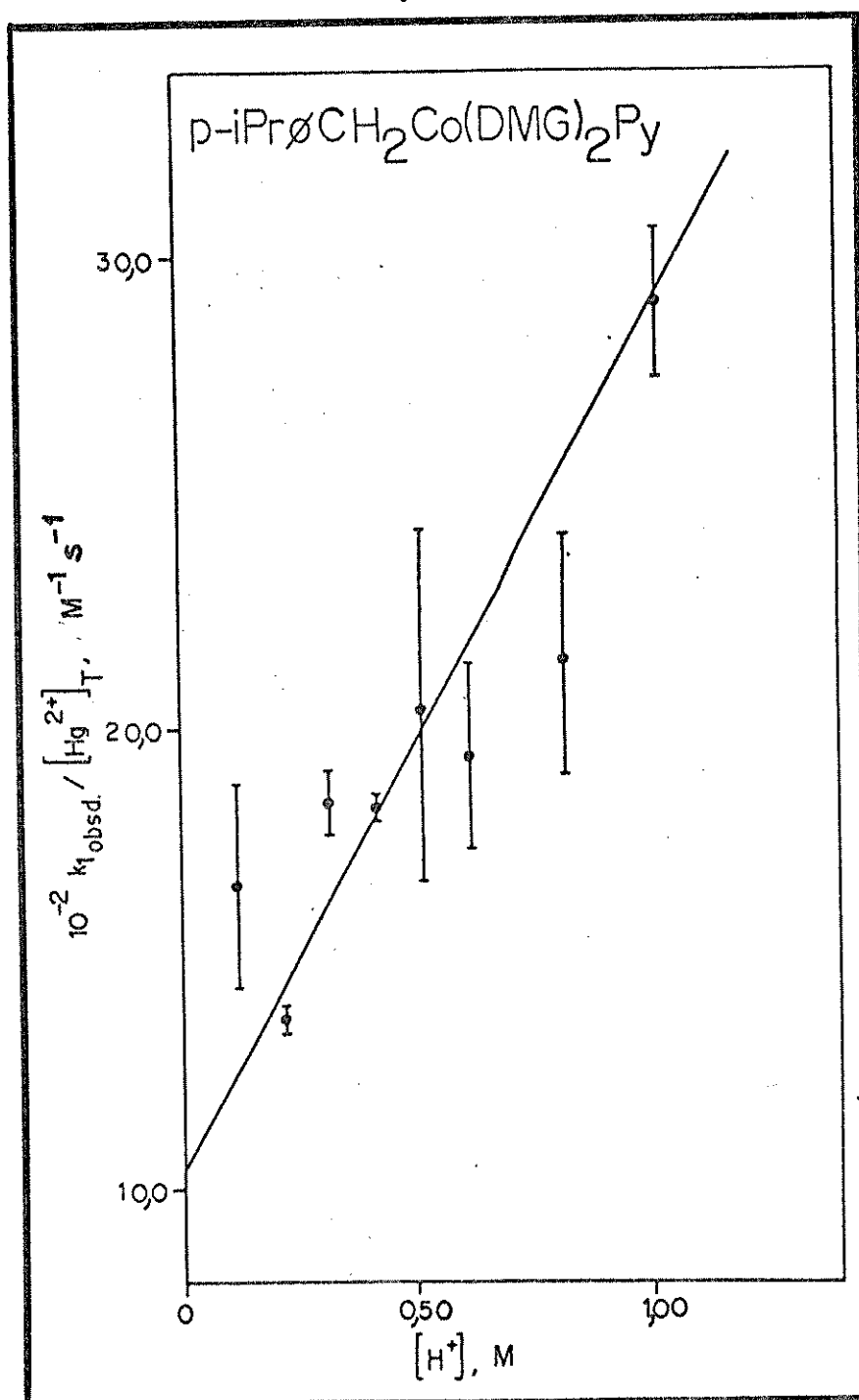


Figura 4.3A- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{i-Pr}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460 \text{nm}$.

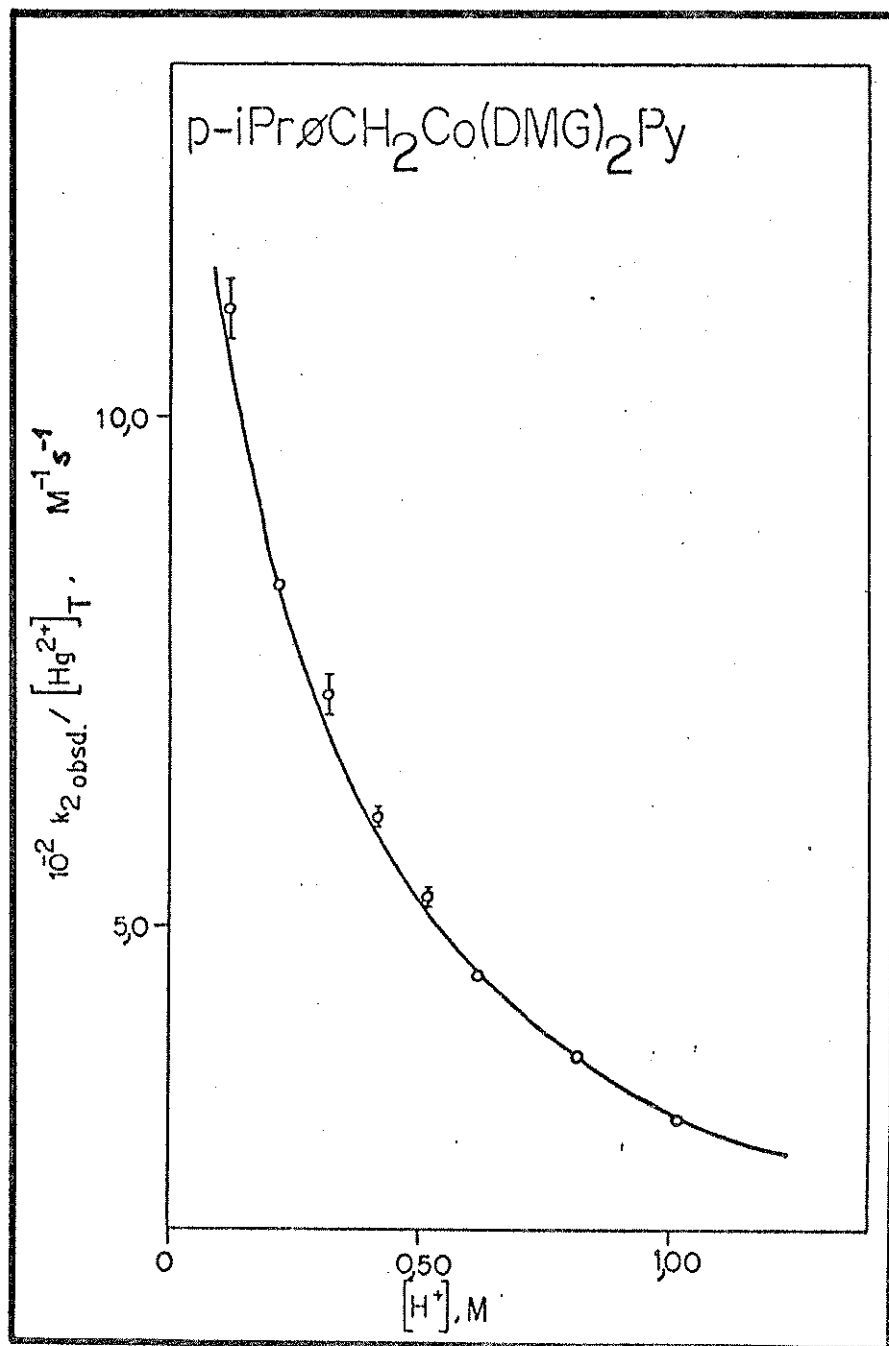


Figura 4.4A- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{i-Pr}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 - 1,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06\text{-}1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 460 \text{nm}$.

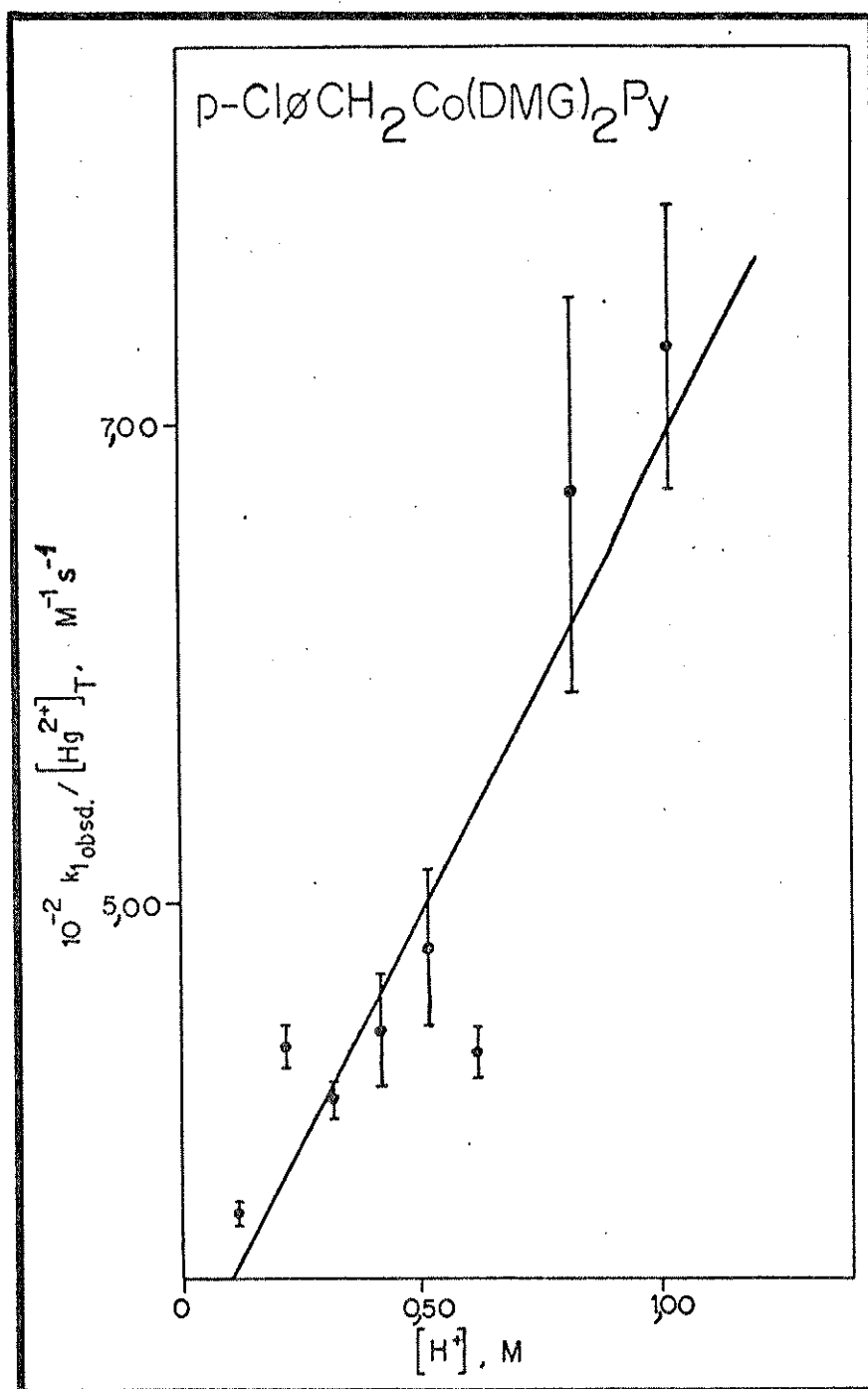


Figura 4.5A- Gráfico de $k_{1\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com Y= Cl, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,66 - 2,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463 \text{nm}$.

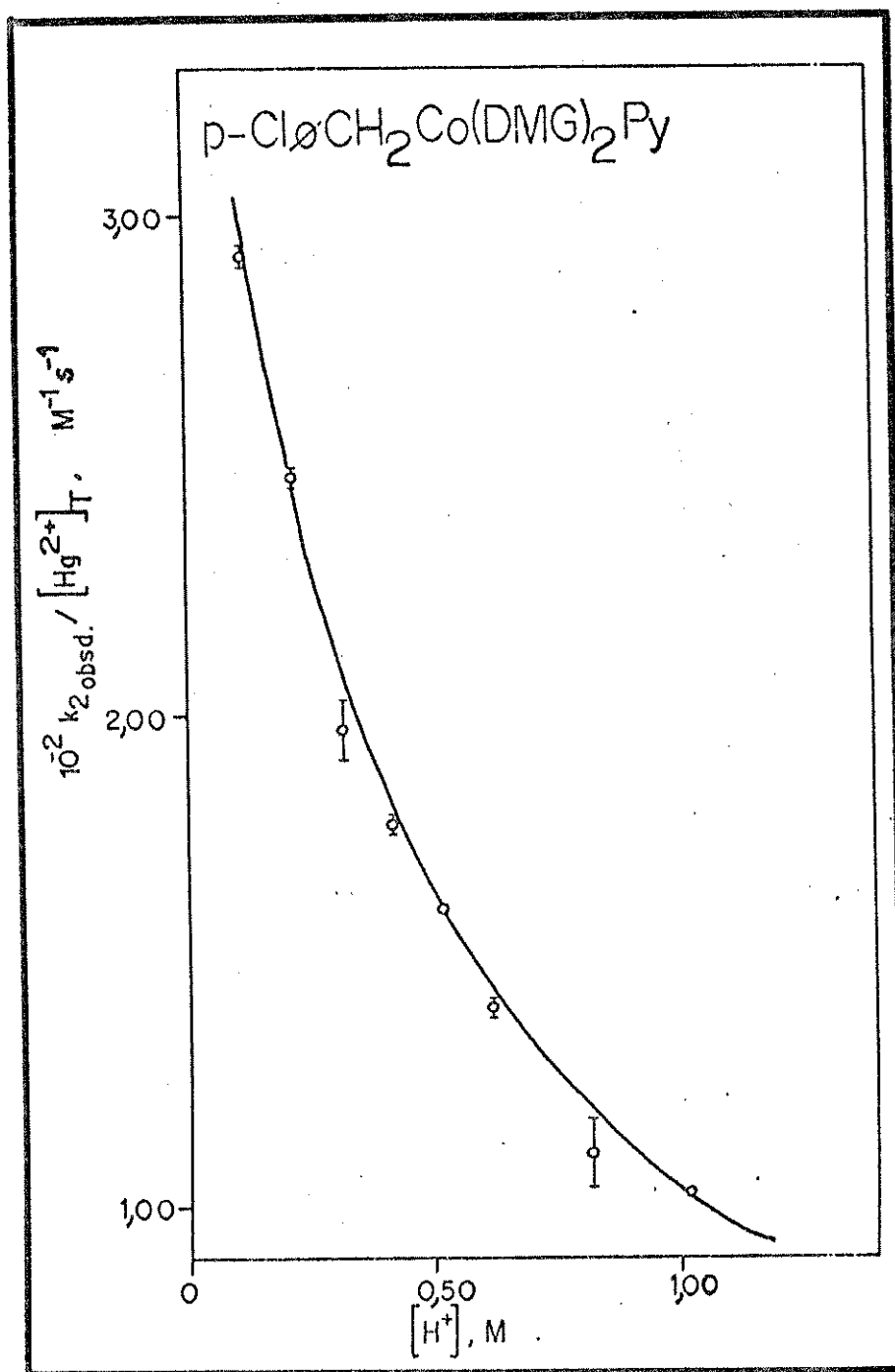


Figura 4.6A- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{Cl}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,66 - 2,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463 \text{nm}$.

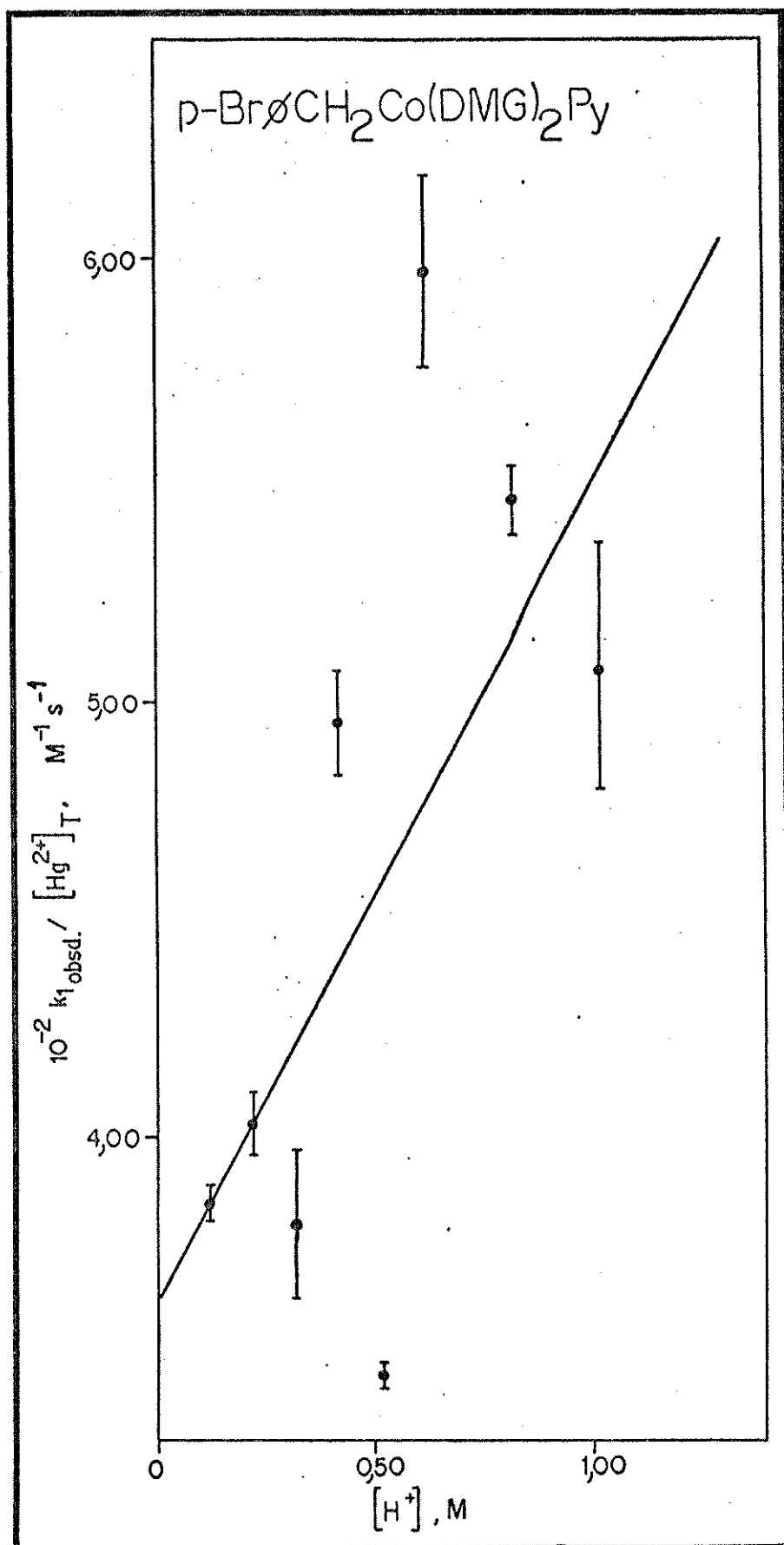


Figura 4.7A- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y} = \text{Br}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,66 - 2,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06 - 1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463 \text{nm}$.

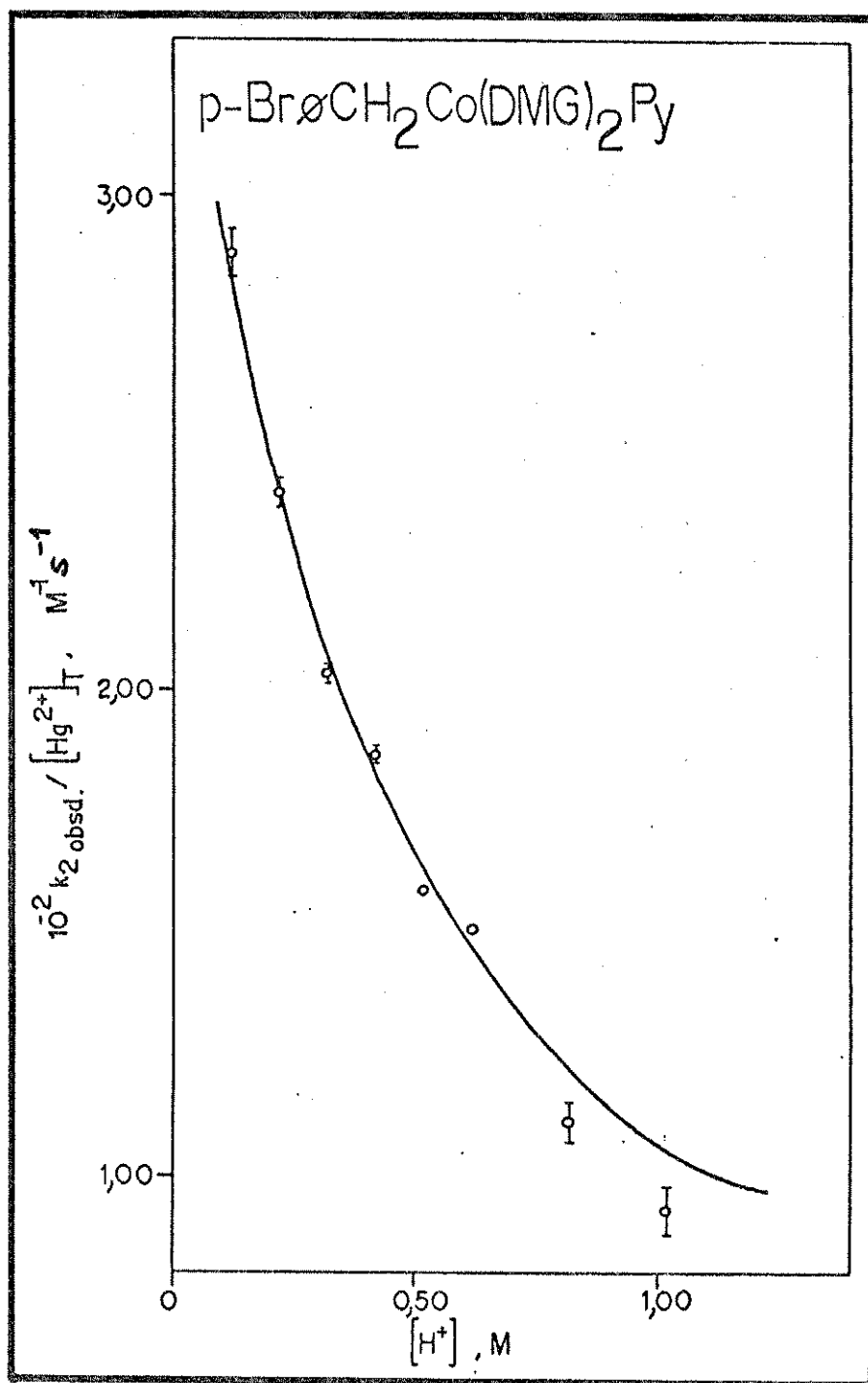


Figura 4.8A- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{Br}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 2,66 - 2,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 463 \text{nm}$.

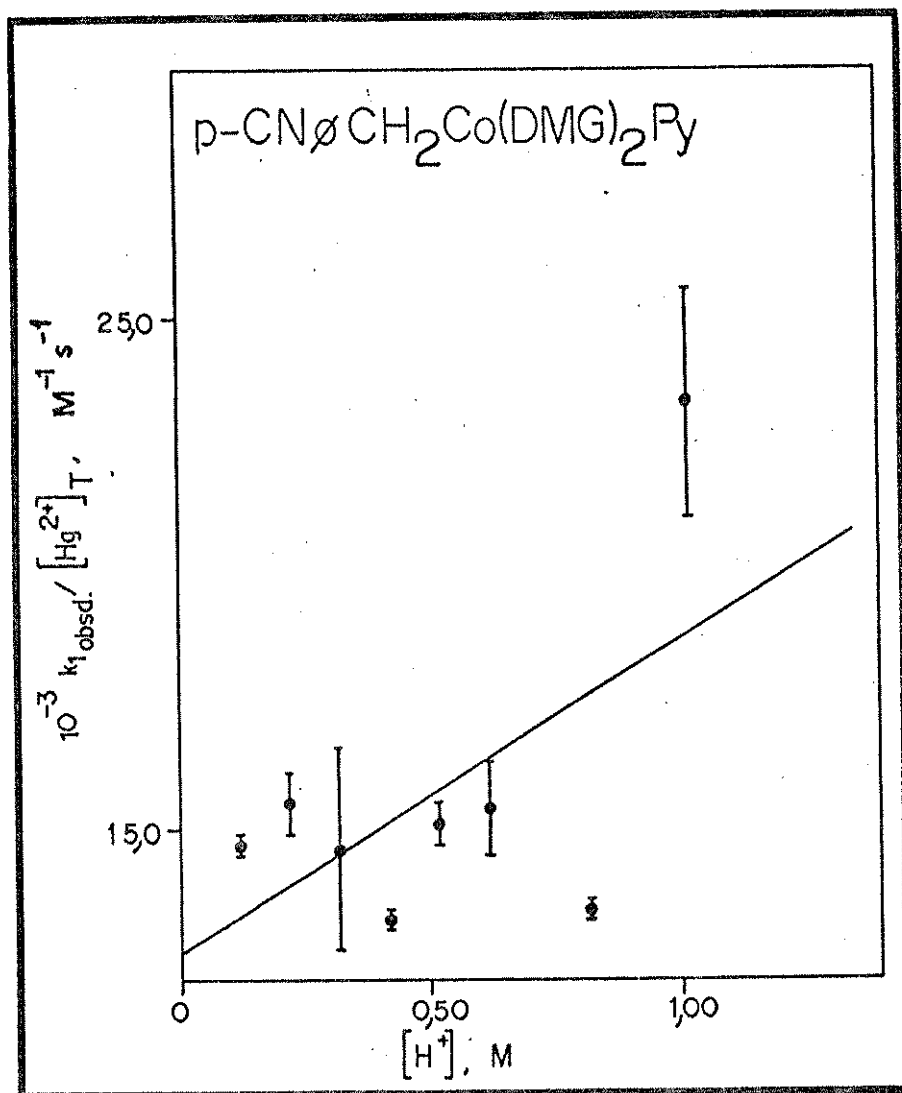


Figura 4.9A- Gráfico de $k_{1\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{CN}$, para a primeira etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,66 - 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 465 \text{nm}$.

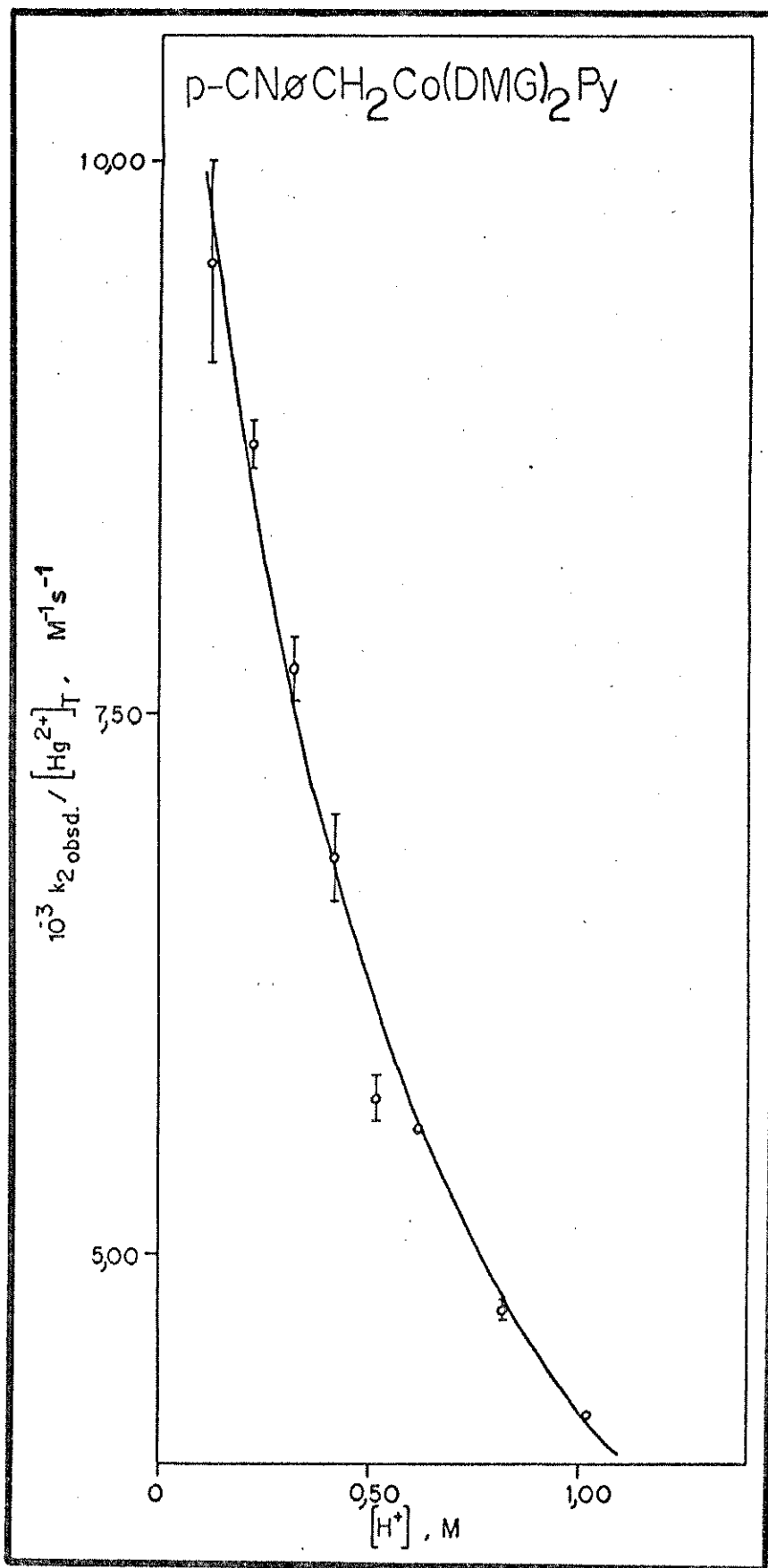


Figura 4.10A- Gráfico de $k_{2\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T$ versus $[\text{H}^+]$, com $\text{Y}=\text{CN}$, para a segunda etapa da reação, sendo: $[\text{Cob}]_T = 5,00 \times 10^{-4} \text{M}$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 3,66 - 3,67 \times 10^{-2} \text{M}$; $\mu = 1,06-1,11 \text{M}$; temp. = $25,0^\circ\text{C}$ e $\lambda = 465 \text{nm}$.

Apêndice 5

Variação da força iônica

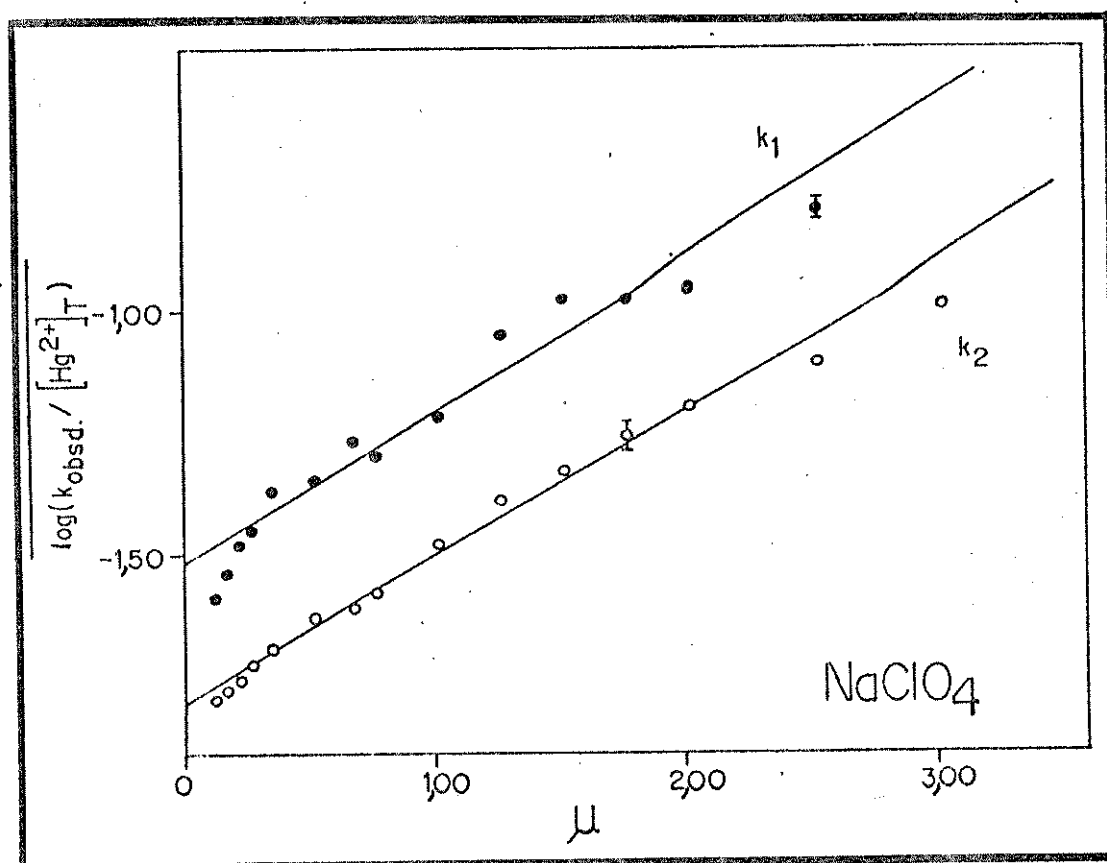


Figura 5.1A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $NaClO_4$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

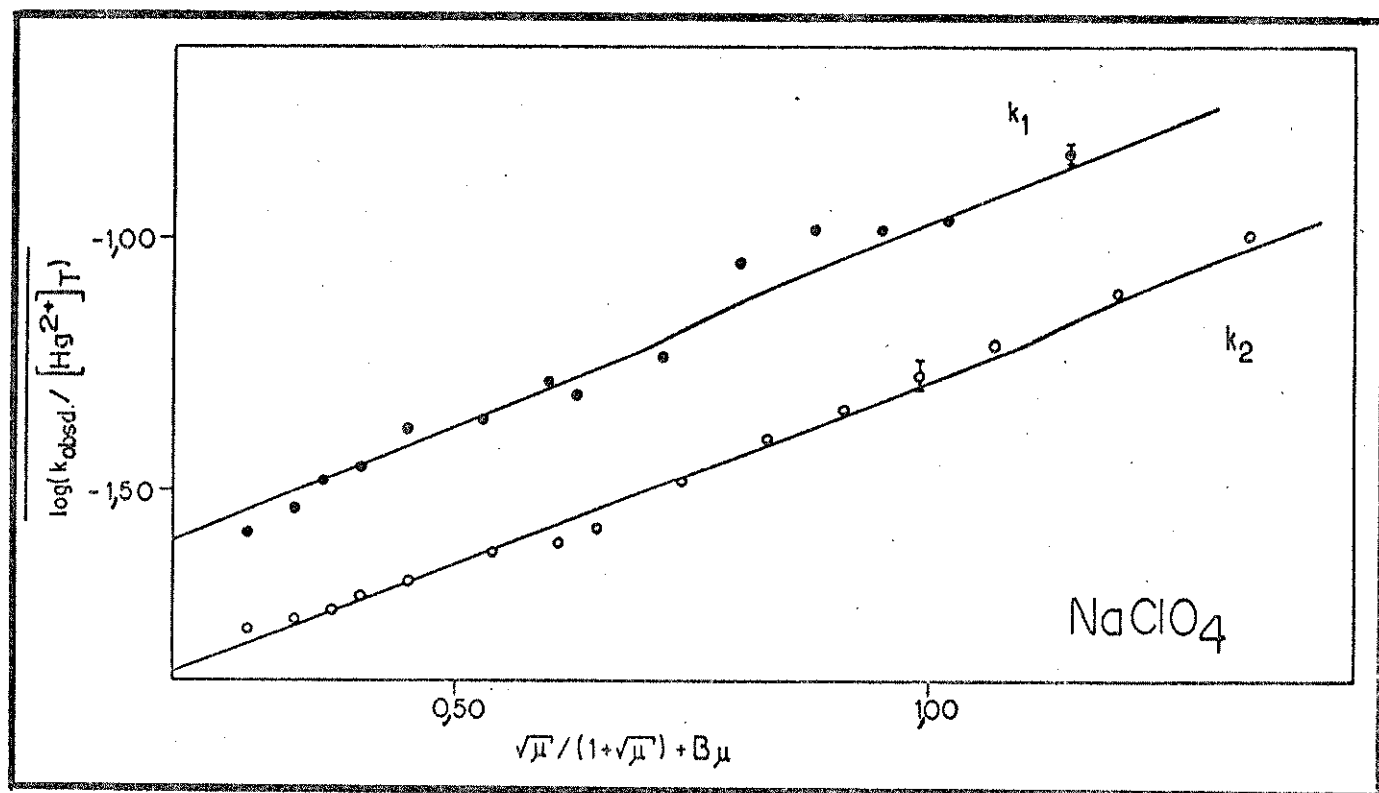


Figura 5.2A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu'}/(1+\sqrt{\mu'}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $NaClO_4$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

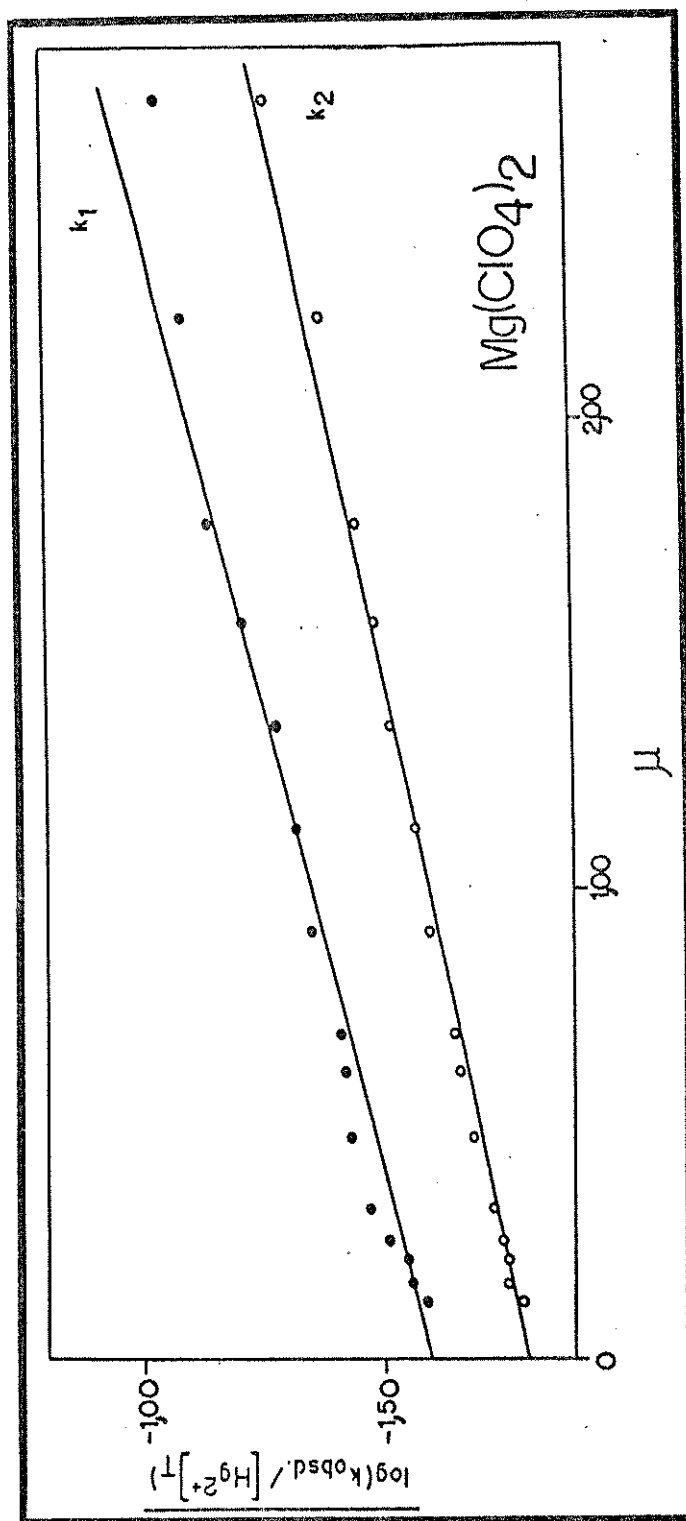


Figura 5.3A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}} / [\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante.

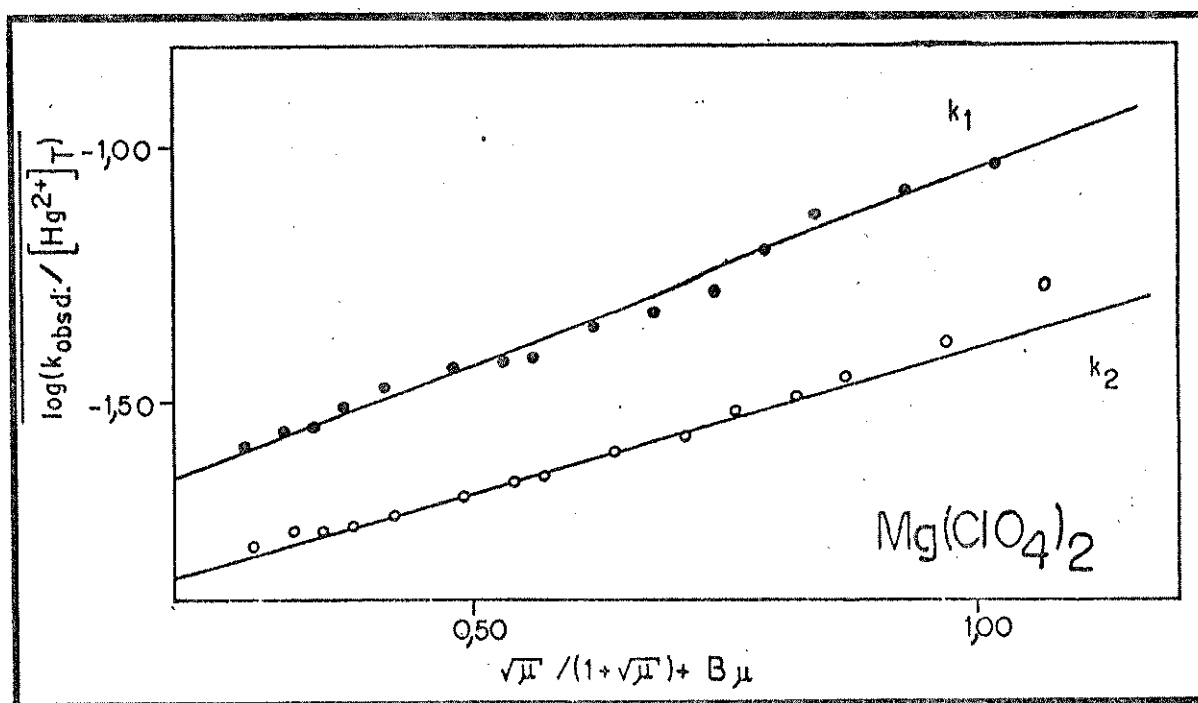


Figura 5.4A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Mg(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

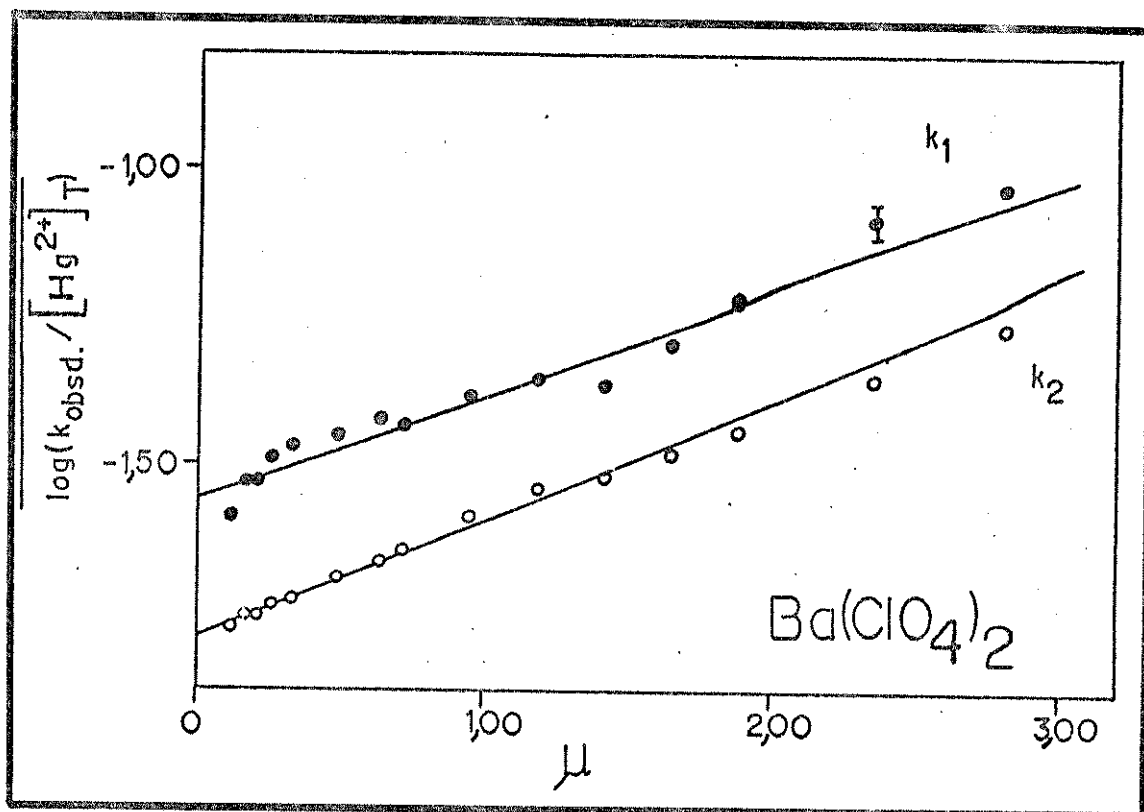


Figura 5.5A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se HgClO_4^+ como espécie predominante.

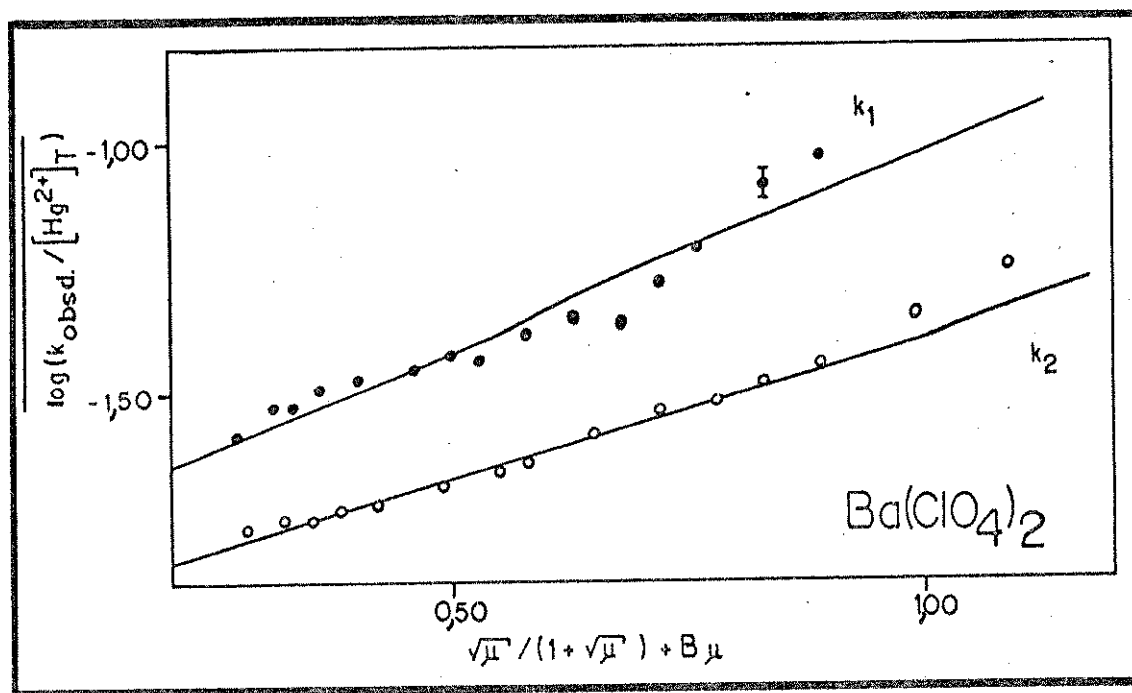


Figura 5.6A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ba(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo-se $HgClO_4^+$ como espécie predominante.

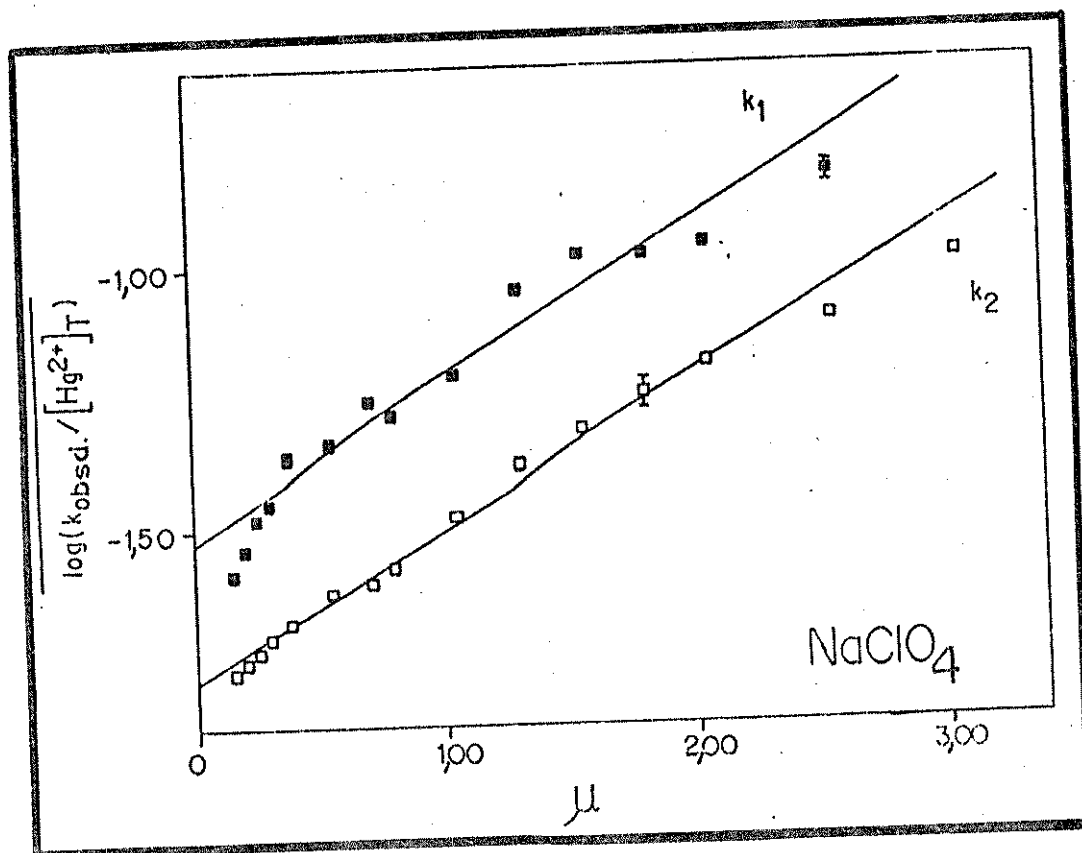


Figura 5.7A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd.}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II) , sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se NaClO_4 como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

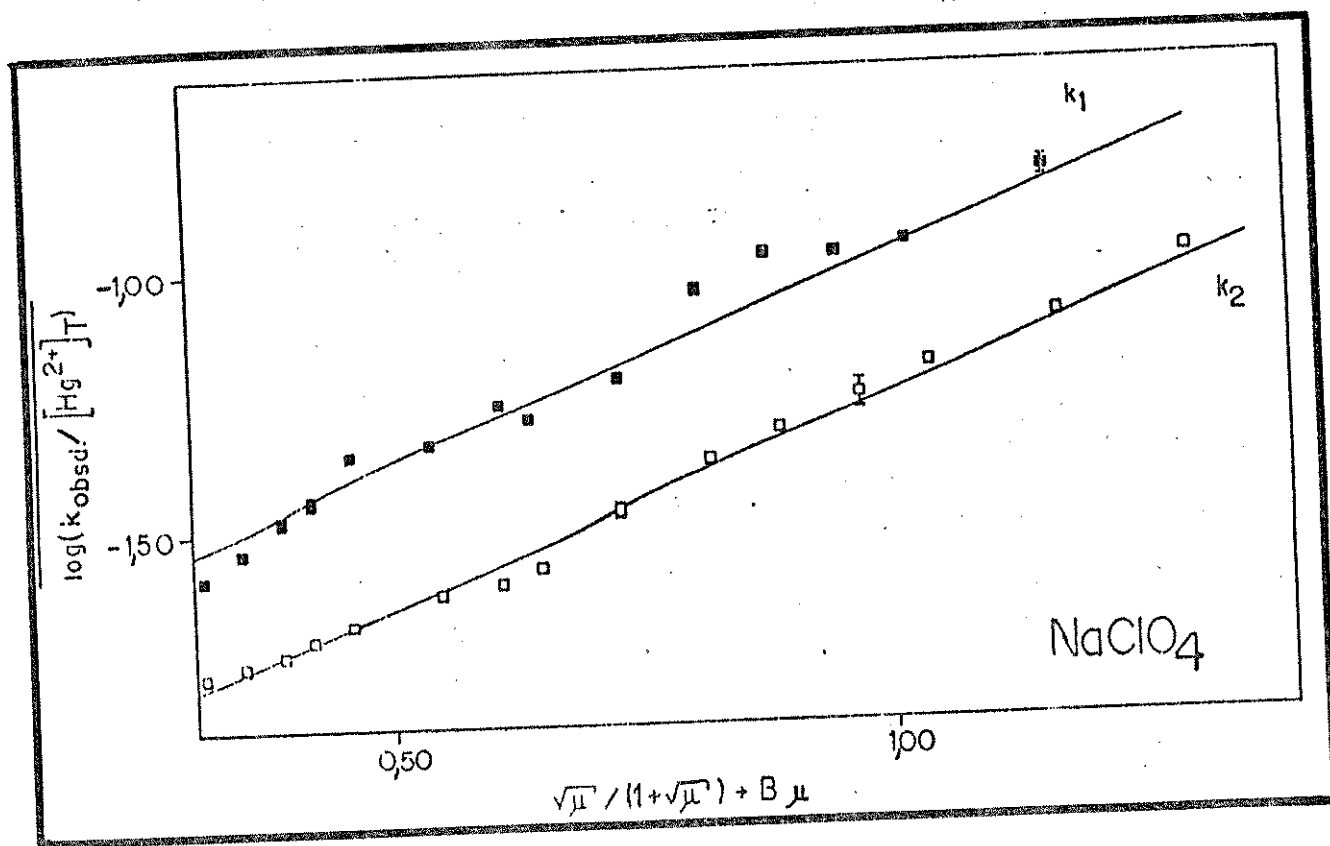


Figura 5.8A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $NaClO_4$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

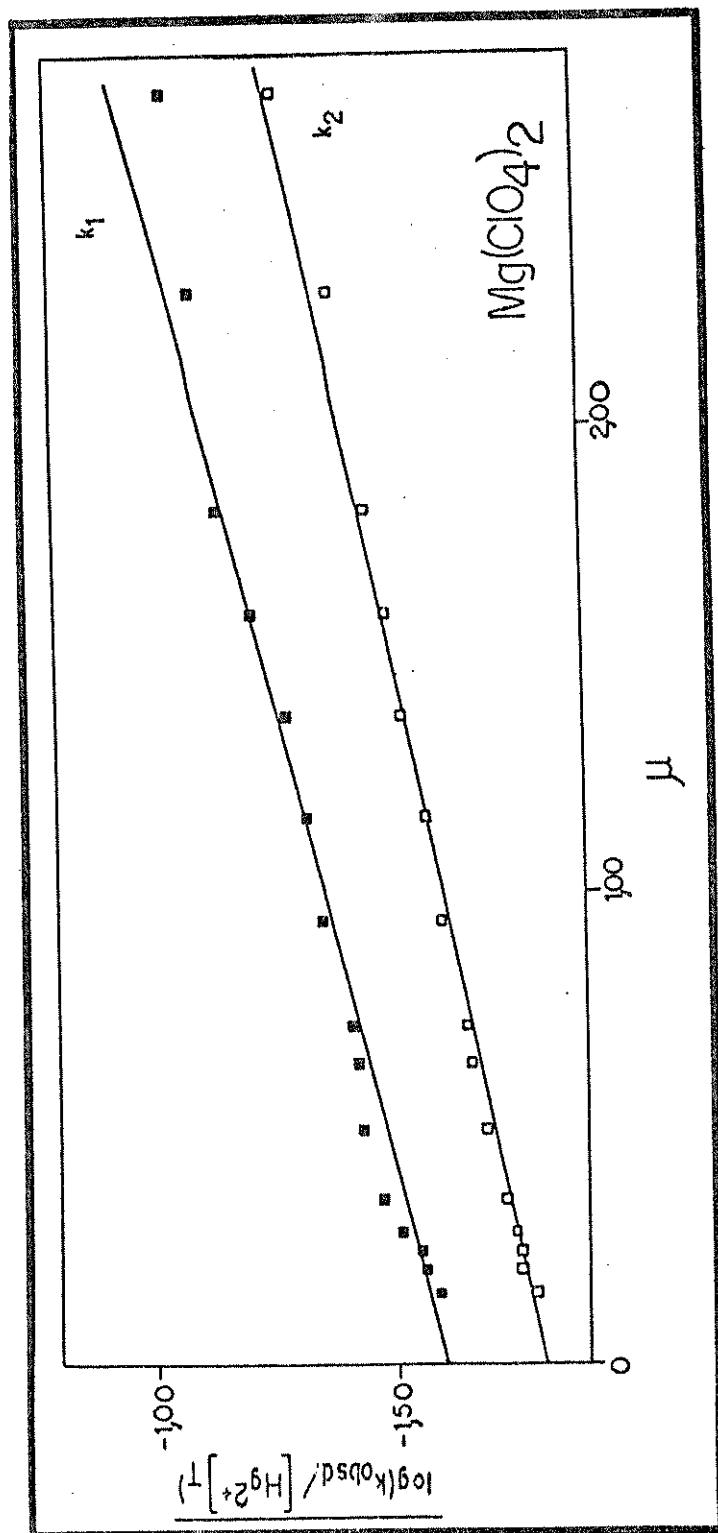


Figura 5.9A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de $Hg(II)$, sendo $[Cob]_T = 4,86 \cdot 10^{-4} M$, com $Y=F; [Hg^{2+}]_T = 1,66 \cdot 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$; utilizando-se $Mg(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo - se Hg^{2+} como espécie predominante.

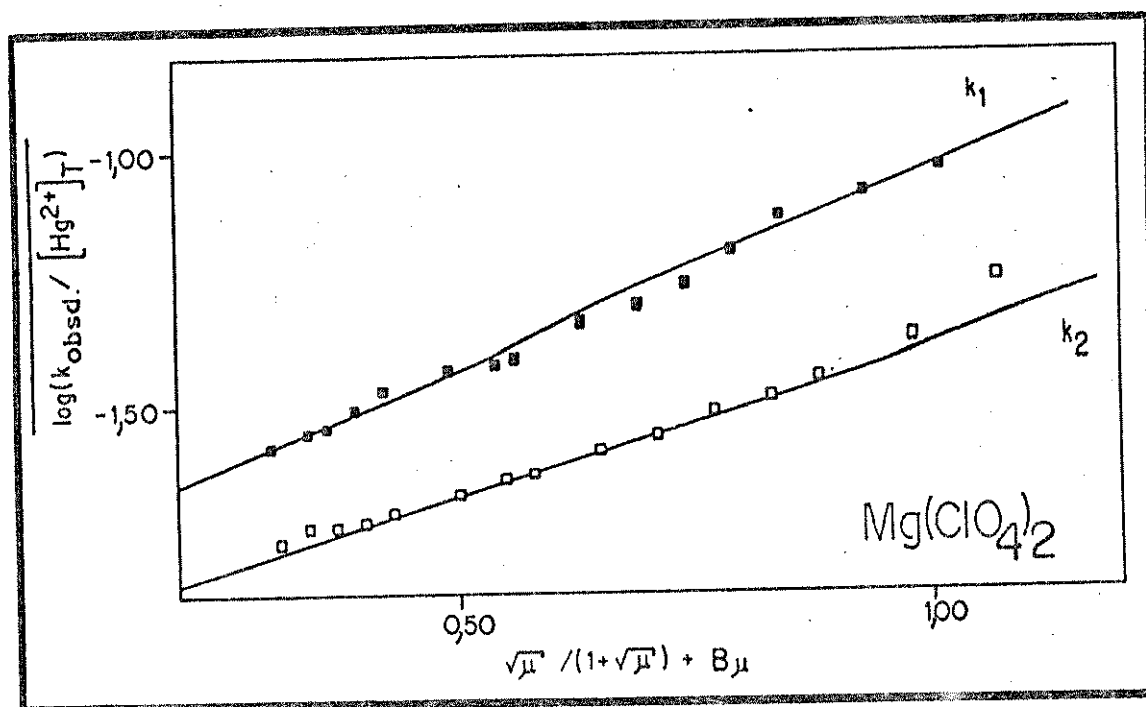


Figura 5.10A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de $\text{Hg}(\text{II})$, sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; temp. = $25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

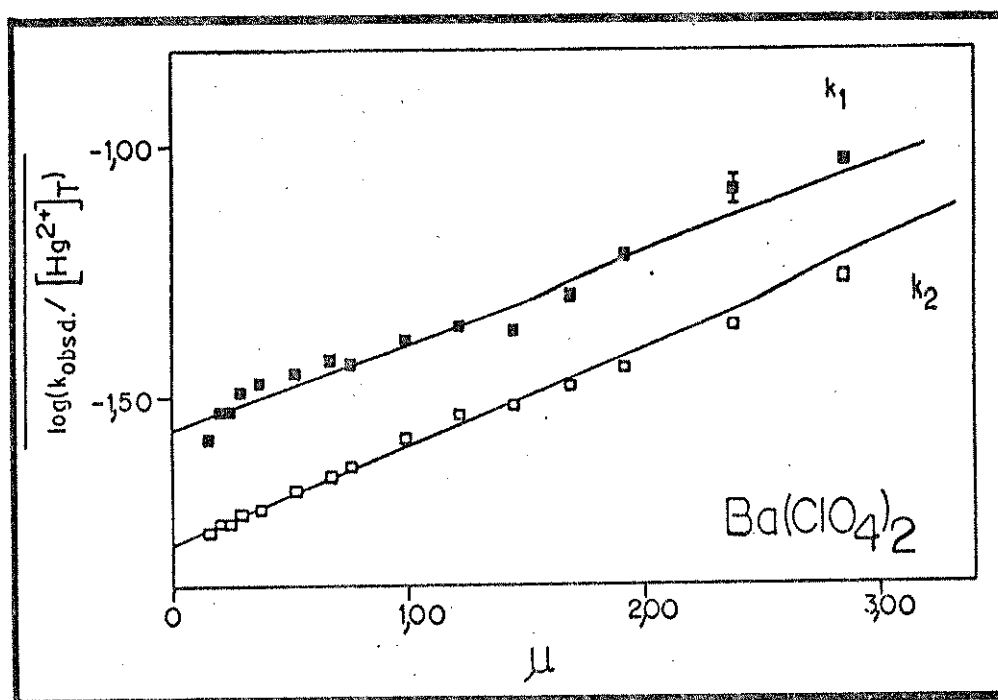


Figura 5.11A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[\text{Hg}^{2+}]_T)$ versus μ , para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[\text{Cob}]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} \text{ M}$, com $Y=F$; $[\text{Hg}^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 0,10 \text{ M}$; $\text{temp.} = 25,0^\circ \text{C}$; $\lambda = 470 \text{ nm}$, utilizando-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.

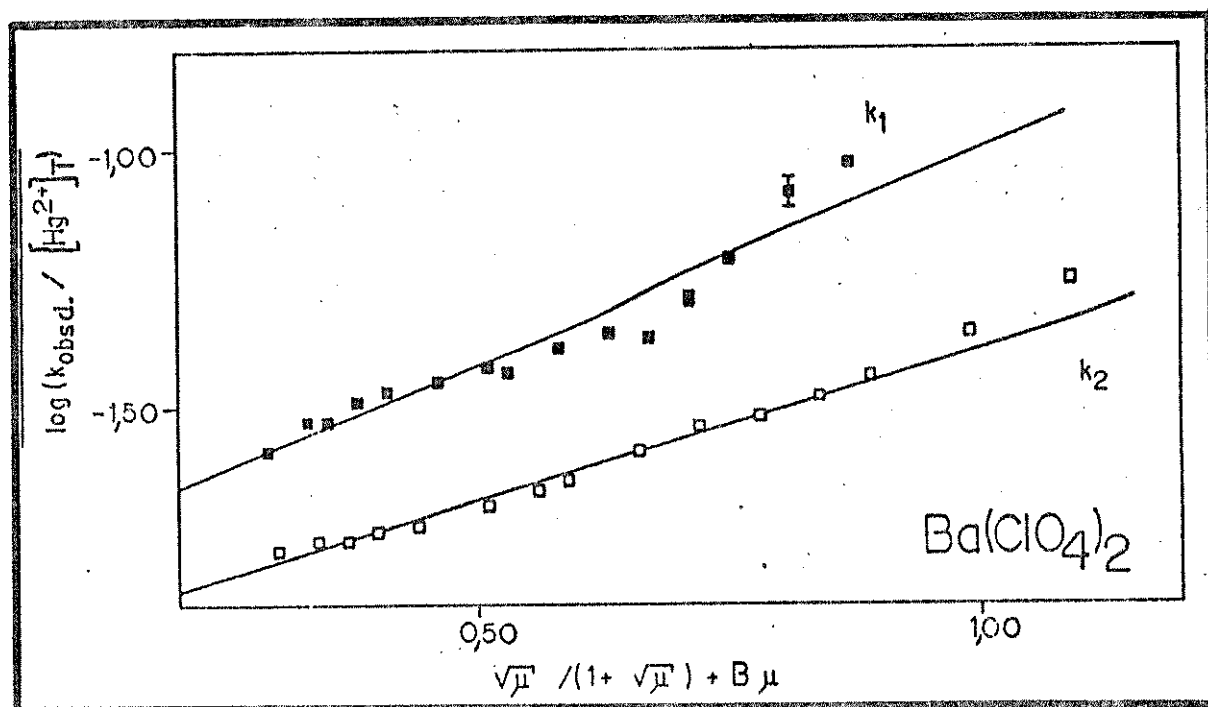


Figura 5.12A- Gráfico de $\log(k_{\text{obsd}}/[Hg^{2+}]_T)$ versus $\sqrt{\mu}/(1+\sqrt{\mu}) + B\mu$, para as duas etapas da reação de benzilação de Hg(II), sendo $[Cob]_T = 4,86-4,97 \times 10^{-4} M$, com $Y=F$; $[Hg^{2+}]_T = 1,66-1,67 \times 10^{-2} M$; $[H^+] = 0,10 M$; temp. = $25,0^\circ C$; $\lambda = 470 nm$, utilizando-se $Ba(ClO_4)_2$ como eletrólito e supondo-se Hg^{2+} como espécie predominante.