

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

CINÉTICA E MECANISMO DA DISSOCIAÇÃO  
DE COMPLEXOS Fe(II)- $\alpha$ -CETOIMINAS

*José Roberto Bertolino*

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

- 1980 -

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*meus avôs*

*meus pais*

*Sílvia*

*a vocês dedico.*

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Doutor Eduardo J.S. Vichi, pela sugestão do tema e dedicada orientação.
- Ao Mathieu Tubino, pela colaboração e idéias sugeridas no transcorrer do trabalho.
- À Diretoria do Instituto de Química.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelas bolsas concedidas.
- Aos amigos do grupo de pesquisa e a todos que de alguma maneira ajudaram na realização deste trabalho.
- Ao amigo Antonio Carlos Siani, pelo trabalho datilográfico.

ÍNDICE (continuação)

PÁG.

4.2-Interpretação da dependência do inverso de $\bar{k}$ com o inverso da concentração hidrogeniônica...	33
4.3-Sobre a relação $k_0/k_\infty$ .....	35
4.4-Efeitos estéricos operantes nos intermediários semi-ligados.....	42
4.5-Energias de ativação - Estimativas de $E_\infty^I$ e $E_\infty^{II}$ ..	43
5.Conclusão e Crítica.....	52
Apêndice I - Resultados experimentais para o comple xo $Fe(PMM)_3^{+2}$ .....	54
Apêndice II - Resultados experimentais para o com plexo $Fe(PMP)_3^{+2}$ .....	68
Apêndice III - Intermediários semi-ligados.....	80
Apêndice IV - Estimativa dos parâmetros cinéticos..	81
6.Referências bibliográficas.....	82

## SUMÁRIO

No presente trabalho procedemos a investigação da cinética e do mecanismo da dissociação catalizada por ácido de complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas com ligantes não simétricos. Foram estudados os percloratos dos complexos: tris(piridina-2-acetaldeído, N-metilimina)Fe(II) ( $\text{Fe}(\text{PMM})_3(\text{ClO}_4)_2$ ) e tris(piridina-2-acetaldeído, N-propilimina)Fe(II) ( $\text{Fe}(\text{PMP})_3(\text{ClO}_4)_2$ ).

Os experimentos foram realizados na faixa de concentração de ácido  $2 \times 10^{-5}$  a  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$  em misturas HCl + LiCl suficiente para se ter força iônica total do meio igual a  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ . As temperaturas de estudo foram respectivamente 25,00, 30,00 e 35,00°C para  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  e 35,00, 40,00 e 45,00°C para  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$ , seguindo-se o desaparecimento dos complexos espectrofotometricamente em seus máximos de absorção (558 nm para  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  e 566 nm para  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$ ).

Os resultados experimentais foram interpretados em termos do mecanismo geral de Basolo para dissociação de quelatos e estendido para complexos com ligantes não simétricos por Vichi e Krumholz. A dissociação para o complexo  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$  pode ser descrita como ocorrendo exclusivamente pelo rompimento inicial da ligação Fe—N(alifático). Para o complexo  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  a dissociação ocorre em maior proporção pelo rompimento inicial da ligação Fe—N(alifático).

A discussão dos resultados experimentais foram feitas levando-se em consideração os efeitos estéricos operantes nos intermediários semi-ligados, que devem ser predominantes em complexos Fe(II)-cetoiminas, comparados com os efeitos eletrônicos.

\*\*\*      \*\*\*      \*\*\*

## SUMMARY

In this work a investigation on kinetics and mechanism of the acid catalized of Iron(II)- $\alpha$ -diimine with unsymmetric ligands was carried out. The perchlorate complexes tris(pyridin-2-acetaldehyde,N-methylimine)Fe(II) ( $\text{Fe}(\text{PMM})_3(\text{ClO}_4)_2$ ) and tris(pyridin-2-acetaldehyde,N-propylimine)Fe(II) ( $\text{Fe}(\text{PMP})_3(\text{ClO}_4)_2$ ) were studied.

Kinetic runs were performed in acid concentration - within  $2 \times 10^{-5}$  to  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$  in HCl + LiCl mixtures of ionic strength  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ , at  $25,00$ ,  $30,00$  and  $35,00^\circ\text{C}$  for  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  and  $35,00$ ,  $40,00$  and  $45,00^\circ\text{C}$  for  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$ . The reactions were followed photometrically, by measuring the decrease with time in the maximum of absorbance at the charge transfer band of the complexes ( $558 \text{ nm}$  for  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  and  $566 \text{ nm}$  for  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$ ).

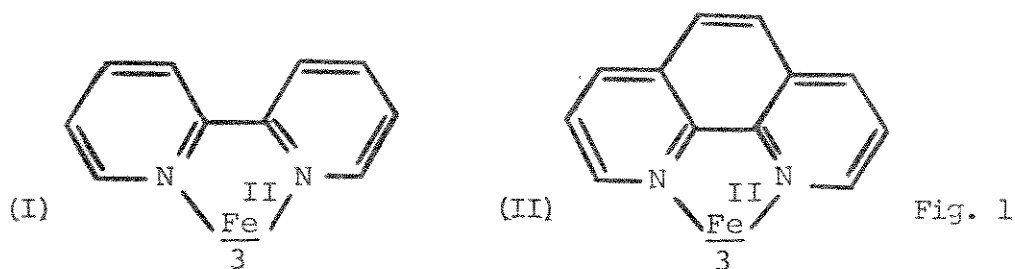
The results were interpreted in terms of the general mechanism proposed by Basolo et al for the dissociation of metal chelates and extended by Vichi and Krumholz to chelates of unsymmetric ligands. The dissociation of  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$  could be described as occurring exclusively via initial rupture of one iron-nitrogen bond of the aliphatic moiety of one of the ligands. In the case of  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  the dissociation occur mostly via the initial rupture of the Fe—N(aliphatic) bond.

The results were discussed on the basis of the steric effects operating in the half-bonded stationary intermediate - which is predominant in iron-ketoimine complexes, compared with electronic effects.

\*\*\*      \*\*\*      \*\*\*

## 1 - INTRODUÇÃO

A preparação de complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas foi inicialmente descrita por Blau (1-3), bem como os primeiros estudos da química desses complexos. Blau estudou a formação de complexos de bases heterocíclicas com metais de transição, entre os quais os cátions  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{+2}$  (I) e  $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{+2}$  (II). A química desses complexos recebeu consideração primeira em 1931 por Walden, Hammett e Chapman (4), que estudaram suas propriedades redox. Em seguida foram preparados os complexos de bipy e o-phen com rutênio (II) (5) e ósmio (II) (6), que possuem propriedades semelhantes aos respectivos complexos ferrosos.



### 1.1 - ESTRUTURA DE COMPLEXOS Fe(II)- $\alpha$ -DIIMINAS

A presença de um anel insaturado de cinco membros foi sugerida por Sone (7), que comparou as propriedades de complexos Fe(II) com ligantes tais como: o-phen, bipy; sugerindo a presença desse anel insaturado devido às semelhanças entre seus espectros e outras propriedades. A estrutura III foi sugerida por Sone, que a considera uma espécie de cromóforo.

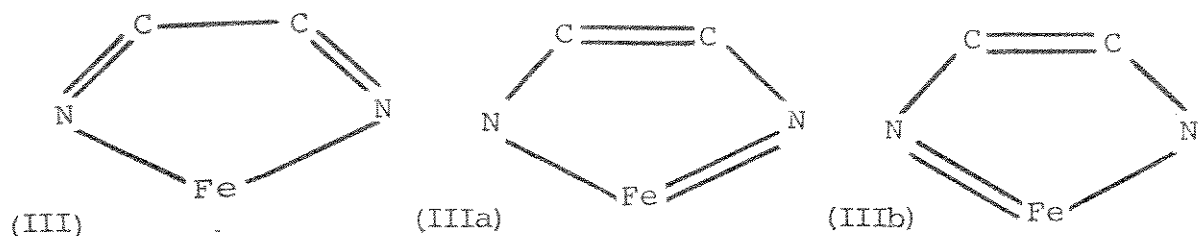


Fig. 2

Esses conceitos foram estendidos a outros complexos - tais como : glioxalbismetilimina (gmi, IV,  $R = R' = H$ ) e biacetilbismetilimina (bmi, IV,  $R = R' = CH_3$ ) e 2-piridinaliminas - (V) (8-10). Portanto, segundo Sone, a deslocalização eletrônica em complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas, sugerida pelo espectro e outras propriedades, é atribuída à presença das estruturas IIIa e IIIb envolvendo a dupla ligação metal-nitrogênio. Segundo Krumholz - (11), essa deslocalização eletrônica deve ser descrita em termos de retrodoação de elétrons dos orbitais  $d$  do metal para os orbitais  $\pi$ -antiligantes do ligante.

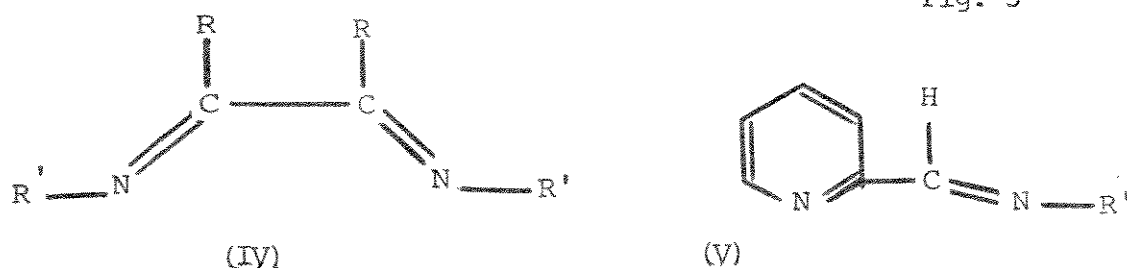


Fig. 3

Esses grupos cromóforos (IIIa e IIIb) são referidos por Busch e Bailar (12) como grupos "Fe(II)-metino", que é um termo genérico para a classificação de complexos de Fe(II) com ligantes nitroconjugados. A começar pelo trabalho publicado - por Brandt, Dwyer e Gyarfas (9), muitos outros artigos de revisão têm sido publicados (11,13-15).

Podemos classificar os complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas, com respeito à natureza do ligante: simétricos (I,II,IV) e não-simétricos (V).



## 1.2 - ISOMERIA E TRANSIÇÃO SPIN EM COMPLEXOS

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

Quando se tem ligantes não simétricos, deve-se considerar a possibilidade de ocorrência de isômeros geométricos, que podem ser do tipo facial (cis,cis,cis) e ou meridial (cis,cis,trans), podendo dissociar-se segundo velocidades diferentes (16). Murmann e Healy (17) conseguiram separar os dois isômeros do complexo tris(2-piridil,  $\alpha$ -fenil,metilimina)Fe(II) e observaram velocidades de dissociação bem diferentes para os dois isômeros. Por outro lado, não encontraram evidências da presença de isômeros para o complexo 2-piridinal,N-propilimina. Wilson e Bertini (18) com o uso da técnica de ressonância magnética nuclear constataram a presença de dois isômeros para o complexo tris(2-piridinal,N-metilimina)Fe(II) numa relação facial:meridial de 1:3. Krumhölz (19) encontrou também evidências para a presença de isômeros na série das piridilcetoiminas.

Esse tipo de complexo apresenta-se geralmente em spin baixo, salvo casos que, por razões estéricas (20) ou menor campo do ligante, o parâmetro do campo ligante  $10 Dq$  pode não ser suficiente para a separação da energia de transição spin alto-spin baixo. Em alguns casos, como por exemplo 5,5' dicarboxipiridina (21) há evidências para a existência de um equilíbrio entre as formas de spin alto-spin baixo. Esse fenômeno é mais comum em complexos no estado sólido, como observado em complexos tris- $\alpha$ -diimina Fe(II) (22-25), bis-terimina Fe(II) (26) e complexos do tipo  $Fe(bipy)_2X_2$  (27-29).

Recentemente, foi estudada e constatada a transição de spin em solução do complexo tris(2-aminometil-piridina)Fe(II) (30). - As constantes sucessivas de formação de complexos de metais de transição com bipy e o-phen, decrescem na ordem  $K_1 > K_2 > K_3$  (29), enquanto a ordem para complexos de bipy e o-phen com Fe(II) é a seguinte:  $K_1 > K_2 \lll K_3$  (31-36). O valor inesperadamente alto para a constante  $K_3$  nos complexos de Fe(II) foi atribuído a uma mudança do tipo de ligação "iônica" para "covalente" ( $d^2sp^3$ ) devido à entrada do terceiro ligante. Este fato ocasiona uma mudança de spin alto para spin baixo, associado também à formação de duplas ligações entre o metal e o nitrogênio. Como consequência, há um aumento extra na energia de ligação, chamada de "estabilização orbital" por Irving e Willians (37).

Krumholz (11) estimou a diferença entre a forma de spin baixo e a forma hipotética de spin alto para complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas como  $(63 \pm 8)$  Kjoules por mol. O valor desta diferença é igual ao da diferença entre os parâmetros de ativação do complexo  $Fe(bipy)_3^{+2}$  de spin baixo e spin alto, sugerindo, segundo Krumholz, que a mudança de spin ocorre em algum momento durante a saída do primeiro ligante.

## 2 - MECANISMO E LEI DE VELOCIDADE DA DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS

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

Os primeiros estudos quantitativos sobre a dissociação de complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas foram realizados por Lee, Kolthoff e Leussing (32), - que estudaram a dissociação em meio ácido do cátion  $Fe(o-phen)_3^{+2}$ , estabelecendo que este processo ocorre segundo uma reação de pseudo-primeira ordem, independente da acidez.

Krumholz (33,34) demonstrou que em meio ácido e de força iônica constante (2,2 M de HCl + LiCl), a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a dissociação do cátion  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{+2}$  segue, com boa aproximação no intervalo de concentração de ácido  $1.10^{-3}$  a 2,2 M, a seguinte expressão:

$$k = \frac{k_0 \cdot k_c + k_\infty [\text{H}^+]}{k_c + [\text{H}^+]} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $k_0$  e  $k_\infty$  representam respectivamente as constantes de velocidade à acidez zero e infinita.

Uma expressão equivalente à proposta por Krumholz foi deduzida por Baxendale e George, (35) que trabalharam em soluções de ácido clorídrico e sulfúrico em condições em que nem mesmo a força iônica foi mantida constante. A expressão proposta por Baxendale não reproduz os dados experimentais em concentrações de ácido maiores que 0,5 M.

A formação de um intermediário semi-ligado ( $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{+3}$ ) foi levado em consideração por Basolo, Hayes e Neumann (38), em condições de alta acidez. Esta hipótese é hoje confirmada por medidas de equilíbrio à alta acidez (39).

## 2.1 - ESQUEMA DE BASOLO : MECANISMO DA DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS Fe(II)- $\alpha$ -DIIMINAS

Basolo e col. (38,40) propuseram um mecanismo para a dissociação de complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas catalizado por ácidos, com base nos estudos do cátion  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{+2}$ . Segundo este esquema, o passo determinante é o rompimento de uma das ligações ferro-nitrogênio (fig.4). O rompimento de uma dessas ligações resultaria num intermediário semi-ligado, que por sua vez reagiria de duas maneiras : restabelecendo a ligação ferro-nitrogênio ou rompendo a segunda ligação.

A catálise ácida é explicada pela protonação do nitrogênio livre no intermediário semi-ligado, dificultando a recomposição da ligação ferro-nitrogênio rompida. A não dependência da velocidade de dissociação com a concentração ácida para o cátion  $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{+2}$ , sugere que, para haver protonação do nitrogênio no intermediário semi-ligado, o ligante deve sofrer uma rotação apropriada. No caso do cátion  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{+2}$  o mecanismo é apresentado abaixo:

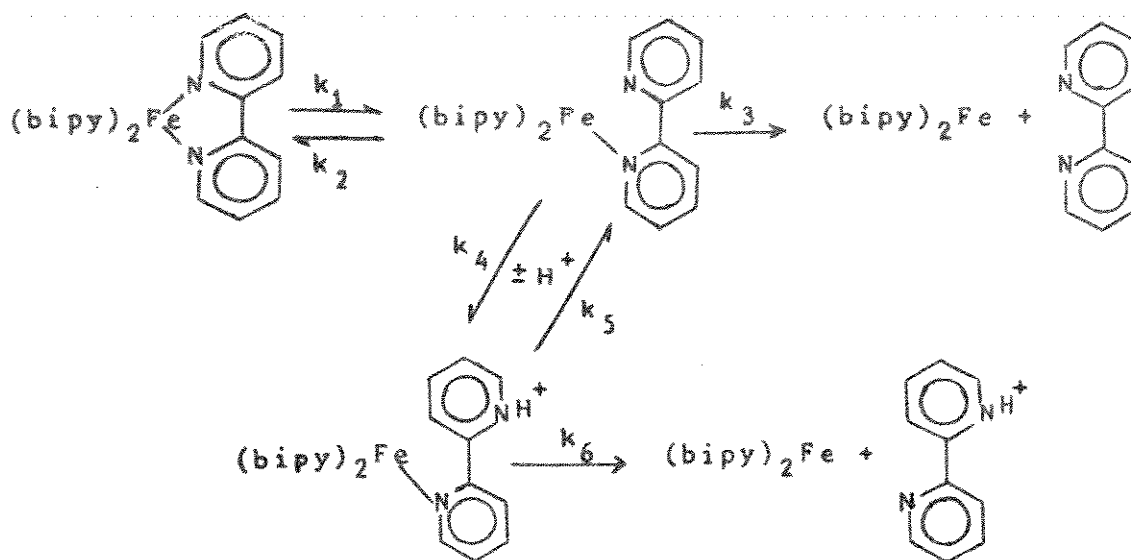


Fig. 4

Esse intermediário semi-ligado deve existir em concentrações muito baixas; portanto, partindo da suposição de que  $k_6 \gg k_5$ , ou seja, a decomposição do intermediário semi-ligado-protonado é muito maior que a dissociação do intermediário protonado, e aplicando a aproximação do estado estacionário, Basolo e col. deduziram a seguinte expressão :

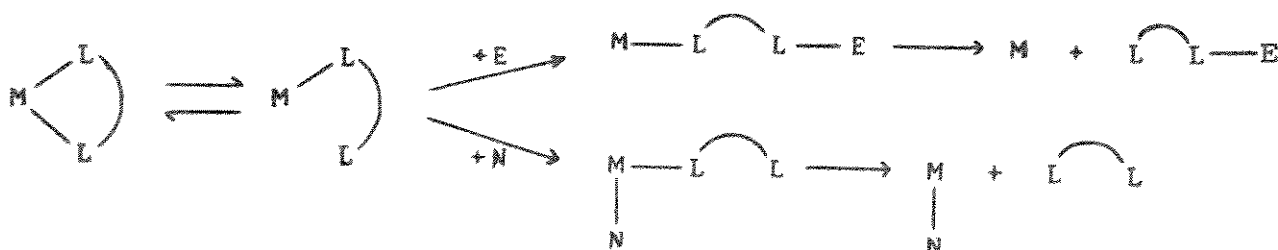
$$k = k_1 \frac{k_3 + k_4 [H^+]}{k_2 + k_3 + k_4 [H^+]} \quad (\text{Eq. 2})$$

Essa expressão explica muito bem os detalhes de ordem qualitativa, porém falha nos de ordem quantitativa, como a expressão obtida por Baxendale e George (35,36).

## 2.2 - GENERALIZAÇÃO DO ESQUEMA DE BASOLO

O mecanismo da fig. 4 sugere um tipo de comportamento geral possível para ligantes bi ou multidentados. Se a dissociação ocorre por etapas, podemos considerar a possibilidade do processo ser reversível em virtude do átomo coordenante permanecer nas vizinhanças da esfera de coordenação do metal. Esse processo pode então ser dificultado por um eletrófilo (E) que reaja com o átomo livre do quelato e/ou por um nucleófilo (N) que ocupe o lugar vago na esfera de coordenação do metal, provocando em ambos os casos um aumento na velocidade de dissociação. Resultados obtidos para alguns quelatos confirmam a generalização, podendo-se citar a dissociação dos acetil-acetonatos de níquel (II) (41), oxovanádio (IV) e berílio (II) (42) e a aquação do tris-oxalato de crômio (III) (43), que são interpretados em termos de formação de intermediário semi-ligado.

Esquema geral (fig.5)



O reagente nucleófilo (N) pode ser qualquer tipo de ligante, sendo mais comum a água presente em alta concentração. No caso da dissociação ácida (E) = H<sup>+</sup>, porém (E) pode ser qualquer íon metálico presente em solução.

### 2.3 - EXTENSÃO DO MECANISMO GERAL PARA COMPLEXOS COM LIGANTES NÃO SIMÉTRICOS

Os complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas com ligantes não simétricos foram alvo de estudos cinéticos primeiramente por Murmann e Healy (17). Devido aos resultados experimentais não terem apresentado uma convergência a um valor - constante em alta acidez, sugeriram a participação de espécies mono e biprotonadas em equilíbrio com o complexo. Apesar de não encontrarem evidências para a presença dessas espécies, foi verificada uma variação no espectro dos complexos em concentrações de ácido acima de 4 M. A expressão de Murmann e Healy, sugerida para as observações experimentais é representada pela Eq.3 :

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

Essa expressão está de acordo com os resultados experimentais em concentrações ácidas na faixa de  $1 \cdot 10^{-3}$  - 1 M, em misturas HBr/NaBr, o que não garante uma constância na força iônica total do meio. A concordância razoavelmente boa entre os dados experimentais e os calculados pela equação(3) não constituem em si uma prova suficiente do mecanismo proposto, sendo esta equação equivalente a uma série de potências de [H<sup>+</sup>].

Wilkins (44), num artigo de revisão, aplicou o conceito da dissociação por caminhos paralelos de quelatos com ligantes não simétricos, estudando complexos de Ni (II) com aminoácidos. Ahmed (45) considerou também essa interpretação na dissociação do complexo mono(2-piridil-metilimina)Fe(II).

Recentemente, Vichi e col. (46-49) demonstraram que o mecanismo da dissociação de complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas com ligantes não simétricos pode ser representado como extensão do mecanismo geral para ligantes simétricos. Desde que os ligantes são não simétricos, dois caminhos paralelos de dissociação devem ser considerados, diferindo na sequência pela qual as ligações ferro-nitrogênio são rompidas. Deste modo, a curva experimental de constante de velocidade seria a soma de duas outras curvas independentes, cada uma representando um passo de dissociação. A equação (1), que representa a lei de velocidade para complexo com ligante simétrico foi então desdobrada na equação (4) :

$$k = \frac{k_O^I \cdot k_C^I + k_\infty^I [H^+]}{k_C^I + [H^+]} + \frac{k_O^{II} \cdot k_C^{II} + k_\infty^{II} [H^+]}{k_C^{II} + [H^+]} \quad (\text{Eq. 4})$$

O mecanismo proposto por Vichi e Krumholz (46,47) para a dissociação de complexos com ligantes não simétricos é representado na fig.6.

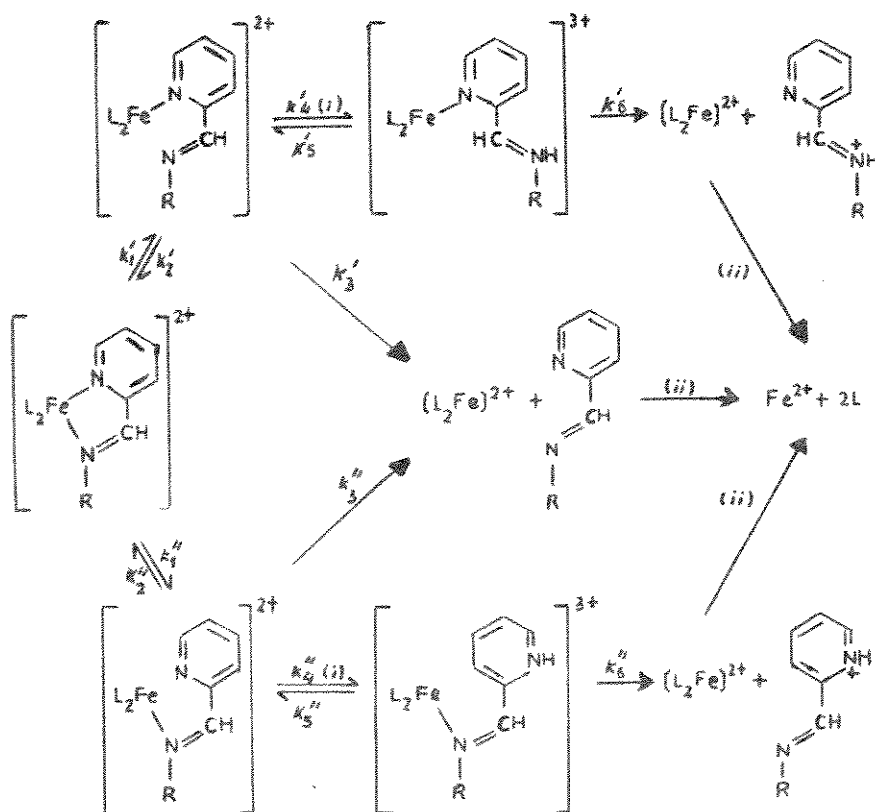


Fig. 6

onde  $i = \text{rápida}$  e  $i = \pm H^+$ .

A equação (4) pode ser desdobrada em outra mais representativa, chamando por conveniência:  $k_O^O = k_O^I + k_O^{II}$ ,  $k_X^I = k_\infty^I - k_O^I$  e  $k_X^{II} = k_\infty^{II} - k_O^{II}$ . Obtém-se assim uma nova equação (5):

$$\bar{k} = k - k_O^O = \frac{k_X^I \cdot [H^+]}{k_C^I + [H^+]} + \frac{k_X^{II} \cdot [H^+]}{k_C^{II} + [H^+]} = A + B$$

(Eq. 5)

### 2.3.1 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Considerando-se os termos A e B separadamente, podemos considerar duas possibilidades no cálculo dos parâmetros cinéticos  $k_X$  e  $k_C$

(1) Quando os termos A e B são significativos nas constantes de velocidade. Nesse caso uma estimativa de  $k_X^I$  a  $[H^+] \gg k_C^I$ , onde o termo A deve convergir a um valor constante, fornece valores para o termo A. A partir daí valores de B podem ser estimados por  $B = k - A$ . Este procedimento se segue até termos valores de  $k_X$  e  $k_C$  tal que  $\Delta = \Sigma\{((k(\text{exp}) - k(\text{calc}))/k(\text{exp})).100\}$  seja mínimo.

(2) Quando o termo  $B \gg A$ . Uma estimativa do termo B à alta acidez deve nesse caso fornecer valores para  $k_X^{II}$  e  $k_C^{II}$ . A partir de uma estimativa de B, valores para o termo A podem ser obtidos mediante:  $A = k - B$ . O procedimento é repetido até termos um  $\Delta$  mínimo. Esse procedimento é utilizado no presente trabalho, com o auxílio de uma calculadora de mesa HP-9820 A programável.



## 2.4 - EFEITOS DO MEIO NA DISSOCIAÇÃO

Esses efeitos são determinados por eletrólise presentes em solução e também pelo solvente na dissociação. Dickens, Basolo e Neumann (50) verificaram um retardamento na velocidade de dissociação do cátion  $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{+2}$  em presença dos eletrólitos  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  e  $\text{K}^+$ , e procuraram associar essas observações com a atividade da água, o que não foi conseguido.

Vichi e Tubino (51,52) estudaram os efeitos salinos de cloretos e brometos de metais alcalinos e alcalinos terrosos na dissociação dos complexos  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{+2}$  e  $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{+2}$ . O efeito exercido pelo cátion no retardamento da dissociação está relacionado com algumas de suas propriedades, tais como : raio cristalográfico, raio de hidratação, entalpia de hidratação e outras. O efeito exercido pelo ânion é de natureza mais complexa, sendo de retardamento ou aceleração na constante de velocidade, estando envolvidos desde a formação de pares iônicos com o cátion-complexo até o ataque nucleofílico ao metal. Esses resultados evidenciam a importância da molécula de água no mecanismo de dissociação.

Segundo Wilkins (44), a substituição direta de um ligante por outro é pouco provável sem a interação do solvente, no caso de complexos octaédricos. Raman (53) considera a viabilidade da molécula da água ocupar a posição deixada vaga no intermediário semi-ligado, confirmada por Burchett e Melon (54) em estudos de infra-vermelho e por Hubbard, Holyer e Wilkins (55).

Apesar da natureza dos eletrólitos presentes em solução ser muito importante na dissociação desses complexos ferrosos (51, 52), alguns autores, como Burgess (56-58) têm estudado a dissociação desses complexos, em condições onde nem mesmo a força iônica total do meio é mantida constante.

## 2.5 - EFEITOS ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS

Os efeitos eletrônicos pronunciam-se de modo geral mediante perturbações nas ligações  $\sigma$  e  $\pi$  entre o átomo de ferro e o nitrogênio alifático, Isso não elimina a possibilidade de se ter - efeitos de natureza eletrônica devido ao grupo substituinte no carbono metínico, que existindo, deve ser de menor intensidade.

Murmann e Healy (17) procuraram associar constantes de velocidade de dissociação com a basicidade das aminas alifáticas, encontrando boas correlações na série dos complexos tris(2-pirid<sub>2</sub>naliminas)Fe(II). Existem evidências também para correlações entre a constante de velocidade e a energia de transição  $d + \pi^*$ , encontrada por Vichi e Tubino (48). Sendo a saída do primeiro ligante o - passo determinante na dissociação (40), qualquer fator que influen<sub>2</sub>cie as ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , deve influenciar a decomposição do complexo, não deixando de levar em consideração os efeitos de ordem estéri<sub>2</sub>cas que são muito importantes.

Observa-se uma diminuição da ordem de  $10^5$  na velocidade de dissociação do complexo N-fenílico quando se substitui o átomo de hidrogênio por um metil ou fenil no carbono metínico (19). A expliação (11) dessa diminuição é feita em termos do modelo estrutural de Basolo (59). A interferência mútua entre os grupos metil (ou fenil) e o grupo fenil do nitrogênio alifático projetaria este último para fora do plano do complexo, impedindo a entrada da - molécula de água e também restringindo a liberdade de movimento - do ligante.

Uma generalização a priori de como os efeitos de natureza estérica podem afetar a velocidade de dissociação não é aconselhável, pois o efeito observado deve ser na verdade uma soma de cada efeito, dentre os quais : (a) impedimento da livre rotação C—C no carbono metínico, (b) impedimento da entrada da molécula de água, (c) entre os ligantes, (d) no ligante. Esses efeitos tratados separadamente podem tanto levar ao retardamento ou aceleração da velocidade de dissociação. Este tópicó será abordado mais profundamente na discussão final deste trabalho.

---

\*\*\*      \*\*\*      \*\*\*      \*\*\*

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - DESCRIÇÃO DA APARELHAGEM

Equipamento fotométrico - As medidas de transmitância foram efetuadas em um espectrofotômetro Zeiss Modelo PM 2D, que apresenta uma precisão de 0,1% no máximo da escala e especialmente adaptado para esse tipo de trabalho.

Termostato - Utilizou-se um termostato Masterline 2095 com constância de temperatura especificada de  $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$ , que se mostrou ideal para o trabalho desenvolvido.

Termômetro - Marca JUMO, de tipo imersão total, com faixa de temperatura de 0 a  $50^{\circ}\text{C}$  e graduado em  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Calibrado segundo (ref.48).

Cronômetro - As medidas de tempo foram feitas com o auxílio de um cronômetro HEUER, graduado em 1/5 de segundo.

#### 3.2 - CALIBRAÇÃO DO MATERIAL VOLUMÉTRICO

Balões-Pipetas - Foram calibrados com água destilada, em equilíbrio térmico com o ambiente, sempre com um número de medidas de volume não inferior a cinco, apresentando desvios iguais ou menores que 0,03%.

#### 3.3 - PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPLEXOS

##### 3.3.1 - Perclorato de tris(piridina,2-acetaldeído,N-metilimina)Fe(II)

Foi preparado (48) a partir de piridina-2-acetaldeído,

N-metilimina, e cloreto de ferro(II) em água-metanol, e precipitado com perclorato de sódio. O produto bruto (2g) foi dissolvido em um litro de água-metanol (50%). Nova adição de solução de perclorato de sódio resulta numa precipitação de cerca de 2/3 do complexo. À solução filtrada foi adicionado mais perclorato de sódio, e a precipitação de uma segunda fração foi da ordem de 0,15g. As duas frações diferem em menos de 0,5% em suas constantes de velocidade.

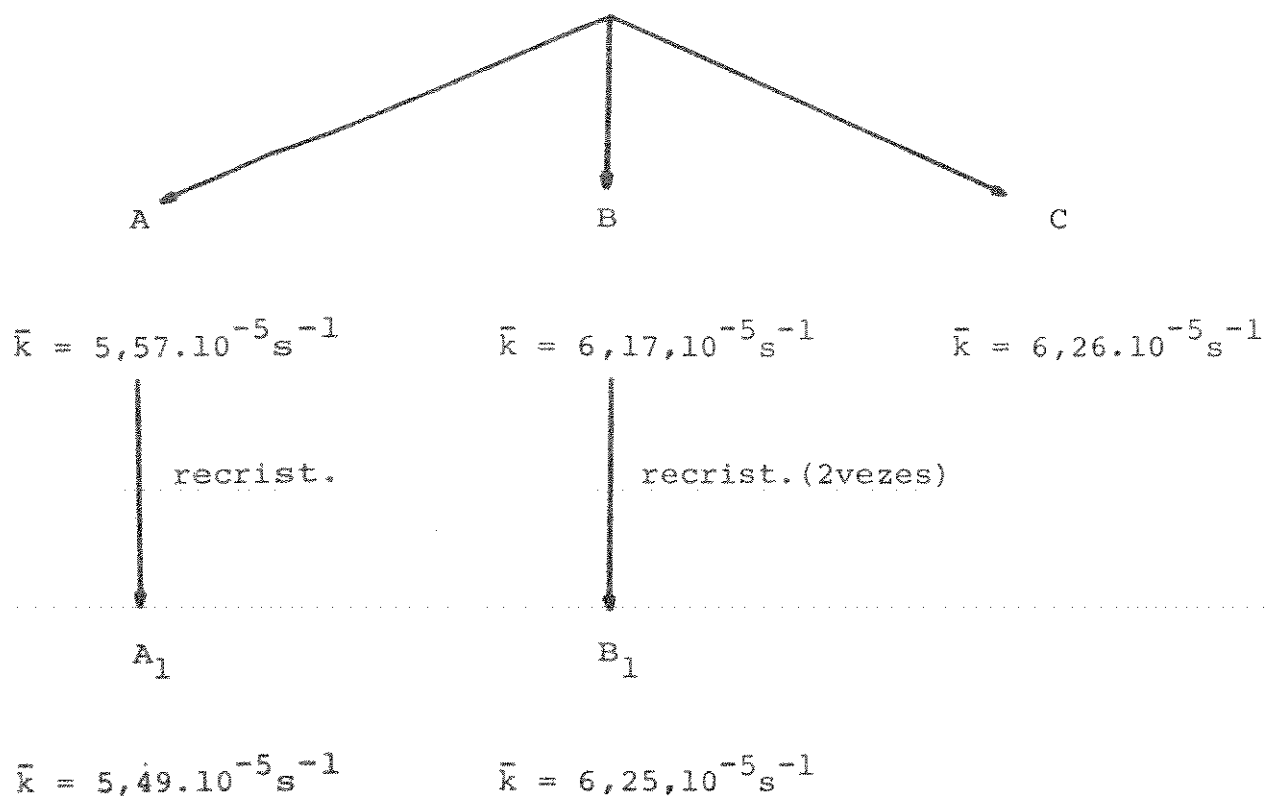
3.3.2 - Perclorato de tris(piridina-2-acetaldeído,  
N-propilimina)Fe(II) - (19,60)

Foi preparado de uma mistura de piridina-2-acetaldeído, N-propilimina e sulfato de ferro(II), e precipitado com perclorato de sódio. Ao precipitado bruto (1,6g), dissolvido em mistura água-metanol (2:1), foi adicionado perclorato de sódio, que resultou em precipitações fracionadas. As frações A, B e C resultaram respectivamente em 0,85, 0,60 e 0,10g.

Os valores das constantes experimentais de velocidade para as diversas frações referem-se à temperatura de 40°C e de concentração ácida de 0,603 M. Essas mesmas constantes são uma média de pelo menos três determinações da constante de velocidade para cada fração.

ESQUEMA DE SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES

COMPLEXO BRUTO (1,6g)



Como se pode ver, a fração  $B_1$  representa um dos isômeros suficientemente puro para as medidas cinéticas.

### 3.4 - PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

#### 3.4.1 - Solução de ácido clorídrico - Dissolveu-se

405 ml de ácido clorídrico concentrado (Carlo Erba RPE) em água destilada num balão volumétrico de 2 litros previamente calibrado. A solução foi titulada com carbonato de sódio como padrão primário, dessecado a  $200^{\circ}\text{C}$  por 4 horas e a seguir a  $250^{\circ}\text{C}$  por 2 horas (61). O indicador utilizado na titulação foi o vermelho de metila, tomando-se o cuidado de levar esta solução à ebulição para melhor verificação do ponto final.

Obtido o título, procedeu-se a diluição necessária para se ter uma solução  $(2,400 \pm 0,002)$  N em HCl. A seguir, repetiu-se o procedimento para a verificação do título.

3.4.2) Solução de cloreto de lítio - Aproximadamente 215g de cloreto de lítio (Baker analysed) foram dissolvidos em 400 ml de água destilada. Essa solução foi filtrada a quente em papel quantitativo (Whatman 42) para eliminar partículas em suspensão. Esse filtrado foi completado para 2 litros em um balão volumétrico calibrado, que foi titulado a seguir, com uma solução de nitrato de prata (62). Obtido o título, procedeu-se a diluição necessária para se ter uma solução  $(2,400 \pm 0,002)$  N em cloreto de lítio. A seguir repetiu-se o procedimento para verificação do título.

3.4.3) Solução de nitrato de prata - Um titrisol (Merck) foi dissolvido em 998,1 ml de água destilada, obtendo-se, assim, uma solução 0,1002 N em nitrato de prata (solução utilizada para a padronização da solução de cloreto de lítio).

3.4.4) Tampão ácido acético-acetato - Num balão volumétrico de 1 litro foram dissolvidos em água destilada, 1,90g de ácido acético (Carlo Erba) glacial e 2,46g de acetato de sódio (Carlo Erba), obtendo-se uma solução 0,03 M do tampão.

3.4.5) Solução de cromato de potássio - Foi preparada uma solução a 5% em cromato de potássio (reagente Fisher) necessária à titulação da solução de cloreto de lítio.

3.4.6) Soluções dos complexos - A concentração dos complexos no tubo de reação foi sempre da ordem de  $10^{-5}$  M, tendo sido dissolvidos em solução de HCl da ordem de  $10^{-3}$  M. Tomou-se o cuidado de filtrar-se sempre essa solução para eliminação de possível parte não dissolvida, tratando-se provavelmente de hidróxido férrico. No caso do meio tamponado, a dissolução dos complexos foi feita diretamente no tampão.

### 3.5 - MEDIDAS CINÉTICAS

Como a concentração do complexo no recipiente de reação foi da ordem de  $10^{-5}$  M, isso implica, na maioria dos casos, uma transmitância inicial da ordem de 20%. A reação foi seguida na faixa de transmitância de 20 a 75%, salvo casos em que a constante de velocidade se mostrou muito baixa, o que não permitiu o estudo em tal faixa.

A adição das soluções ao recipiente de reação foi feita da seguinte maneira: inicialmente adicionou-se 20 ml da solução de HCl/LiCl (Ítem 3.7.1) com o auxílio de uma pipeta - calibrada e esperou-se pelo equilíbrio térmico. A seguir, 4 ml da solução do complexo foi adicionada, perfazendo, ao todo, 24 ml de solução. Levando-se em conta os títulos iniciais de HCl e LiCl, a força iônica total do meio resulta igual a  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ .

As medidas de transmitância foram feitas num espectro fotômetro Zeiss modelo PM2D de cela fixa, que se mostrou útil - para o tipo de trabalho desenvolvido, já que permite um número relativamente grande de medidas num curto espaço de tempo.

Com o auxílio de uma seringa plástica, tomou-se inicialmente uma alíquota de 1,2 ml da solução do recipiente de reação e transportou-se para a cela, fazendo-se leituras em inter



valos de tempo adequados. O ambiente apresentou sempre uma temperatura inferior às temperaturas experimentais. Eliminou-se assim, a possibilidade da reação continuar ocorrendo na seringa e na cela após a amostragem.

A baixa velocidade das reações em estudo e as medidas efetuadas após intervalos padronizados de tempo contribuem para eliminar possíveis erros citados anteriormente. O zero e o 100% foram verificados periodicamente com água destilada, já que não se notou diferenças entre as absorvidades da mistura HCl/LiCl e água destilada nos comprimentos de onda estudados.

### 3.6 - CÁLCULO DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE

Para tanto foi utilizada uma calculadora de mesa HEWLETT - PACKARD programável 9820A. O critério de seleção dos pontos experimentais foi baseado na linearidade da curva  $\ln A$  x tempo. Por esse método, quando algum ponto é eliminado, a constante é recalculada.

### 3.7 - FATORES INFLUENTES NA PRECISÃO DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS

3.7.1 - Precisão na concentração de ácido - As diluições foram feitas com pipetas e balões diversos, previamente calibrados. Inicialmente, com o auxílio de pipetas de volumes variados, foi feita a amostragem da solução de HCl, a qual foi transferida para um balão volumétrico de 50 ml. A seguir, o volume desse balão foi completado com solução de cloreto de lítio. Dessa mistura HCl/LiCl foram retirados 20 ml, os quais foram completa-

-dos para 24 ml com solução do complexo, de modo que se tivesse força iônica total do meio igual a  $2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Considerando-se que o material volumétrico foi calibrado com uma tolerância de 0,03% de desvio e as soluções de HCl e LiCl em 0,1%, e admitindo-se que os desvios são somados, teremos, no pior dos casos, uma imprecisão de 0,4% na concentração ácida final. Naturalmente, o número de manipulações do material volumétrico foi menor, e estavam, na maioria dos casos, calibrados com valores melhores que 0,03% de tolerância.

A solução de cloreto de lítio apresenta um teor de alcalinidade da ordem de  $9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , descrito por Vichi(46), que testou LiCl (Baker analysed) de vários lotes. Tal valor foi levado em consideração para concentrações de ácido menores que  $10^{-2} \text{ M}$ .

### 3.7.2 - Precisão nas constantes de velocidade

Além dos fatores descritos no item anterior, existem outros, inerentes aos experimentos, que também influem na precisão das constantes de velocidade. Entre eles, pode-se citar : evaporação da solução, flutuação da temperatura, possibilidade da falta de energia elétrica durante a reação - já que em alguns casos a cinética foi seguida durante vários dias. Quanto a esses fatores, procuramos contorná-los através do controle de linearidade da curva  $\ln A$  x tempo.

\*\*\*      \*\*\*      \*\*\*

#### 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

##### 4.1 - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE DISSOCIAÇÃO DE PRIMEIRA ORDEM PARA OS COMPLEXOS $Fe(PMM)_3^{+2}$ E $Fe(PMP)_3^{+2}$

As medidas cinéticas foram feitas no intervalo de concentração hidrogeniônica  $2 \times 10^{-5}$  a  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$ , com força iônica total do meio mantida constante pela adição de solução de cloreto de lítio, seguindo o desaparecimento dos complexos em seus máximos de absorção.

Os resultados experimentais são apresentados nos gráficos nº 1 e nº 2, respectivamente para os complexos  $Fe(PMM)_3^{+2}$  e  $Fe(PMP)_3^{+2}$  a  $25,00$  e  $35,00^\circ\text{C}$ . Os dados referentes às temperaturas  $30,00$  e  $35,00^\circ\text{C}$  ( $Fe(PMM)_3^{+2}$ ) e  $40,00$  e  $45,00^\circ\text{C}$  ( $Fe(PMP)_3^{+2}$ ) são apresentados no Apêndice I e II, respectivamente. Valores das constantes experimentais de velocidade foram obtidos dos coeficientes angulares das retas dos gráficos 1 e 2, segundo o método da regressão linear. A reprodutibilidade das constantes experimentais em experiências distintas é melhor que  $0,5\%$ .

Dados das constantes experimentais de velocidade são apresentados nas tabelas 1 e 2. A variação dessas constantes de velocidade com a concentração hidrogeniônica é representada nos gráficos 3 e 4.

Resultados experimentais a outras temperaturas para os complexos estão no Apêndice I e II. Imprecisões no cálculo das energias de Ativação e constantes de velocidade foram estimadas segundo método descrito na referência (48).

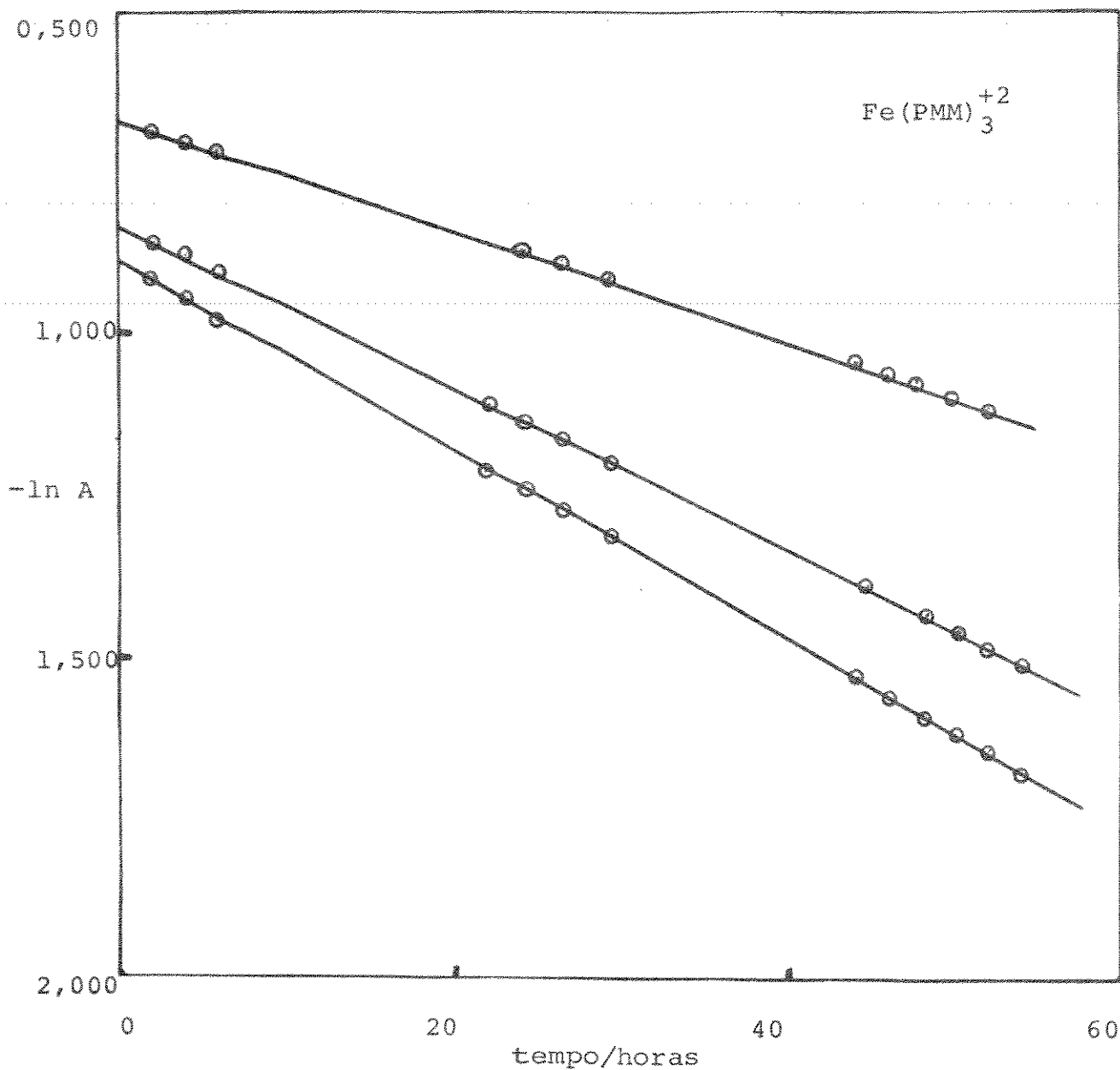
VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO

Gráfico 1

T = 25,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

$\lambda = 558 \text{ nm}$



As retas referem-se às concentrações de ácido:

- (1).....1,51 mol.dm<sup>-3</sup>
- (2).....1,02 mol.dm<sup>-3</sup>
- (3).....0,44 mol.dm<sup>-3</sup>

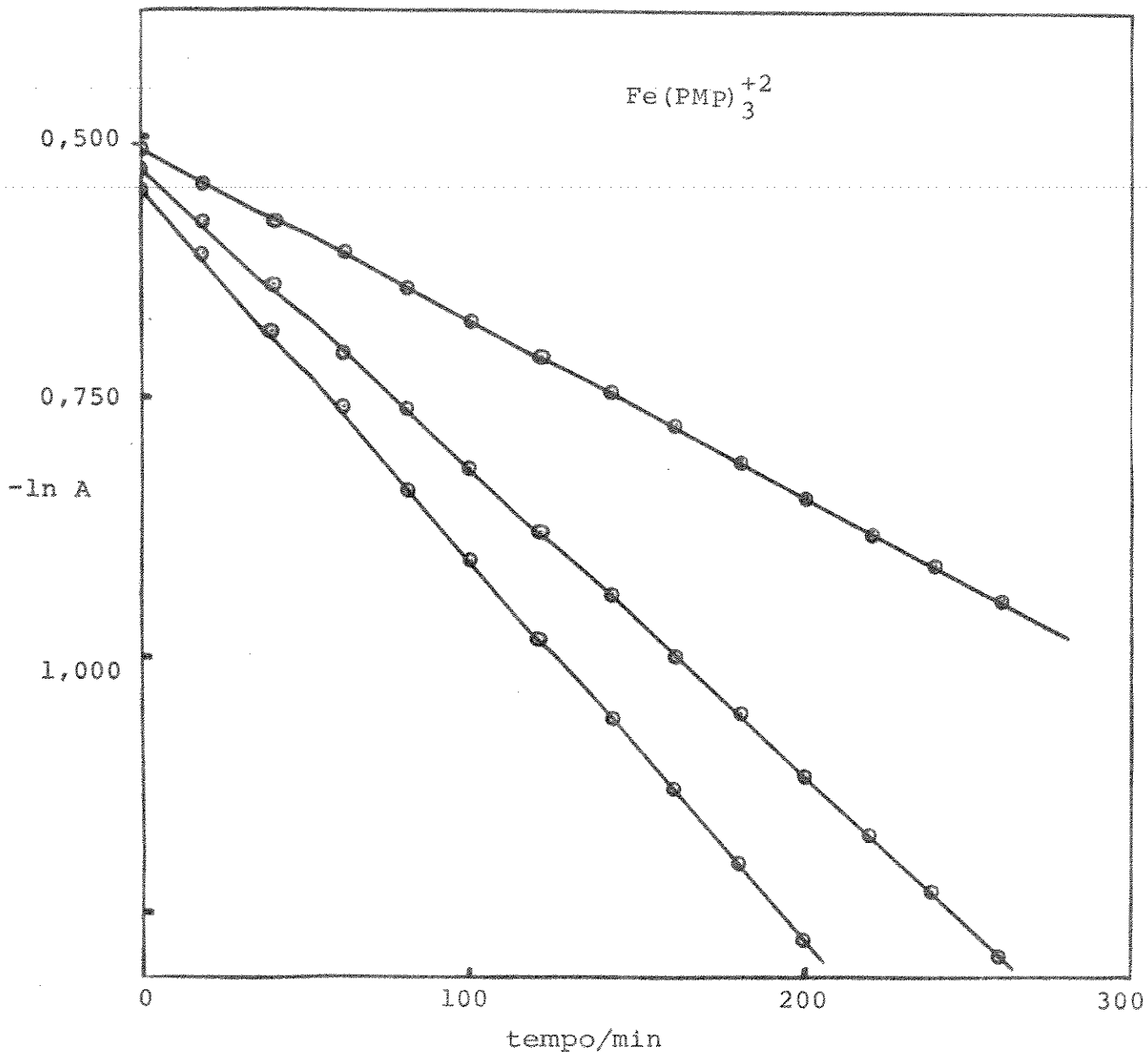
VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO

Gráfico 2

T = 35,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$\lambda = 566 \text{ nm}$



As retas referem-se às concentrações de ácido:

- (1) ..... 2,00 mol.dm<sup>-3</sup>
- (2) ..... 1,13 mol.dm<sup>-3</sup>
- (3) ..... 0,36 mol.dm<sup>-3</sup>

VALORES DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE

PARA O COMPLEXO TRIS(2-PIRIDINA,  $\alpha$ -METIL,N-METILIMINA)Fe(II)

Tabela 1

T = 25,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

Nº	[H <sup>+</sup> ]/mol.dm <sup>-3</sup>	k /10 <sup>-6</sup> .s <sup>-1</sup> exp
1	2,000	4,44
2	1,915	4,39
3	1,827	4,37
4	1,692	4,22
5	1,602	4,18
6	1,510	4,06
7	1,429	4,00
8	1,285	3,86
9	1,203	3,76
10	1,105	3,63
11	1,025	3,52
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	3,31
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	3,15
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	2,94
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	2,77
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	2,67
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	2,54
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	2,37
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	2,19
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	2,12
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	2,00
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	1,86
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	1,70
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	1,51
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	1,32
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	1,10
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	0,865
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	0,680
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	0,542
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	0,363
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	0,250
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	0,210
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	0,182
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,140
35	8,04 x 10 <sup>-4</sup>	0,127
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	0,122

VALORES DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE PARA  
O COMPLEXO TRIS(2-PIRIDINA;  $\alpha$ -METIL,N-PROPILIMINA) Fe(II)

Tabela 2

$T = 35,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

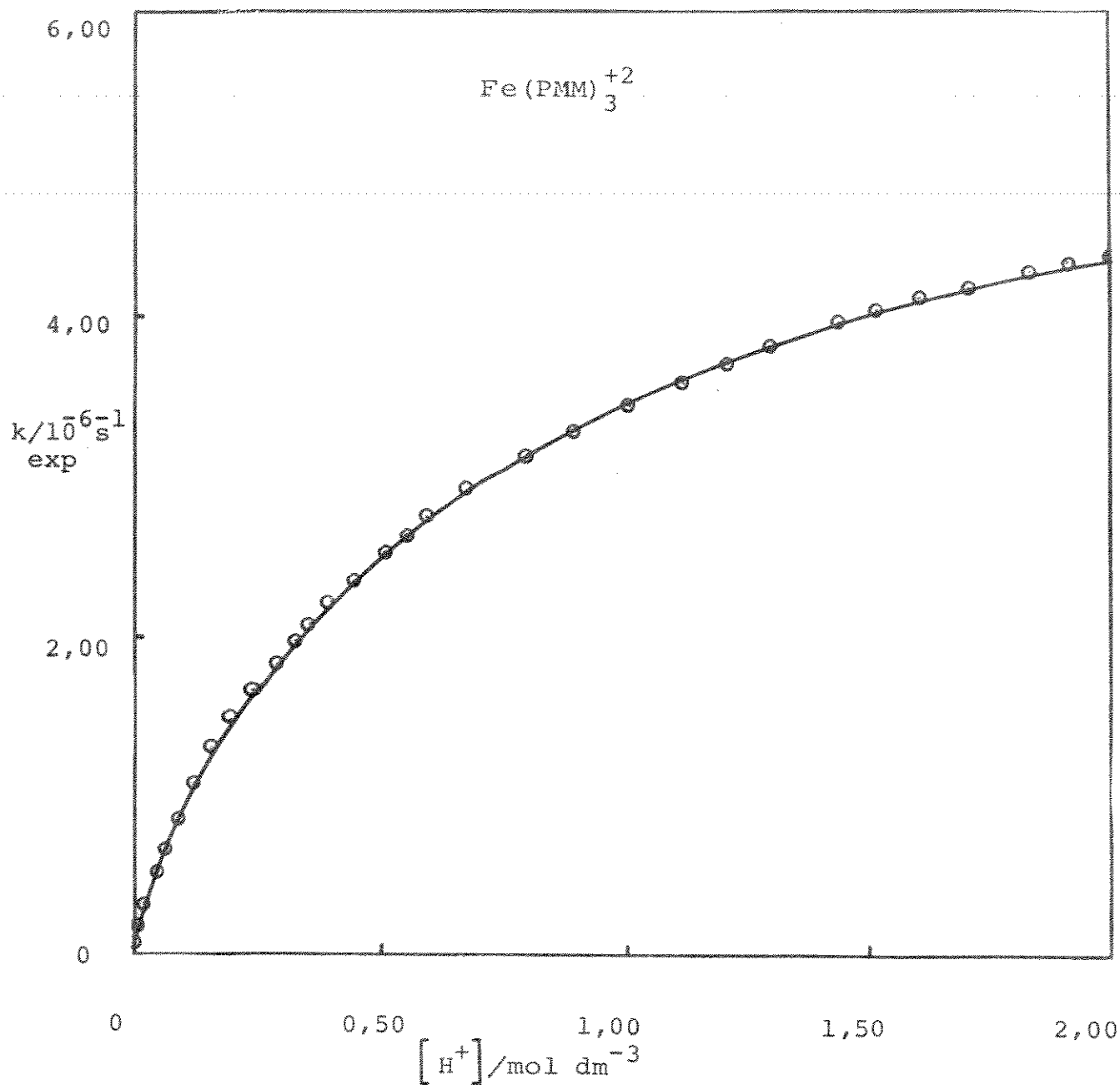
Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k_{\text{exp}} / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
1	2,000	4,90
2	1,737	4,77
3	1,495	4,45
4	1,287	4,20
5	1,126	3,92
6	$8,890 \times 10^{-1}$	3,46
7	$7,648 \times 10^{-1}$	3,23
8	$6,050 \times 10^{-1}$	2,83
9	$5,234 \times 10^{-1}$	2,64
10	$4,430 \times 10^{-1}$	2,42
11	$4,023 \times 10^{-1}$	2,36
12	$3,625 \times 10^{-1}$	2,23
13	$3,217 \times 10^{-1}$	2,04
14	$2,417 \times 10^{-1}$	1,78
15	$2,015 \times 10^{-1}$	1,64
16	$1,610 \times 10^{-1}$	1,55
17	$1,202 \times 10^{-1}$	1,34
18	$8,01 \times 10^{-2}$	1,18
19	$4,00 \times 10^{-2}$	1,05
20	$8,09 \times 10^{-3}$	0,886
21	$4,00 \times 10^{-3}$	0,881
22	$8,02 \times 10^{-4}$	0,841
23	$2 \times 10^{-5}$	0,830

VARIAÇÃO DA CONSTANTE EXPERIMENTAL COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 3

$T = 25,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



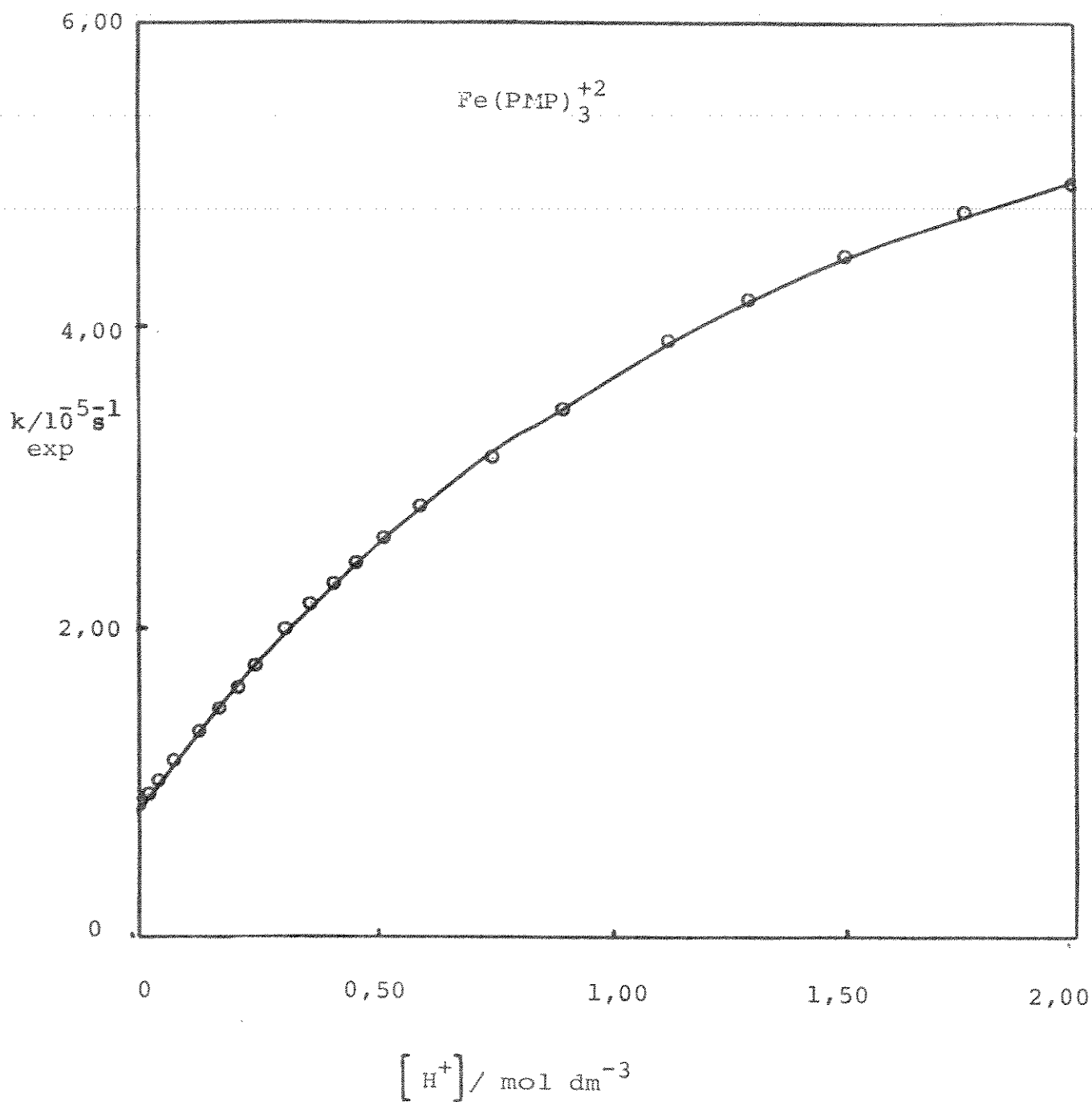


VARIAÇÃO DA CONSTANTE EXPERIMENTAL COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 4

T = 35,00°C

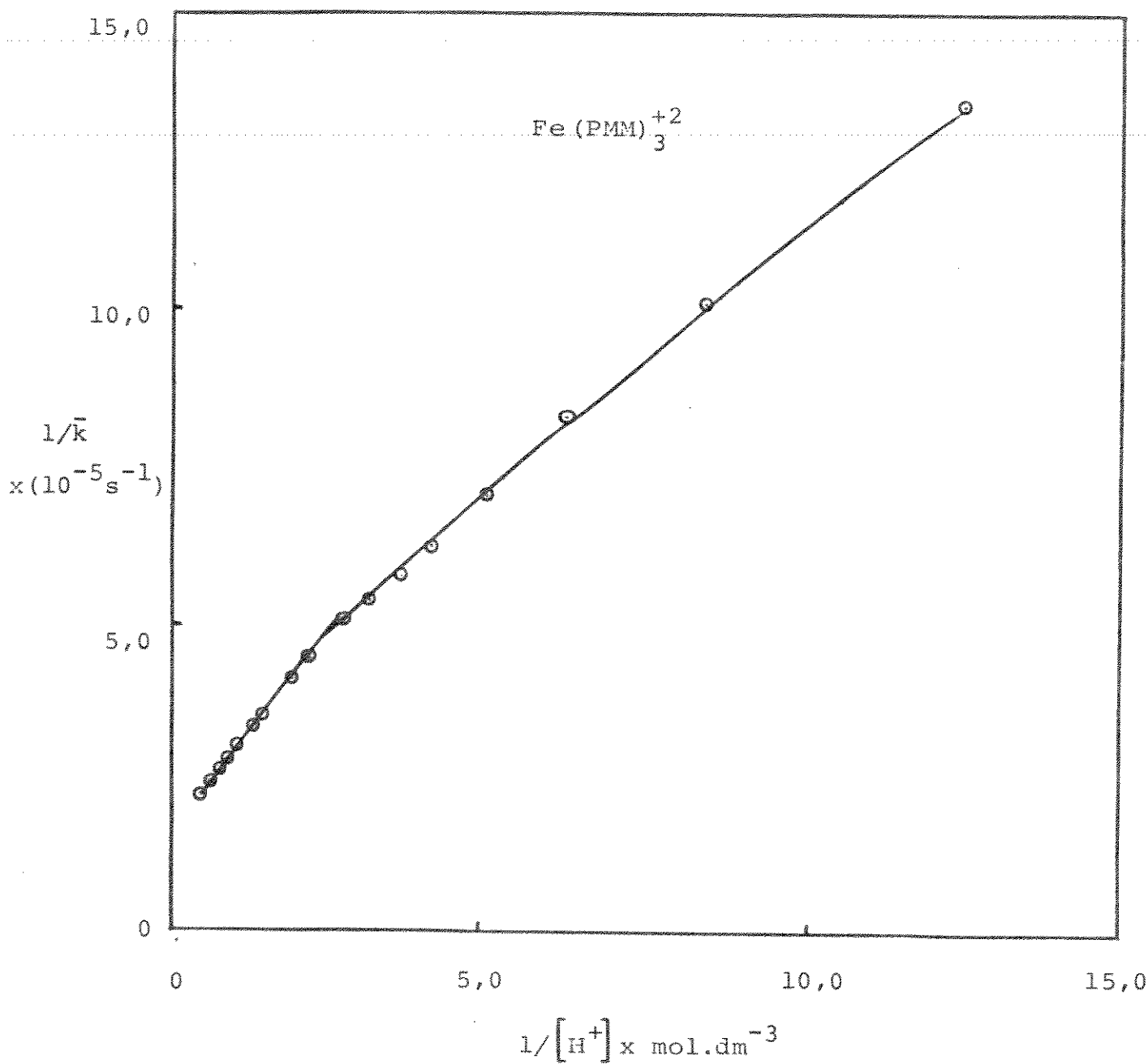
$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



VARIAÇÃO DO INVERSO DE  $\bar{k}$  COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 5

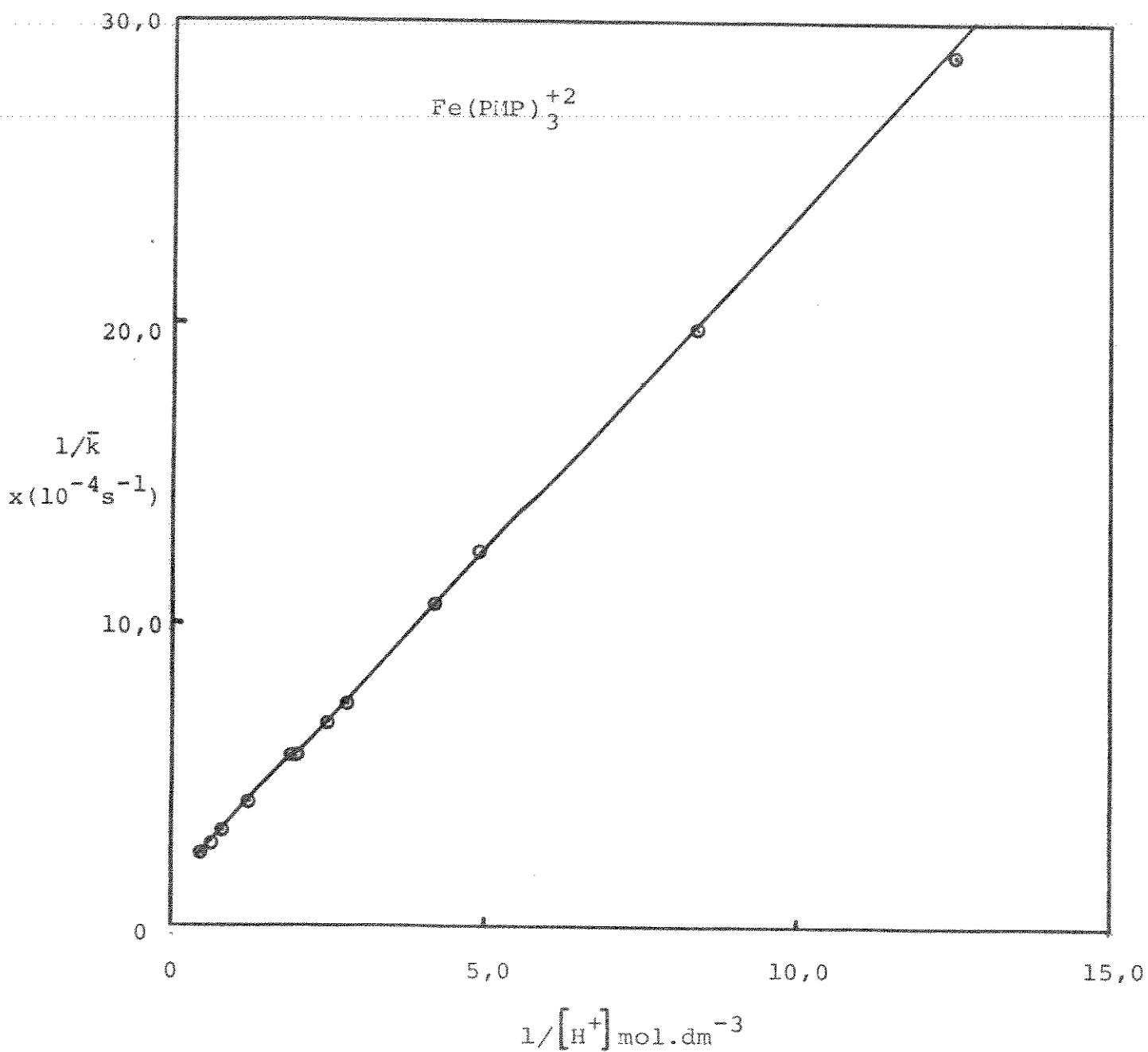
T = 25,00°C



VARIAÇÃO DO INVERSO DE  $\bar{k}$  COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 6

T = 35,00°C



PARÂMETROS CINÉTICOS\*:  $k_X^I$ ,  $k_C^I$ ,  $k_X^{II}$ ,  $k_C^{II}$

Tabela 3:  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$

T/°C	$k_X^I/10^{-7} \text{ s}^{-1}$	$k_X^{II}/10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$\frac{k_C^I}{10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{k_C^{II}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$k_O^O/10^{-7} \text{ s}^{-1}$
25,00	$3,4 \pm 0,4$	$5,79 \pm 0,04$	$3,5 \pm 0,3$	$0,882 \pm 0,020$	$1,22 \pm 0,01$
30,00	$4,5 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,874 \pm 0,020$	$2,82 \pm 0,03$
35,00	$17,5 \pm 2,0$	$30,0 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,5$	$0,974 \pm 0,030$	$7,85 \pm 0,07$

Tabela 4:  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

T/°C	$k_X^{II}/10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$k_C^{II}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k_O^O/10^{-6} \text{ s}^{-1}$
35,00	$7,61 \pm 0,07$	$1,67 \pm 0,04$	$0,830 \pm 0,008$
40,00	$15,7 \pm 0,2$	$1,47 \pm 0,05$	$1,76 \pm 0,02$
45,00	$35,4 \pm 0,3$	$1,73 \pm 0,04$	$3,76 \pm 0,04$

\* detalhes dos cálculos no Apêndice IV

#### 4.2 - INTERPRETAÇÃO DA DEPENDÊNCIA DO INVERSO DE $\bar{k}$ COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

##### 4.2.1 - Complexo $\text{Fe(PMM)}_3^{+2}$

Segundo Vichi e col. (46,47), a curva experimental de constante de velocidade, no caso de complexos diimínicos com ligantes não simétricos, pode ser decomposta em duas outras curvas; cada uma representando a contribuição de cada passo de dissociação catalizada por ácido (ver secção 2.3).

O complexo  $\text{Fe(PMM)}_3^{+2}$  sugere um tipo de comportamento peculiar à temperaturas baixas (25-35°C), onde o termo B (dissociação pelo rompimento inicial do ligação Fe—N(alifático)) é muito maior que o termo A (rompimento inicial da ligação Fe—N(piridínico)). Como se pode ver no Gráfico (5), na faixa de concentração de ácido (2,00 - 0,3 mol.dm<sup>-3</sup>) tem-se uma dependência linear entre  $1/\bar{k}$  vs  $1/[\text{H}^+]$ , como consequência de uma contribuição constante do termo A nessa região ácida, verificado no Gráfico (7) e tabela (5). A partir de concentrações hidrogeniônicas menores que 0,3 mol.dm<sup>-3</sup> o termo A não contribui com valores constantes, portanto ocorre um desvio na linearidade do Gráfico (5). Tem-se, portanto, à baixa acidez (menor que 10<sup>-1</sup> mol.dm<sup>-3</sup>), contribuições significativas dos termos A e B na constante de velocidade, enquanto em alta acidez (maior que 0,5 mol.dm<sup>-3</sup>) a contribuição do termo B é muito maior. Essas observações sugerem significativas diferenças entre as energias de ativação à acidez infinita para os dois passos, como será visto na secção 4.5.

Na tabela (3) são apresentados os valores de constantes de velocidade calculadas a partir dos valores de  $k_x$  e  $k_c$  estimados. Observa-se um desvio médio da ordem de 1,6% entre as constantes experimentais e as calculadas pela eq. (5). Quando a contribuição de um dos passos na velocidade de dissociação é desprezível ou constante, pode-se rearranjar a eq. (5) para a eq. (6), que permite a estimativa dos parâmetros cinéticos  $k_x$  e  $k_c$ .

$$\frac{1}{\bar{k}} = \frac{1}{k_x} + \frac{k_c}{k_x} \cdot \frac{1}{[H^+]} \quad (\text{Eq. 6})$$

#### 4.2.2 - Complexo $Fe(PMP)_3^{+2}$

A dissociação do complexo  $Fe(PMP)_3^{+2}$  é interpretada como ocorrendo por um único caminho (rompimento inicial da ligação Fe—N(alifático)). Isso se observa no Gráfico (6), que permite a estimativa de valores de  $k_x^{II}$  e  $k_c^{II}$ . A partir dos valores de  $k_x^{II}$  e  $k_c^{II}$  estimou-se as constantes de velocidade com a concentração hidrogeniônica. Os resultados são apresentados no Gráfico (9) e tabela (6). Observa-se um desvio médio da ordem de 1,0% entre as constantes experimentais de velocidade e as calculadas.

Com o aumento da temperatura (35 → 45°C), verifica-se uma imprecisão nas constantes de velocidade calculadas, ao mesmo tempo em que se observa um desvio na dependência de  $1/\bar{k}$  com  $1/[H^+]$  (Apêndice II). Isso é explicado com o aparecimento

de alguma contribuição do outro passo, mas que não é muito significativo, sendo, no pior dos casos, em torno de 5%. A determinação dos parâmetros cinéticos  $k_x$  e  $k_c$  para esse outro passo de dissociação seria de difícil acesso, pois sendo  $B \gg A$ , uma pequena imprecisão em B tornaria o termo A muito impreciso, já que  $k_x$  e  $k_c$  para os dois passos são interdependentes.

Trabalhos que estão sendo realizados em nosso laboratório com a finalidade de investigar os efeitos salinos de cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos na dissociação desses complexos confirmam a dissociação por um único caminho.

#### 4.3 - SOBRE A RELAÇÃO $k_o/k_\infty$

De acordo com Basolo (40), a relação  $k_o/k_\infty$  representa a porcentagem de intermediários semi-ligados que têm a segunda ligação Fe—N rompida (ver mecanismo - fig.4)

$$k_o/k_\infty = k_3/(k_2 + k_3) \quad (\text{Eq. 7})$$

onde :

$k_2$  - representa a constante de fechamento do anel quelato, sendo independente do ligante e governada por efeitos entrópicos (63).

$k_3$  - representa a constante de ruptura da segunda ligação Fe—N e depende da natureza do ligante.

CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS :  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$

Tabela 5

T = 25,00°C

d(médio) = 1,6%

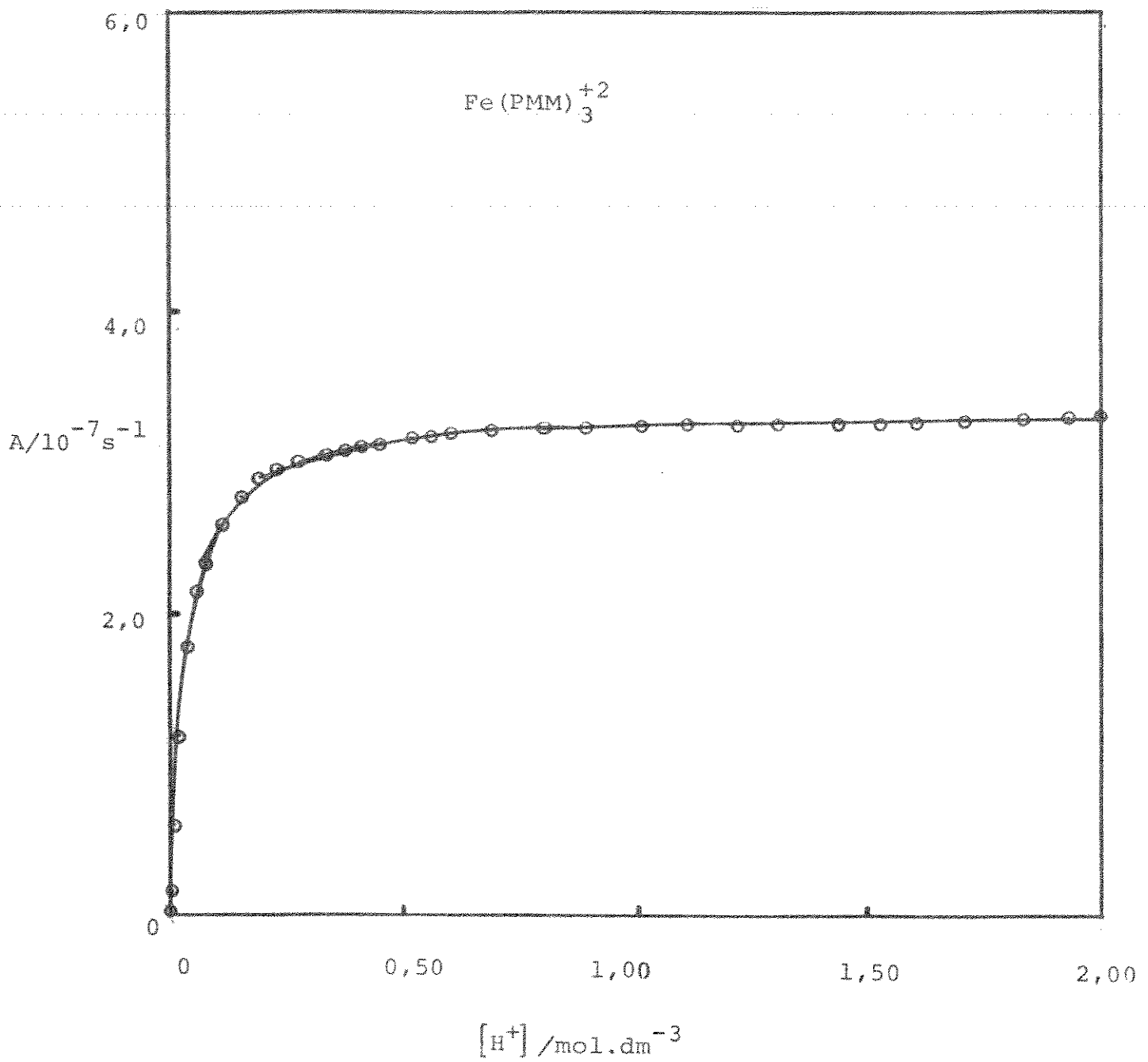
Nº	$\frac{[\text{H}^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}}$	A/10 <sup>-6</sup> ·s <sup>-1</sup>	B/10 <sup>-6</sup> ·s <sup>-1</sup>	$\frac{k_{\text{calc}}}{10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}}$
1	2,000	4,44	0,334	4,01	4,46
2	1,915	4,39	0,334	3,96	4,41
3	1,827	4,37	0,334	3,90	4,36
4	1,692	4,22	0,333	3,80	4,25
5	1,602	4,18	0,333	3,73	4,18
6	1,510	4,06	0,332	3,65	4,10
7	1,429	4,00	0,332	3,58	4,03
8	1,285	3,86	0,331	3,43	3,88
9	1,203	3,76	0,330	3,34	3,79
10	1,105	3,63	0,329	3,22	3,63
11	1,025	3,52	0,329	3,11	3,56
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	3,31	0,327	2,89	3,33
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	3,15	0,326	2,75	3,20
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	2,94	0,323	2,53	2,97
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	2,77	0,321	2,34	2,77
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	2,67	0,319	2,25	2,69
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	2,54	0,318	2,15	2,59
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	2,37	0,315	1,93	2,37
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	2,19	0,313	1,82	2,24
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	2,12	0,309	1,68	2,11
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	2,00	0,307	1,55	1,98
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	1,86	0,302	1,40	1,82
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	1,70	0,297	1,24	1,66
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	1,51	0,290	1,08	1,50
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	1,32	0,279	0,892	1,29
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	1,10	0,263	0,694	1,08
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	0,865	0,236	0,482	0,840
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	0,680	0,215	0,370	0,707
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	0,542	0,181	0,251	0,550
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	0,363	0,124	0,128	0,374
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	0,250	0,064	0,056	0,242
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	0,210	0,050	0,039	0,211
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	0,182	0,035	0,026	0,183
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,140	0,018	0,013	0,153
35	8,04 x 10 <sup>-4</sup>	0,127	0,007	0,005	0,134
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	0,122	0,0002	0,0001	0,122



VARIAÇÃO DO "TERMO A" COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 7

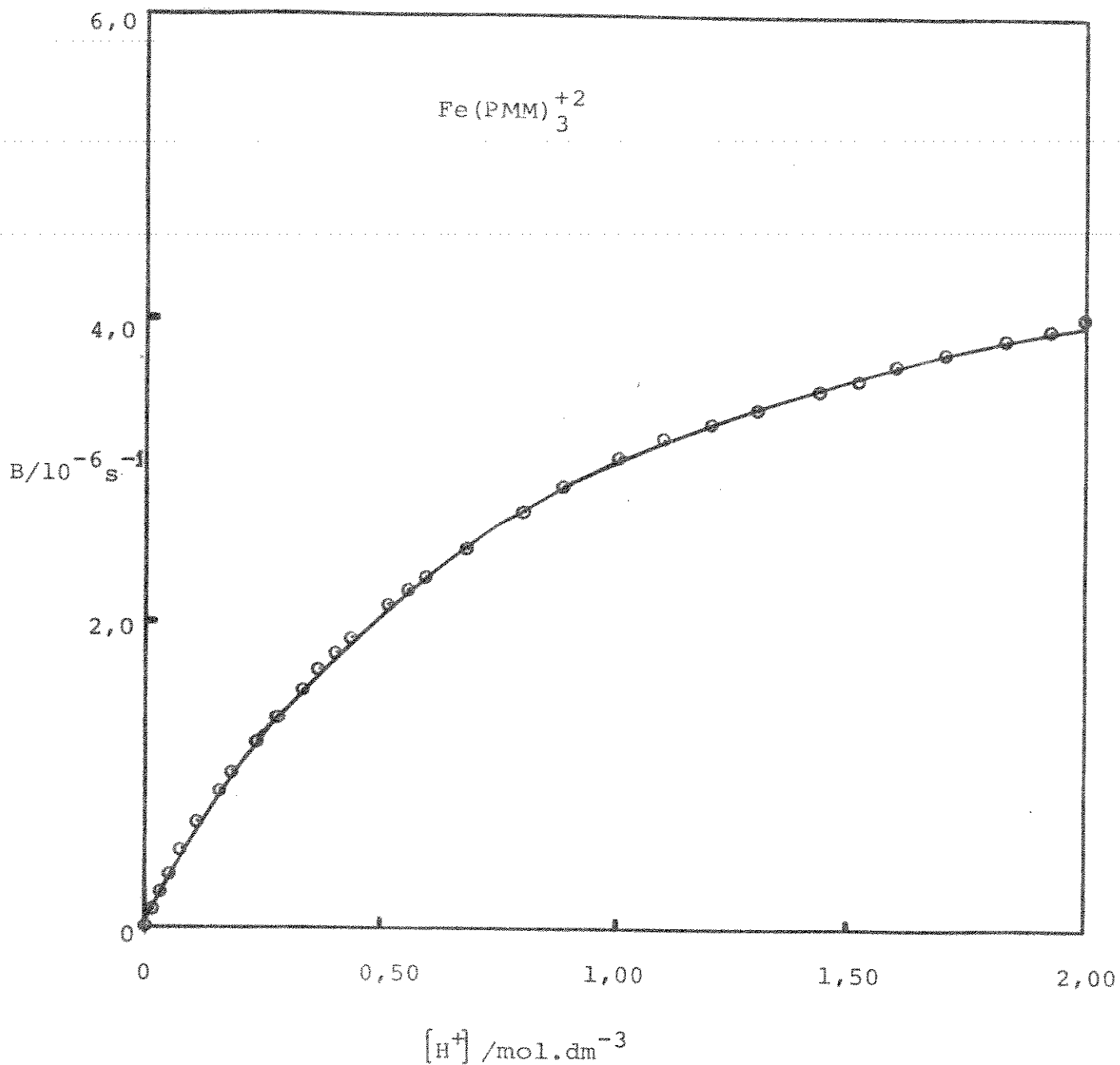
T = 25,00°C



VARIAÇÃO DO "TERMO B" COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 8

T = 25,00°C



CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS PARA O COMPLEXO  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

Tabela 6

T = 35,00°C

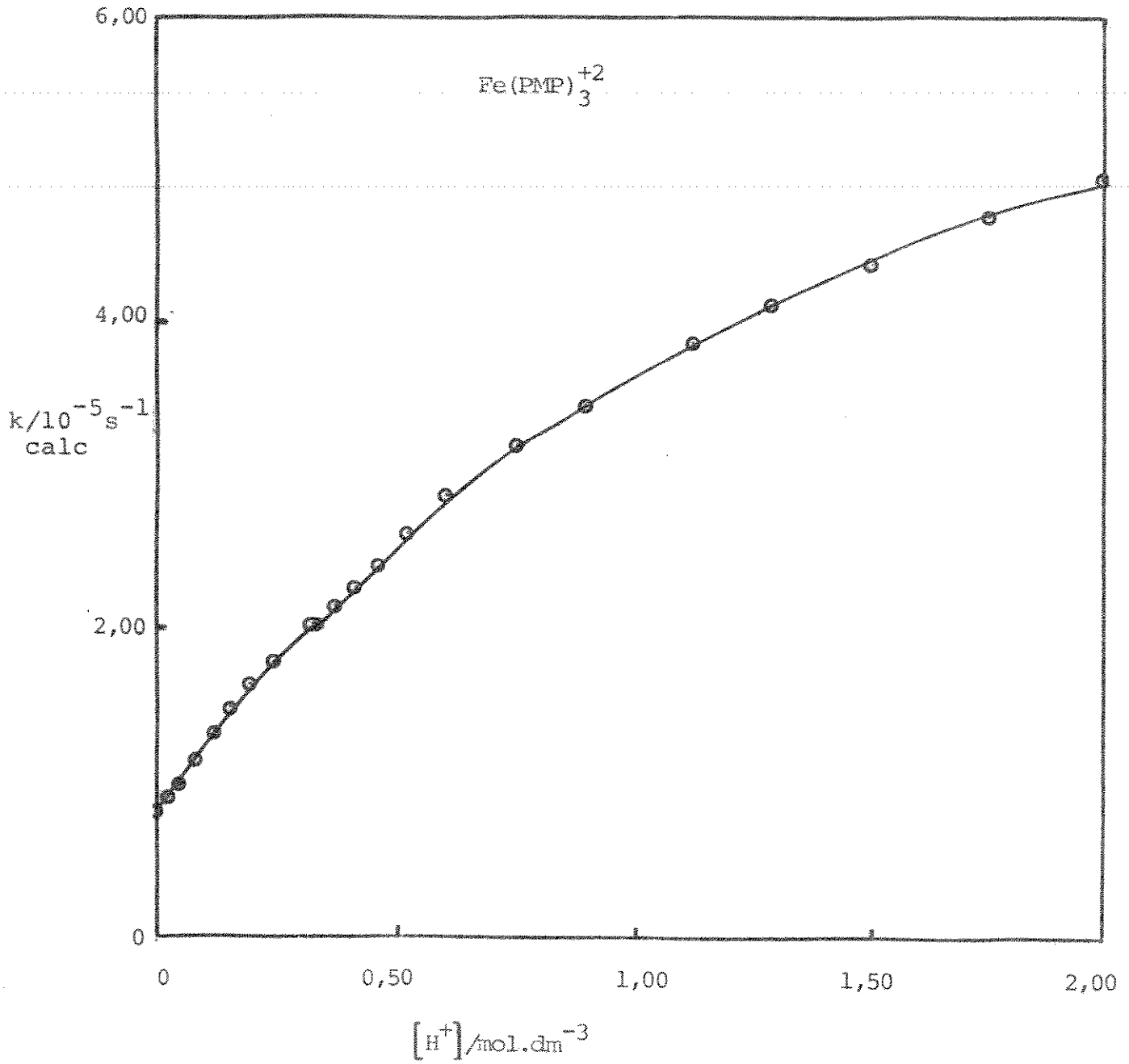
d (médio) = 1,0%

Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$k_{\text{exp}}/10^{-5}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}}/10^{-5}\text{s}^{-1}$
1	2,000	4,90	4,98
2	1,737	4,77	4,71
3	1,495	4,45	4,43
4	1,287	4,20	4,14
5	1,126	3,92	3,90
6	$8,890 \times 10^{-1}$	3,46	3,48
7	$7,648 \times 10^{-1}$	3,23	3,22
8	$6,050 \times 10^{-1}$	2,83	2,86
9	$5,234 \times 10^{-1}$	2,64	2,65
10	$4,430 \times 10^{-1}$	2,42	2,43
11	$4,023 \times 10^{-1}$	2,36	2,31
12	$3,625 \times 10^{-1}$	2,23	2,19
13	$3,217 \times 10^{-1}$	2,04	2,06
14	$2,417 \times 10^{-1}$	1,78	1,79
15	$2,016 \times 10^{-1}$	1,64	1,65
16	$1,610 \times 10^{-1}$	1,55	1,50
17	$1,202 \times 10^{-1}$	1,34	1,34
18	$8,01 \times 10^{-2}$	1,18	1,18
19	$4,00 \times 10^{-2}$	1,05	1,01
20	$8,09 \times 10^{-3}$	0,886	0,870
21	$4,00 \times 10^{-3}$	0,880	0,850
22	$8,02 \times 10^{-4}$	0,840	0,835
23	$2 \times 10^{-5}$	0,830	0,830

VARIAÇÃO DA CONSTANTE CALCULADA COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 9

T = 35,00°C



4.3.1 - Complexo  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$

<u>T/°C</u>	<u><math>k_O^O/k_\infty</math></u>	<u>Tabela 7</u>
25,00 <sup>a</sup>	0,021	
30,00 <sup>a</sup>	0,021	a - o presente trabalho
35,00 <sup>a</sup>	0,026	
52,85 <sup>b</sup>	0,040	b - referência (48)
56,66 <sup>b</sup>	0,035	
61,23 <sup>b</sup>	0,036	

Pelo fato de  $k_O^{II}$  não ser acessível, mas sim  $k_O^O$ , que representa a soma de  $k_O^I$  e  $k_O^{II}$ , deduz-se que a relação  $k_O^O/k_\infty^{II}$  não é muito diferente de  $k_O^{II}/k_\infty^{II}$ , pois a dissociação via alifática é muito maior que via aromática. Sendo essa aproximação válida, a diminuição da relação  $k_O^O/k_\infty^{II}$  com a diminuição da temperatura (tabela acima) indica que em dado tempo ocorre menor porcentagem de ruptura da segunda ligação Fe—N no intermediário semi-ligado. Esses resultados estão de acordo com nossa proposição de que os efeitos de natureza estérica devem agir principalmente no intermediário semi-ligado e em maiores proporções que os efeitos eletrônicos..(ver tabela 7)

4.3.2 - Complexo  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

<u>T/°C</u>	<u><math>k_O^{II,II}/k_\infty</math></u>	<u>Tabela 8</u>
35,00	0,098	
40,00	0,100	
45,00	0,096	

Como se pode ver na tabela anterior, o valor 0,10 para a relação  $k_O^{II}/k_\infty^{II}$  indica que aproximadamente 10% dos intermediários semi-ligados que se formam têm a segunda ligação Fe—N rompida. Sugere-se que o valor maior para a relação  $k_O/k_\infty$  para o complexo  $Fe(PMP)_3^{+2}$  comparado ao do complexo  $Fe(PMM)_3^{+2}$  é devido aos efeitos estéricos operantes no intermediário semi-ligado devido à presença do grupo propil. O maior "volume" do grupo propil em relação ao metil, tornaria a recomposição da ligação rompida mais dificultada. Esses efeitos estéricos no intermediário semi-ligado seriam pronunciados principalmente através de interações mútuas entre os grupos substituintes no carbono metínico e nitrogênio alifático, sem descartar a possibilidade de interações ligante-ligante.

#### 4.4 - EFEITOS ESTÉRICOS OPERANTES NOS INTERMEDIÁRIOS SEMI-LIGADOS

<u>Complexo</u> *	<u><math>k/10^{-5} s^{-1}</math></u>	<u>Tabela 9</u>
$^a Fe(PMI)_3^{+2}$	4,50	a - referência (46)
$^b Fe(PMM)_3^{+2}$	0,74	b - presente trabalho
$^b Fe(PMP)_3^{+2}$	1,64	
$^a Fe(PPI)_3^{+2}$	44,5	

\* Dados referentes : T = 35°C

$$[H^+] = 0,20 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ (em HCl + LiCl)}$$

$$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Segundo Krumholz (11) e Murmann (17), os efeitos predominantes na dissociação de complexos Fe(II)- $\alpha$ -diiminas são os de natureza estérica. Com base nessas observações, procura-se aqui comparar valores experimentais de constantes de velocidade para complexos Fe(II) com aldiminas e cetoiminas. As estruturas dos intermediários semi-ligados estão no Apêndice III.

A introdução de um grupo metil no carbono metínico no lugar do átomo de hidrogênio reduz a constante de velocidade em cerca de 10 a 20 vezes. Esses resultados podem ser interpretados como impedimento de natureza estérica, que restringe a livre rotação C—C do carbono metínico, diminuindo com isso a dissociação via aromática nos complexos cetoimínicos. Um aumento na constante de velocidade é observado ao substituir-se o grupo metil do nitrogênio alifático por um grupo propil, que, sendo mais "volumoso", deve provocar instabilidade de ordem estérica no complexo. Isso ocasiona uma provável quebra na planaridade do anel, facilitando a dissociação. (ver tabela 9).

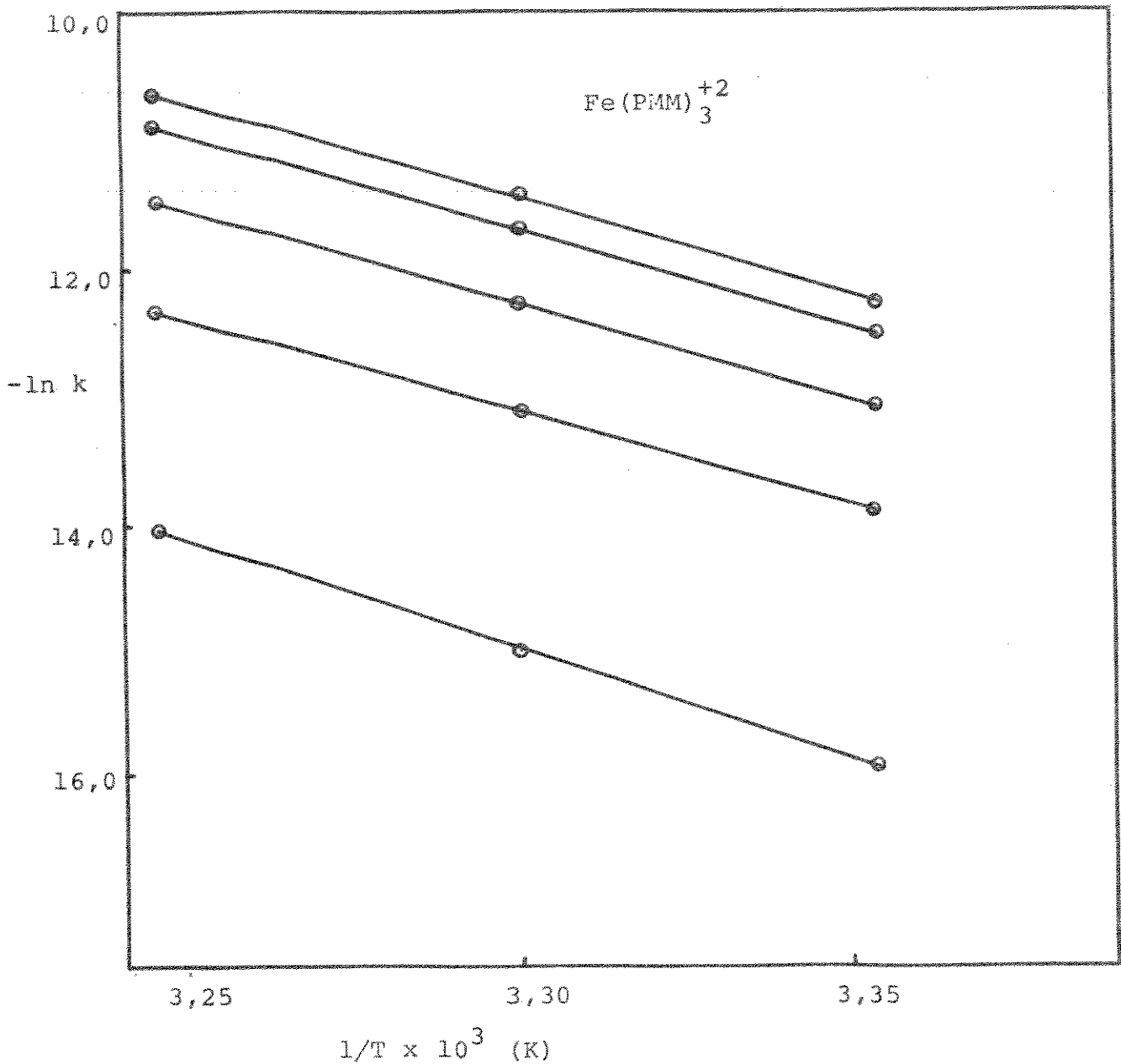
#### 4.5 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO - ESTIMATIVA DE $E_{\infty}^I$ E $E_{\infty}^{II}$

##### 4.5.1 - Complexo $Fe(PMM)_3^{+2}$

A dependência da energia de ativação com a concentração hidrogeniônica dá uma visão de como os dois passos de dissociação são competitivos no processo global. Na faixa de concentração hidrogeniônica (0,3 - 2,00 mol.dm<sup>-3</sup>), a contribuição do termo A é constante e muito menor que o termo B. Isso se reflete no gráfico (12), onde se tem energia de ativação da ordem de 120 kJ.mol<sup>-1</sup>.

VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA CONSTANTE EXPERIMENTAL  
COM O INVERSO DA TEMPERATURA ABSOLUTA

Gráfico 10

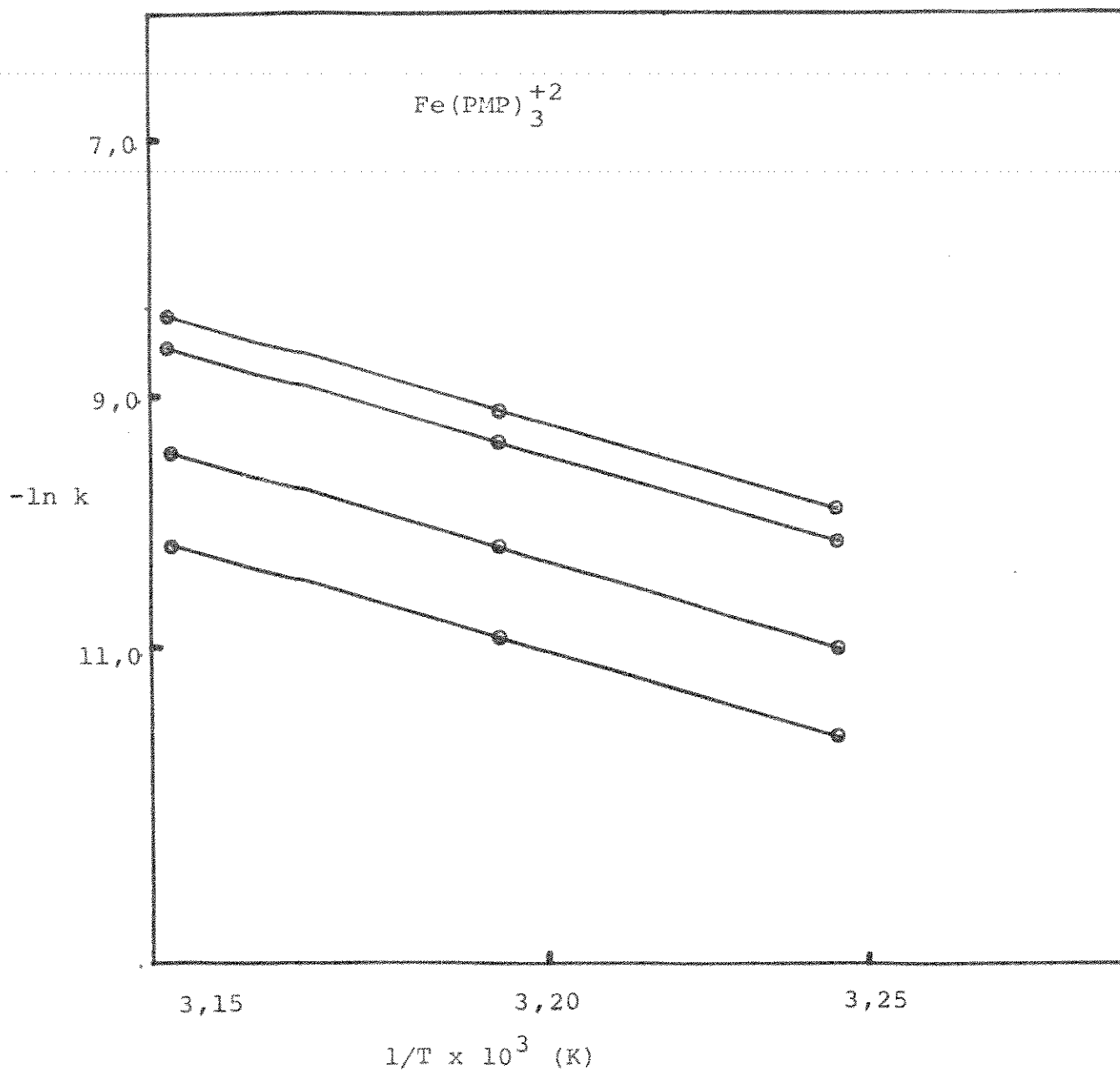


As retas referem-se, de cima para baixo, às concentrações hidrogeniônicas : 2,00; 1,02; 0,32;  $8,02 \times 10^{-2}$ ,  $2 \times 10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>.



VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA CONSTANTE EXPERIMENTAL  
COM O INVERSO DA TEMPERATURA ABSOLUTA

Gráfico 11



As retas referem-se, de cima para baixo, às concentrações hidrogeniônicas : 2,00; 1,12; 0,20;  $2 \times 10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>.

ESTIMATIVA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE DE ARHENIUS  
COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Tabela 10

Complexo :  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	2,000	122,4
2	1,915	122,1
3	1,827	121,9
4	1,692	122,2
5	1,602	121,3
6	1,510	121,5
7	1,429	121,3
8	1,285	121,1
9	1,203	121,0
10	1,105	120,8
11	1,025	120,4
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	120,3
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	120,2
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	119,9
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	119,8
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	119,7
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	119,8
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	119,3
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	120,0
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	119,3
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	118,8
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	119,5
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	119,2
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	119,9
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	119,5
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	119,8
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	120,0
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	122,0
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	126,5
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	128,7
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	132,0
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	133,9
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	135,8
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	137,7
35	8,04 x 10 <sup>-4</sup>	138,7
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	139,8

ESTIMATIVA DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO APARENTE DE ARHENIUS  
COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Tabela 11

Complexo :  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

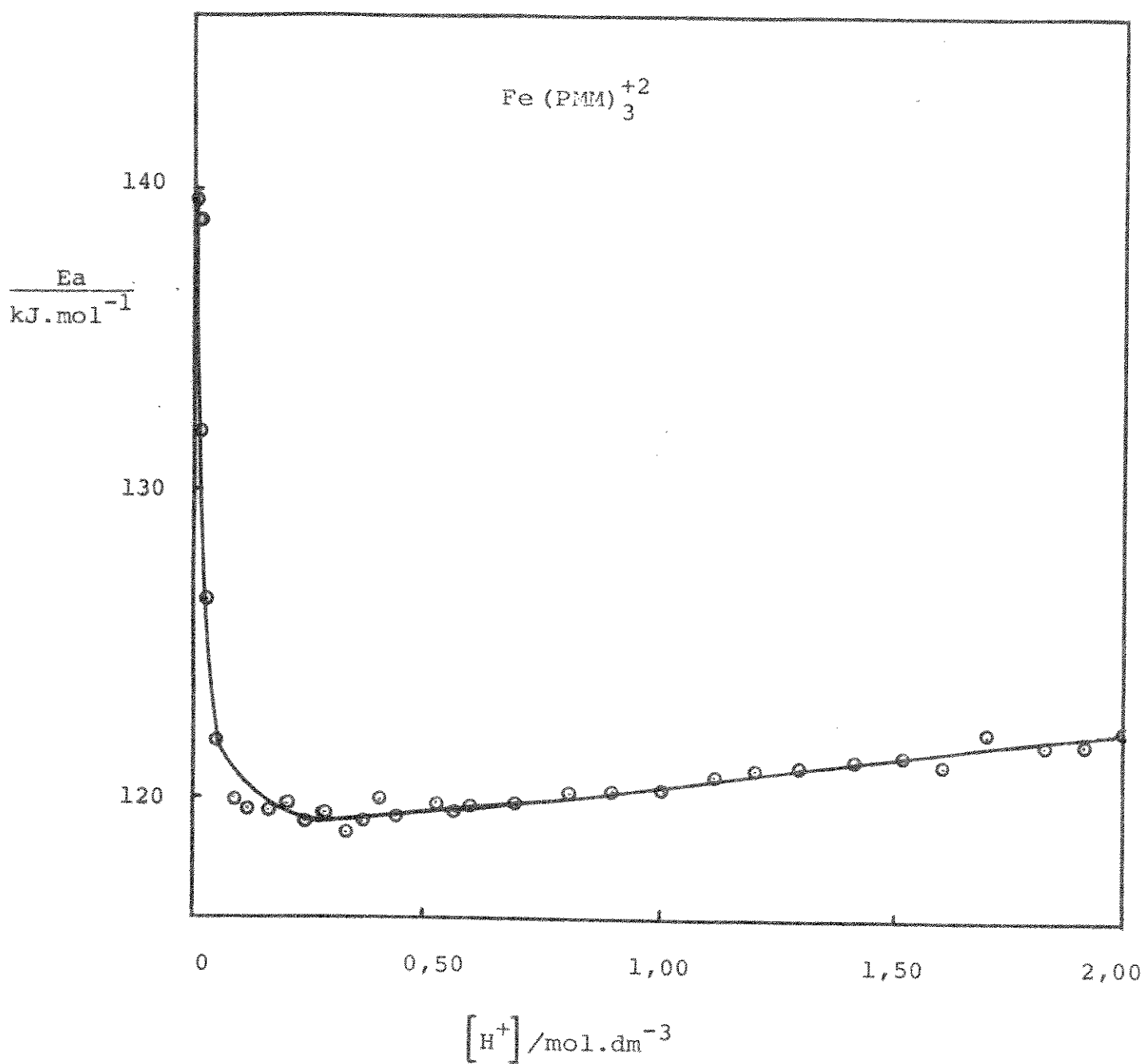
$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	2,000	125,0
2	1,737	123,9
3	1,495	124,5
4	1,287	123,5
5	1,126	122,9
6	$8,890 \times 10^{-1}$	121,7
7	$7,648 \times 10^{-1}$	123,9
8	$6,020 \times 10^{-1}$	123,7
9	$5,234 \times 10^{-1}$	123,4
10	$4,430 \times 10^{-1}$	124,2
11	$4,023 \times 10^{-1}$	120,9
12	$3,625 \times 10^{-1}$	122,2
13	$3,217 \times 10^{-1}$	123,3
14	$2,417 \times 10^{-1}$	125,8
15	$2,015 \times 10^{-1}$	126,2
16	$1,610 \times 10^{-1}$	123,8
17	$1,202 \times 10^{-1}$	126,9
18	$8,01 \times 10^{-2}$	126,9
19	$4,00 \times 10^{-2}$	124,6
20	$8,09 \times 10^{-3}$	124,0
21	$4,00 \times 10^{-3}$	121,9
22	$8,04 \times 10^{-4}$	123,0
23	$2 \times 10^{-5}$	123,1

ESTIMATIVA DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO  
HIDROGENIÔNICA

Gráfico 12

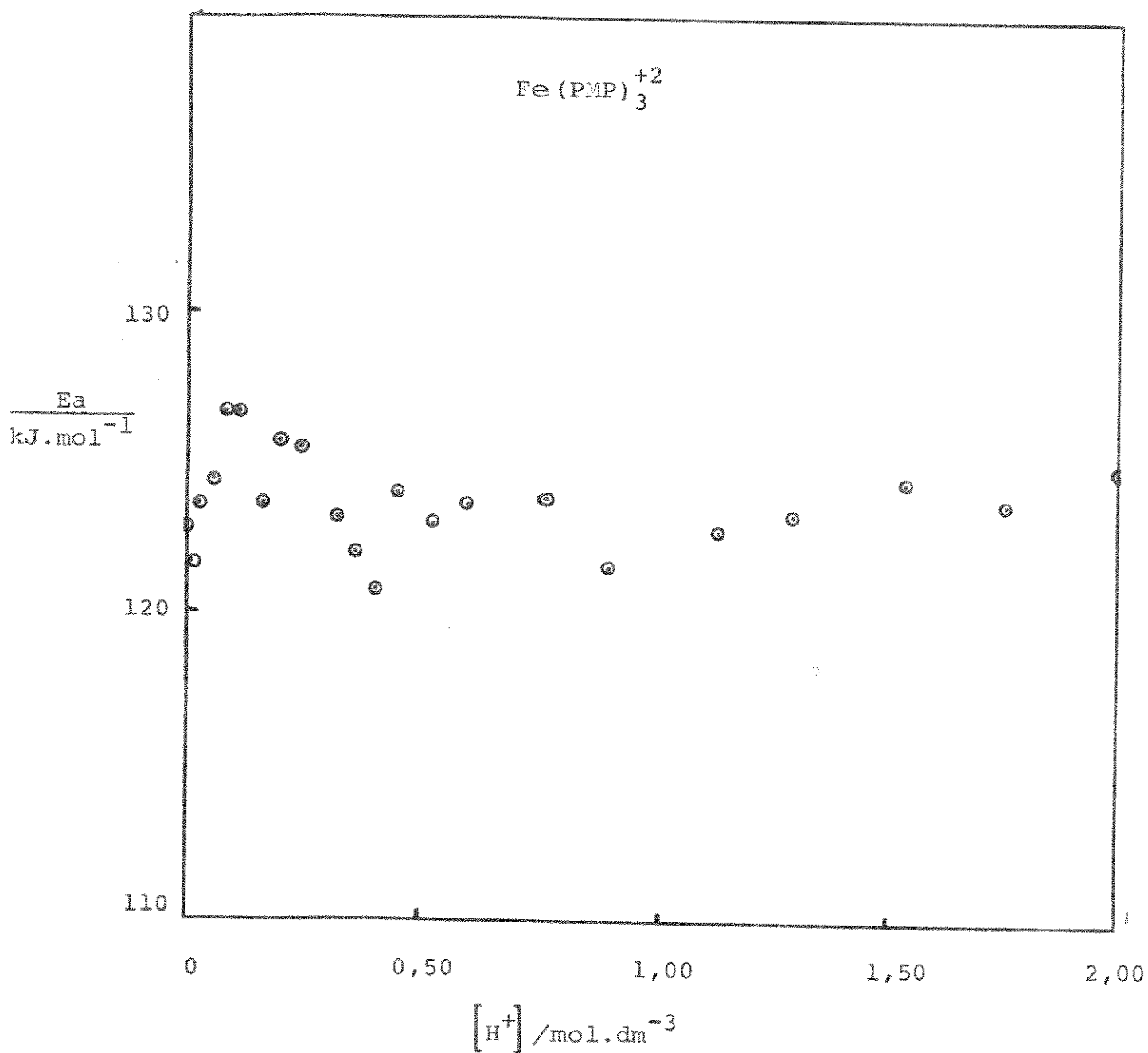
$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$



ESTIMATIVAS DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO  
HIDROGENIÔNICA

Gráfico 13

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$



Com a diminuição da acidez ( $0,3 - 2 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ ), o termo A torna-se importante, ocasionando um aumento brusco na energia de ativação ( $120 \rightarrow 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Essas observações sugerem uma razoável diferença entre as energias de ativação à acidez infinita para os dois passos, Pode-se estimar  $E_{\infty}^{II}$  como  $(125 \pm 2) \text{ kJ.mol}^{-1}$  a partir dos valores de  $k_X^{II}$ .

$$\text{Sendo } k_{\infty}^{II} = A \cdot e^{-(E_{\infty}^{II}/RT)} \quad \text{e} \quad k_{\infty}^I = A \cdot e^{-(E_{\infty}^I/RT)}$$

pode-se escrever :

$$\ln(k_{\infty}^{II}/k_{\infty}^I) = (E_{\infty}^I - E_{\infty}^{II})/RT, \text{ onde } k_{\infty}^{II} = k_X^{II} + k_O^{II}$$

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

Portanto :

$$\ln\{(k_X^{II} + k_O^{II})/(k_X^I + k_O^I)\} = (E_{\infty}^I - E_{\infty}^{II})/RT$$

$$\text{Admitindo-se : } k_X^{II} \gg k_O^{II}, \text{ tem-se } k_{\infty}^{II} \approx k_X^{II}$$

$$k_X^I > k_O^I, \text{ tem-se } k_{\infty}^I \approx k_X^I$$

Então :

$$\ln(k_X^{II}/k_X^I) \approx (E_{\infty}^I - E_{\infty}^{II})/RT$$

O valor para  $E_{\infty}^{II}$  foi estimado como  $125 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; a diferença  $E_{\infty}^I - E_{\infty}^{II}$  pode ser estimada como  $(8 \pm 1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Portanto  $E_{\infty}^I = (133 \pm 3) \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

#### 4.5.2 - Complexo $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

Verifica-se para o complexo  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$  praticamente - uma não dependência da energia de ativação com a concentração - hidrogeniônica. Pode-se estimar como valor médio  $(124 \pm 2) \text{kJ.mol}^{-1}$ . As energias de ativação à acidez infinita e zero são iguais dentro do erro experimental estimadas como :

$$E_0 = (124 \pm 2) \text{kJ.mol}^{-1} \text{ e } E_\infty = (125 \pm 2) \text{kJ.mol}^{-1}$$

Os valores concordantes dentro do erro experimental - das energias de ativação para os complexos  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$  e  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$  (à acidez infinita), comparáveis também ao do complexo  $\text{Fe}(\text{gmi})_3^{+2}$   $(127 \pm 4) \text{kJ.mol}^{-1}$  (49), indicam que a constante  $k_2$  (constante - de recomposição da ligação Fe—N rompida) é independente do ligante.

Por outro lado, a diferença encontrada para a relação  $k_0/k_\infty$  para os complexos em estudo indica que a constante  $k_3$  ( - constante de ruptura da segunda ligação Fe—N no intermediário semi-ligado) é governada principalmente por efeitos estéricos - exercidos pelos grupos substituintes.

Esses resultados confirmam a suposição de Vichi e col. (46,47) de que a constante  $k_3$  depende de forma acentuada do ligante, isto é, das vizinhanças do átomo de nitrogênio. E que a relação  $k_0/k_\infty$  para diferentes complexos diimínicos depende, em primeiro lugar, da velocidade de rompimento da ligação Fe—N remanescente nos respectivos intermediários semi-ligados, isto é, do valor de  $k_3$ . Considera-se também que no intermediário semi-ligado, a "metade livre" do ligante deve influenciar no valor - das constantes cinéticas, principalmente através de efeitos estéricos.

## 5 - CONCLUSÃO E CRÍTICA

A conclusão mais óbvia, ao que nos parece, é quanto à generalização do mecanismo de Basolo para a dissociação de quelatos de metais (38,40). A extensão do mecanismo geral de Basolo para complexos Fe(II) -  $\alpha$ -diiminas com ligantes não simétricos, proposto por Vichi e Krumholz (46,47) também é confirmada, tendo-se em vista os resultados obtidos, principalmente para o complexo  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$ .

Para o complexo  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$ , a decomposição da curva experimental de constantes de velocidade é prejudicada quanto à estimativa do termo A, pois sendo  $B \gg A$ , uma pequena imprecisão em B tornará A muito impreciso. Resultados à temperaturas na faixa de (50-60°C) (48) evidenciam razoável decomposição dessa curva; portanto, acreditamos que em temperaturas mais altas (p.ex. 70-80°C), essa decomposição seja mais favorecida, desde que se tem uma razoável diferença (8 kJ.mol<sup>-1</sup>) entre as energias de ativação à acidez infinita para os dois passos.

No caso do complexo  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$ , existem evidências de que a dissociação ocorre por um único caminho (rompimento inicial da ligação Fe—N(alifático)). Com o aumento da temperatura (35 - 45°C), nota-se uma pequena imprecisão nas constantes de velocidade calculadas em baixa acidez. Isso é atribuído ao aparecimento de outro passo dissociativo de difícil acesso, talvez estimável a altas temperaturas (p.ex. 80-90°C).

Uma tentativa de correlacionar dados experimentais de constantes de velocidade para complexos de Fe(II) com ligantes -aldimínicos e cetoimínicos foi feita na secção 4.4, com base nos efeitos estéricos operantes nos intermediários semi-ligados.



É interessante notar os resultados para as energias de ativação à acidez infinita para os complexos em estudo iguais - entre si dentro do erro experimental. A falta de dados para os complexos  $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{+2}$ ,  $\text{Fe}(\text{bmi})_3^{+2}$  e  $\text{Fe}(\text{bpi})_3^{+2}$  (onde bpi = biacetilpropilimina) em misturas HCl + LiCl não permite uma análise do comportamento da ligação Fe—N ao se passar de um complexo com ligante simétrico para outro com ligante não simétrico, principalmente devido à instabilidade de complexos diimínicos com ligantes alifáticos.

A possibilidade de isômeros geométricos envolvidos na cinética é pouco provável, pois os complexos apresentam constantes de velocidade compatíveis após duas recristalizações. Hidrólise da ligação -C=N- formando amina alifática e cetona (17) é pouco provável no complexo não dissociado, podendo ocorrer no intermediário semi-ligado. Tal fator pode ser descartado, pois a dissociação se dá segundo uma reação de pseudo-primeira ordem - aproximadamente por cinco meia-vidas e o passo predominante da dissociação é o rompimento da primeira ligação (38,40,46,47).

\*\*\*      \*\*\*      \*\*\*      \*\*\*

APÊNDICE I

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

COMPLEXO :  $\text{Fe(PMM)}_3^{+2}$

TEMPERATURAS : 30,00 e 35,00°C

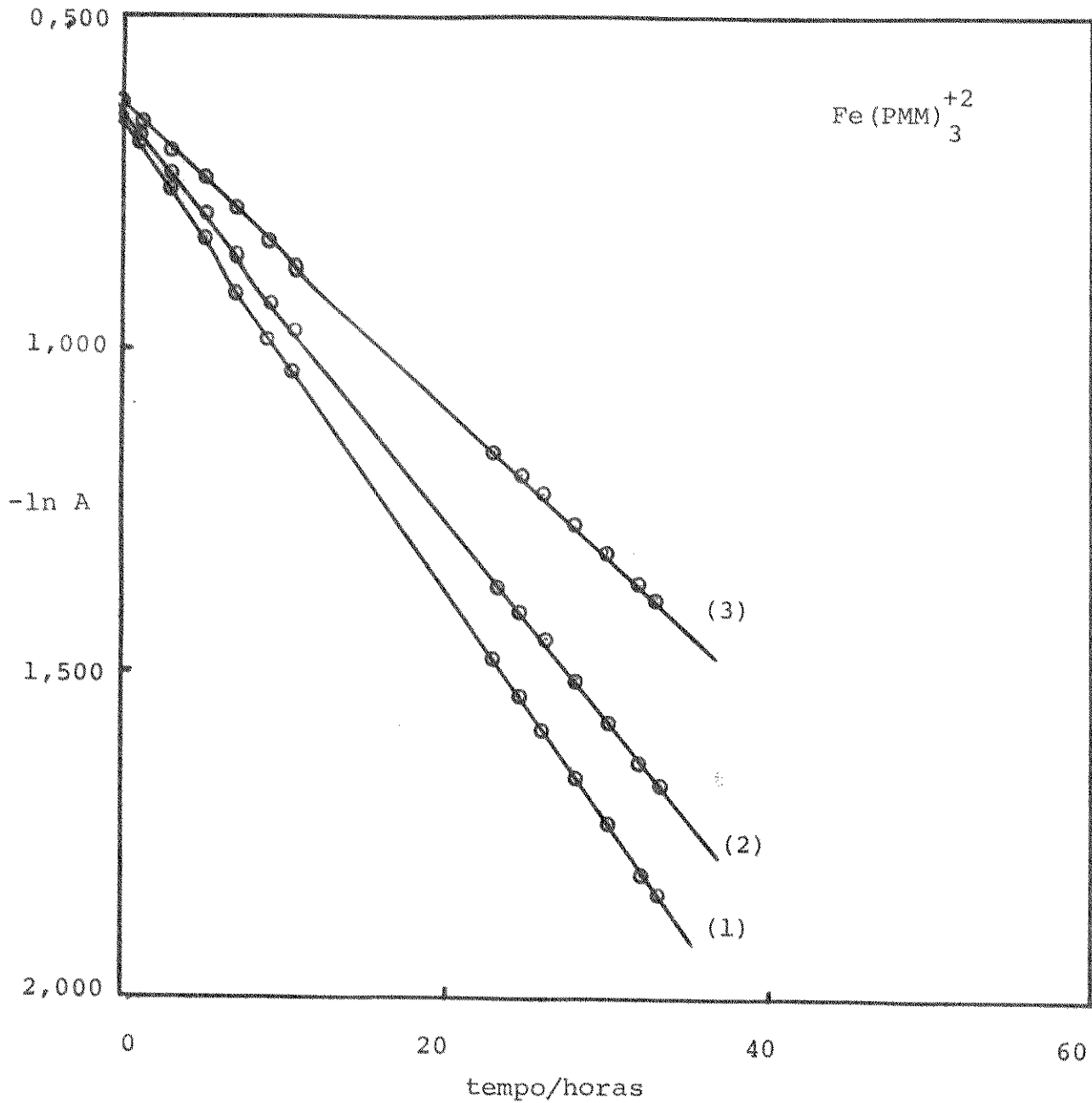
VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO

Gráfico 14

T = 30,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

$\lambda = 558 \text{ nm}$



As retas referem-se às concentrações de ácido :

(1) ..... 1,83 mol.dm<sup>-3</sup>

(2) ..... 1,20 mol.dm<sup>-3</sup>

(3) ..... 0,60 mol.dm<sup>-3</sup>

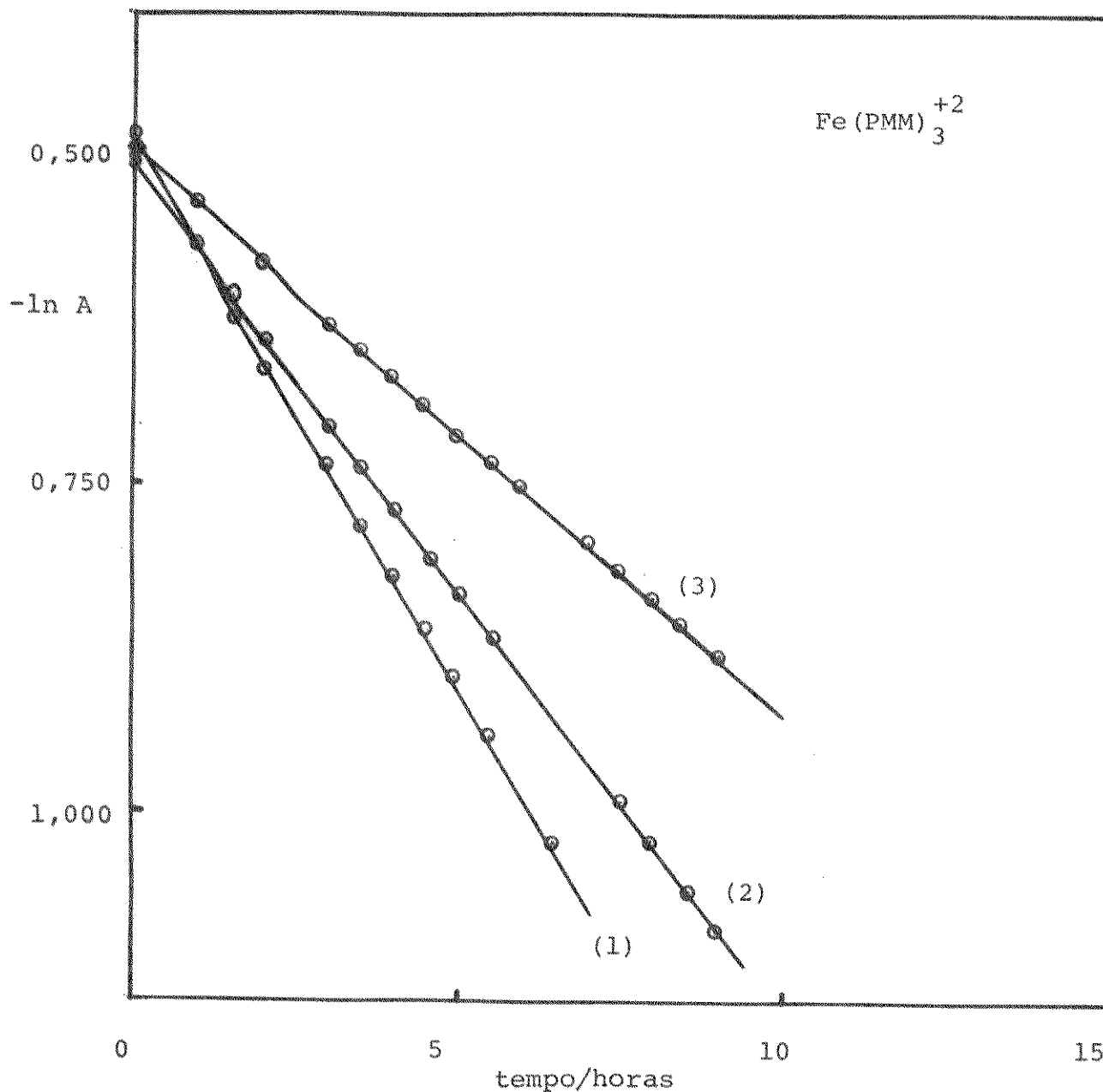
VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO

Gráfico 15

T = 35,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$\lambda = 558 \text{ nm}$



As retas referem-se às concentrações de ácido:

(1) ..... 2,00 mol.dm<sup>-3</sup>

(2) ..... 1,02 mol.dm<sup>-3</sup>

(3) ..... 0,44 mol.dm<sup>-3</sup>

VALORES DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE PARA  
O COMPLEXO TRIS(2-PIRIDINA,  $\alpha$ -METIL,N-METILIMINA)Fe(II)

Tabela 12

T = 30,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol.dm}^{-3}$	$k_{\text{exp}}/10^{-6}\text{s}^{-1}$
1	2,000	10,3
2	1,915	10,1
3	1,827	9,99
4	1,692	9,70
5	1,602	9,65
6	1,510	9,32
7	1,429	9,12
8	1,285	8,75
9	1,203	8,60
10	1,105	8,26
11	1,025	8,02
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	7,53
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	7,19
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	6,70
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	6,24
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	6,04
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	5,82
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	5,32
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	4,93
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	4,69
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	4,41
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	4,04
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	3,70
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	3,30
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	2,92
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	2,43
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	1,90
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	1,60
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	1,25
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	0,845
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	0,600
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	0,468
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	0,440
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,359
35	8,08 x 10 <sup>-4</sup>	0,322
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	0,282

VALORES DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE PARA

O COMPLEXO TRIS(2-PIRIDINA,  $\alpha$ -METIL,N-METILIMINA)Fe(II)

Tabela 13

T = 35,00°C

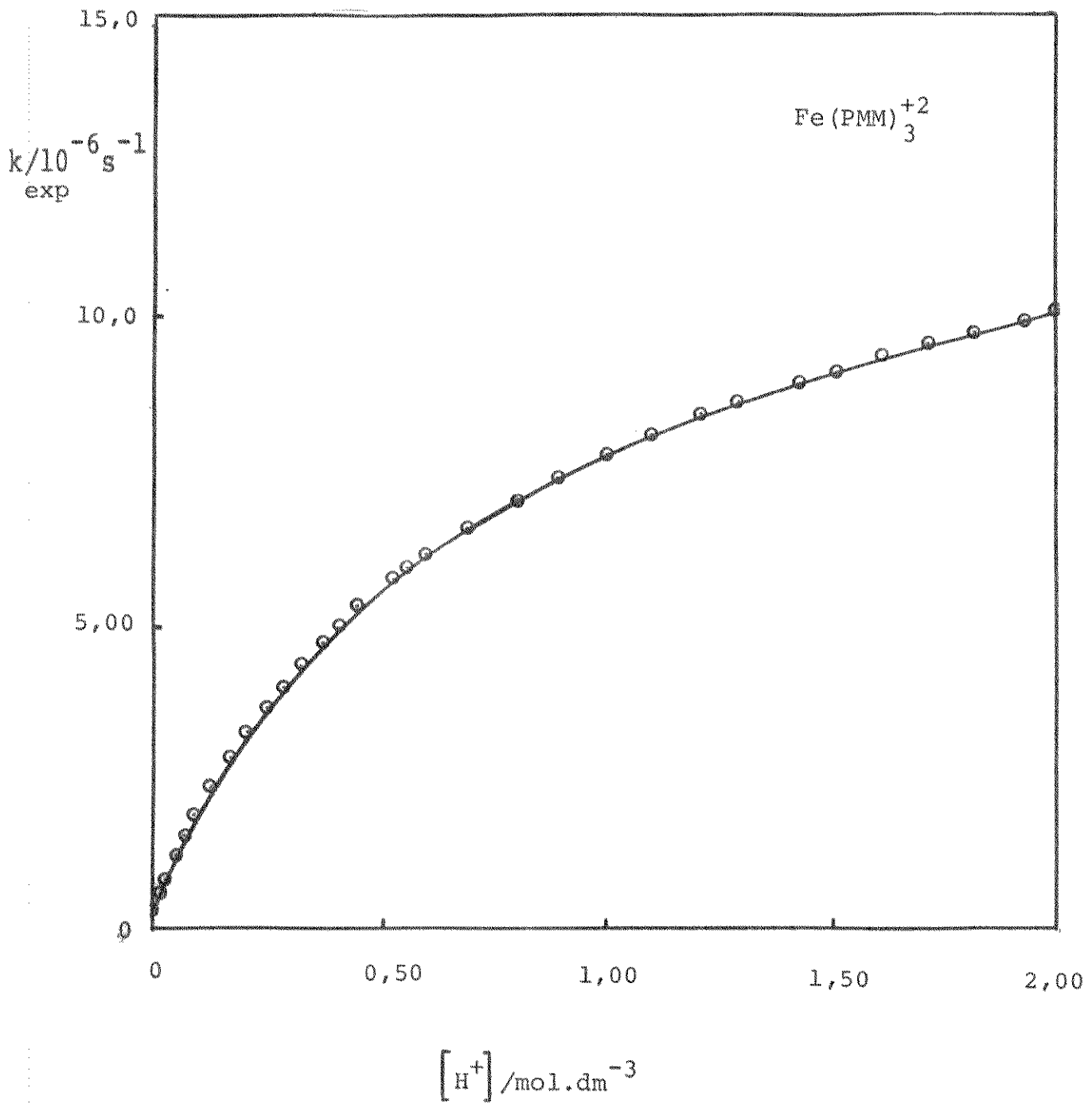
$\mu = 2,00 \text{ mol. dm}^{-3}$

Nº	$[H^+]/\text{mol. dm}^{-3}$	$k_{\text{exp}}/10^{-6} \text{ s}^{-1}$
1	2,000	22,5
2	1,915	22,2
3	1,827	22,0
4	1,692	21,4
5	1,602	21,2
6	1,510	20,7
7	1,429	20,3
8	1,285	19,3
9	1,203	19,1
10	1,105	18,2
11	1,025	17,7
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	16,5
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	15,9
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	14,8
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	13,8
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	13,3
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	12,5
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	11,6
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	10,7
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	10,4
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	9,80
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	9,07
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	8,24
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	7,36
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	6,45
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	5,45
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	4,26
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	3,52
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	2,90
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	2,00
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	1,29
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	1,10
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	1,08
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,871
35	8,04 x 10 <sup>-4</sup>	0,836
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	0,785

Gráfico 16

$T = 30,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

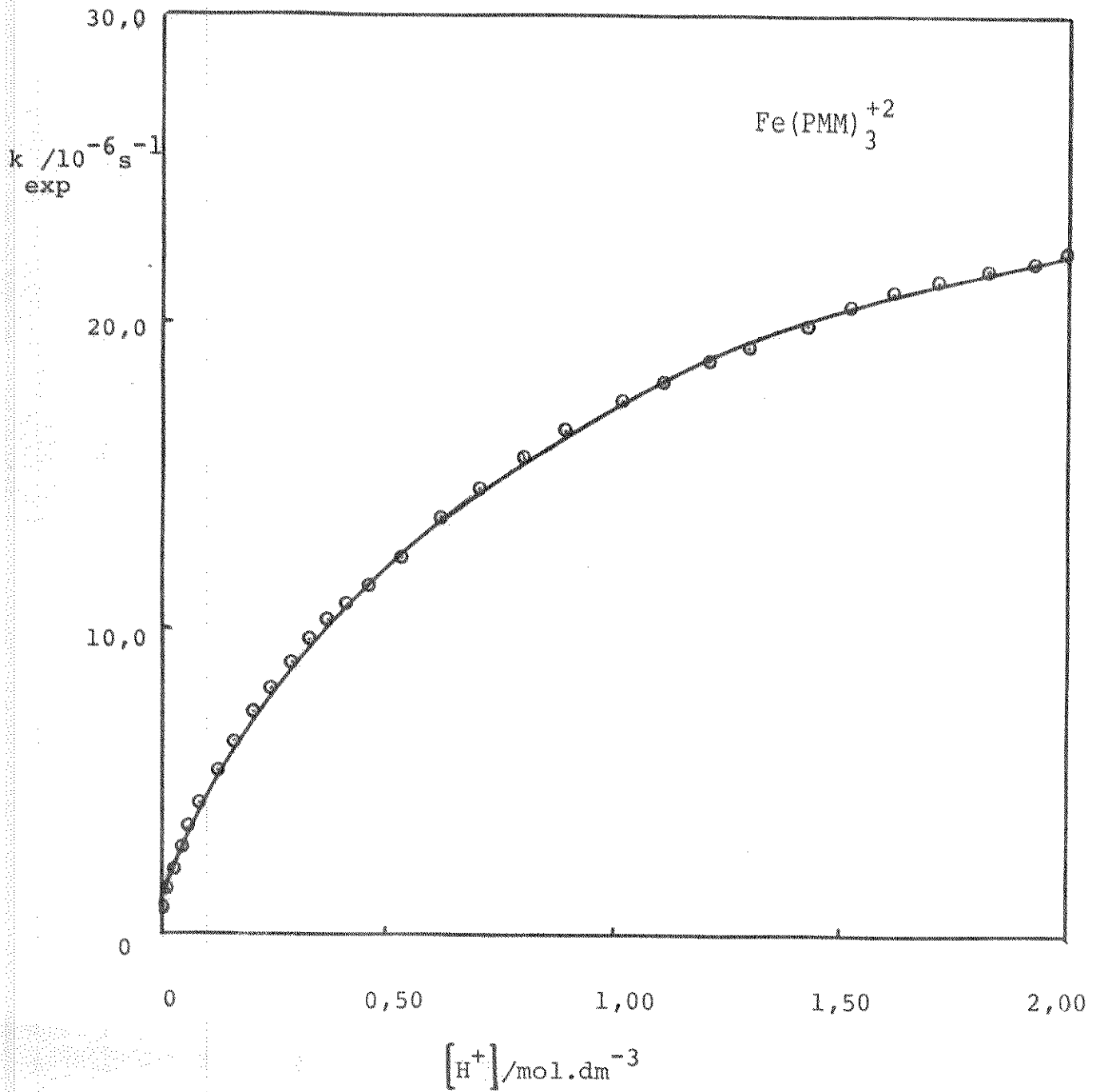


VARIAÇÃO DA CONSTANTE EXPERIMENTAL COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 17

$T = 35,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

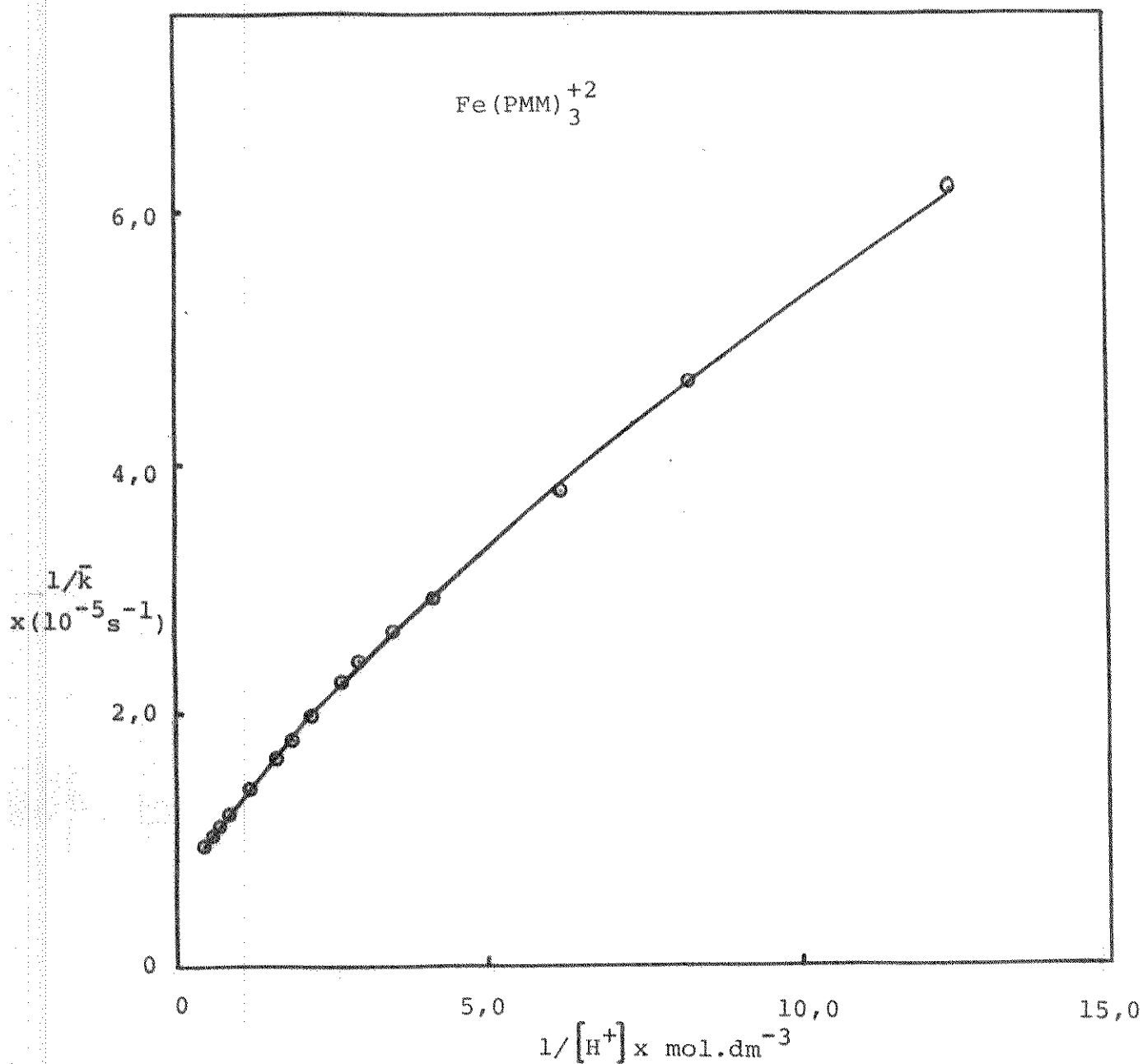




VARIACÃO DO INVERSO DE  $\bar{k}$  COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 18

T = 30,00°C



VARIAÇÃO DO INVERSO DE  $\bar{k}$  COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 19

T = 35,00°C

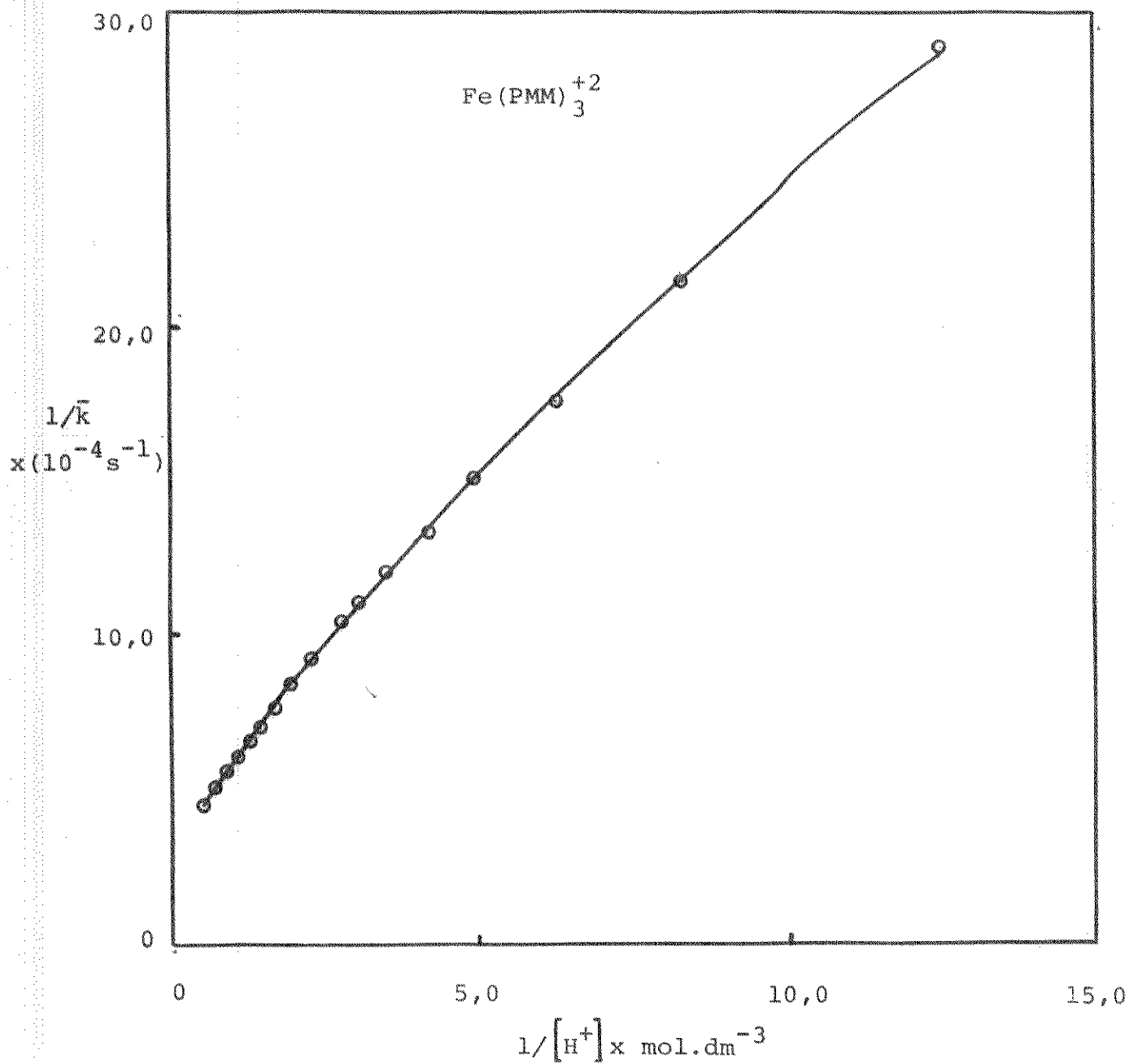


Tabela 14

T = 30,00°C

d(médio) = 1,6%

Nº	$\frac{[\text{H}^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}}$	A/10 <sup>-6</sup> ·s <sup>-1</sup>	B/10 <sup>-6</sup> ·s <sup>-1</sup>	$\frac{k_{\text{calc}}}{10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}}$
1	2,000	10,3	0,447	9,48	10,2
2	1,915	10,1	0,447	9,35	10,1
3	1,827	9,99	0,447	9,21	9,94
4	1,692	9,70	0,447	8,98	9,71
5	1,602	9,65	0,447	8,81	9,54
6	1,510	9,32	0,447	8,63	9,36
7	1,429	9,12	0,446	8,45	9,17
8	1,285	8,75	0,446	8,11	8,80
9	1,203	8,60	0,445	7,89	8,60
10	1,105	8,26	0,445	7,61	8,33
11	1,025	8,02	0,445	7,36	8,07
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	7,53	0,444	6,85	7,57
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	7,19	0,443	6,52	7,24
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	6,70	0,442	5,99	6,70
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	6,24	0,441	5,56	6,28
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	6,04	0,440	5,34	6,06
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	5,82	0,439	5,10	5,83
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	5,32	0,438	4,59	5,31
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	4,93	0,437	4,31	5,03
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	4,69	0,435	4,00	4,72
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	4,41	0,434	3,69	4,40
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	4,04	0,431	3,32	4,04
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	3,70	0,429	2,96	3,67
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	3,30	0,427	2,56	3,27
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	2,92	0,419	2,13	2,84
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	2,43	0,410	1,63	2,32
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	1,90	0,383	1,15	1,82
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	1,60	0,375	0,880	1,54
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	1,25	0,346	0,599	1,23
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	0,845	0,281	0,306	0,869
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	0,600	0,181	0,125	0,590
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	0,468	0,150	0,093	0,525
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	0,440	0,110	0,058	0,450
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,359	0,060	0,028	0,370
35	8,04 x 10 <sup>-4</sup>	0,322	0,027	0,012	0,321
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	0,282	0,0007	0,0003	0,283

CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS :  $\text{Fe}(\text{PMM})_3^{+2}$

Tabela 15 T = 35,00°C

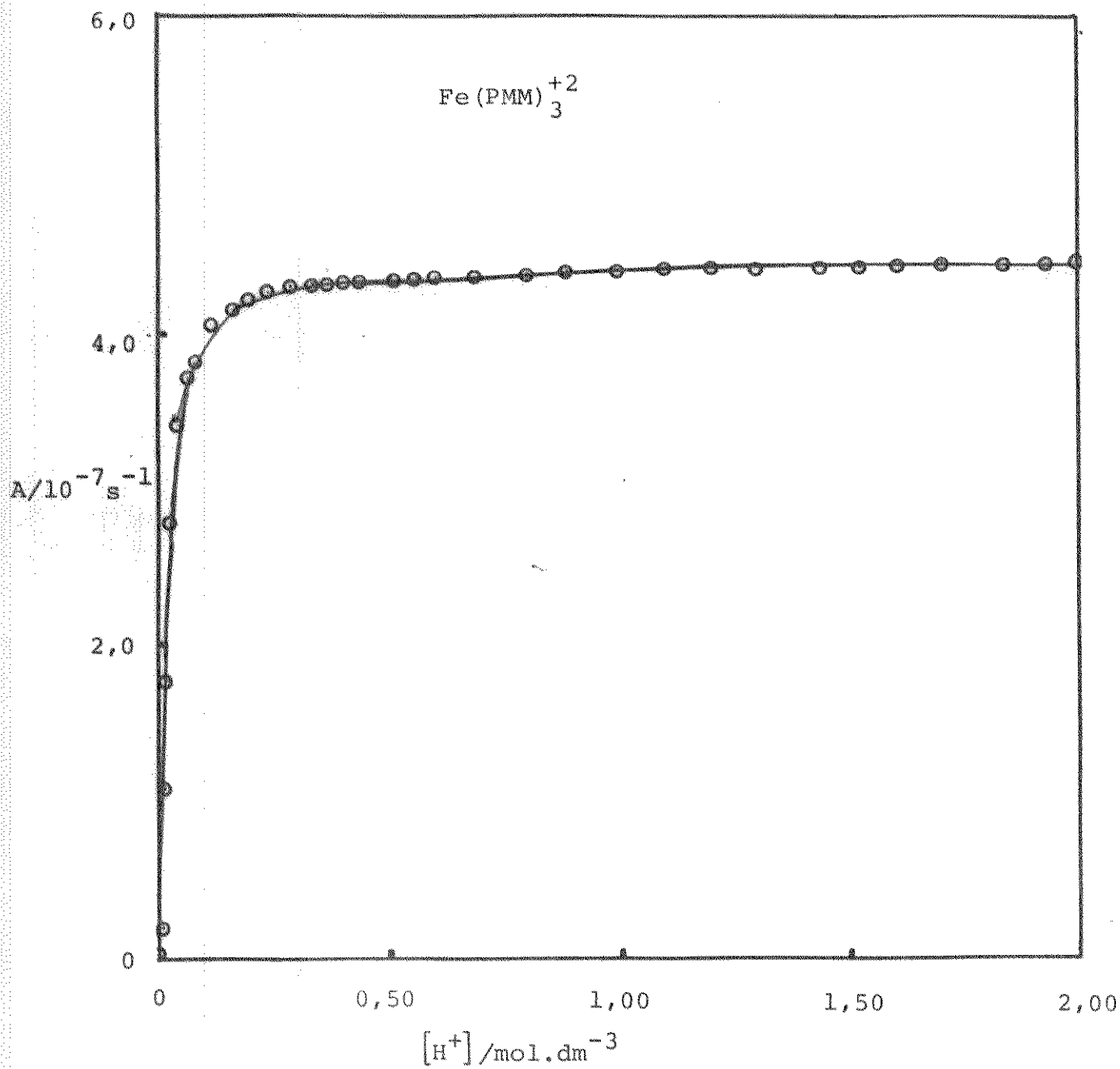
d(médio) = 1,7%

Nº	$\frac{[\text{H}^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{k_{\text{exp}}}{10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}}$	A/10 <sup>-6</sup> ·s <sup>-1</sup>	B/10 <sup>-6</sup> ·s <sup>-1</sup>	$\frac{k_{\text{calc}}}{10^{-6} \cdot \text{s}^{-1}}$
1	2,000	22,5	1,70	20,2	22,7
2	1,915	22,2	1,70	19,9	22,4
3	1,827	22,0	1,70	19,5	22,0
4	1,692	21,4	1,69	19,0	21,5
5	1,602	21,2	1,69	18,6	21,1
6	1,510	20,7	1,69	18,2	20,7
7	1,429	20,3	1,69	17,8	20,3
8	1,285	19,3	1,69	17,1	19,6
9	1,203	19,1	1,68	16,6	19,1
10	1,105	18,2	1,68	15,9	18,4
11	1,025	17,7	1,67	15,4	17,8
12	8,821 x 10 <sup>-1</sup>	16,5	1,66	14,2	16,6
13	8,016 x 10 <sup>-1</sup>	15,9	1,65	13,5	15,9
14	6,849 x 10 <sup>-1</sup>	14,8	1,63	12,4	14,8
15	6,020 x 10 <sup>-1</sup>	13,8	1,62	11,4	13,8
16	5,634 x 10 <sup>-1</sup>	13,3	1,61	10,9	13,3
17	5,226 x 10 <sup>-1</sup>	12,5	1,60	10,4	12,8
18	4,435 x 10 <sup>-1</sup>	11,6	1,57	9,31	11,6
19	4,045 x 10 <sup>-1</sup>	10,7	1,56	8,80	11,1
20	3,625 x 10 <sup>-1</sup>	10,4	1,54	8,14	10,4
21	3,236 x 10 <sup>-1</sup>	9,80	1,52	7,49	9,80
22	2,816 x 10 <sup>-1</sup>	9,07	1,49	6,73	9,01
23	2,418 x 10 <sup>-1</sup>	8,24	1,46	5,97	8,22
24	2,016 x 10 <sup>-1</sup>	7,36	1,41	5,14	7,34
25	1,610 x 10 <sup>-1</sup>	6,45	1,35	4,26	6,40
26	1,203 x 10 <sup>-1</sup>	5,45	1,26	3,30	5,35
27	8,02 x 10 <sup>-2</sup>	4,26	1,09	2,29	4,17
28	6,03 x 10 <sup>-2</sup>	3,52	0,967	1,76	3,51
29	4,01 x 10 <sup>-2</sup>	2,90	0,969	1,18	2,93
30	2,00 x 10 <sup>-2</sup>	2,00	0,510	0,605	1,90
31	8,08 x 10 <sup>-3</sup>	1,29	0,249	0,250	1,28
32	6,02 x 10 <sup>-3</sup>	1,10	0,193	0,185	1,16
33	4,01 x 10 <sup>-3</sup>	1,08	0,133	0,123	1,05
34	2,00 x 10 <sup>-3</sup>	0,871	0,069	0,061	0,915
35	8,04 x 10 <sup>-4</sup>	0,836	0,028	0,024	0,837
36	2 x 10 <sup>-5</sup>	0,785	0,0007	0,0006	0,786

VARIAÇÃO DO "TERMO A" COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 20

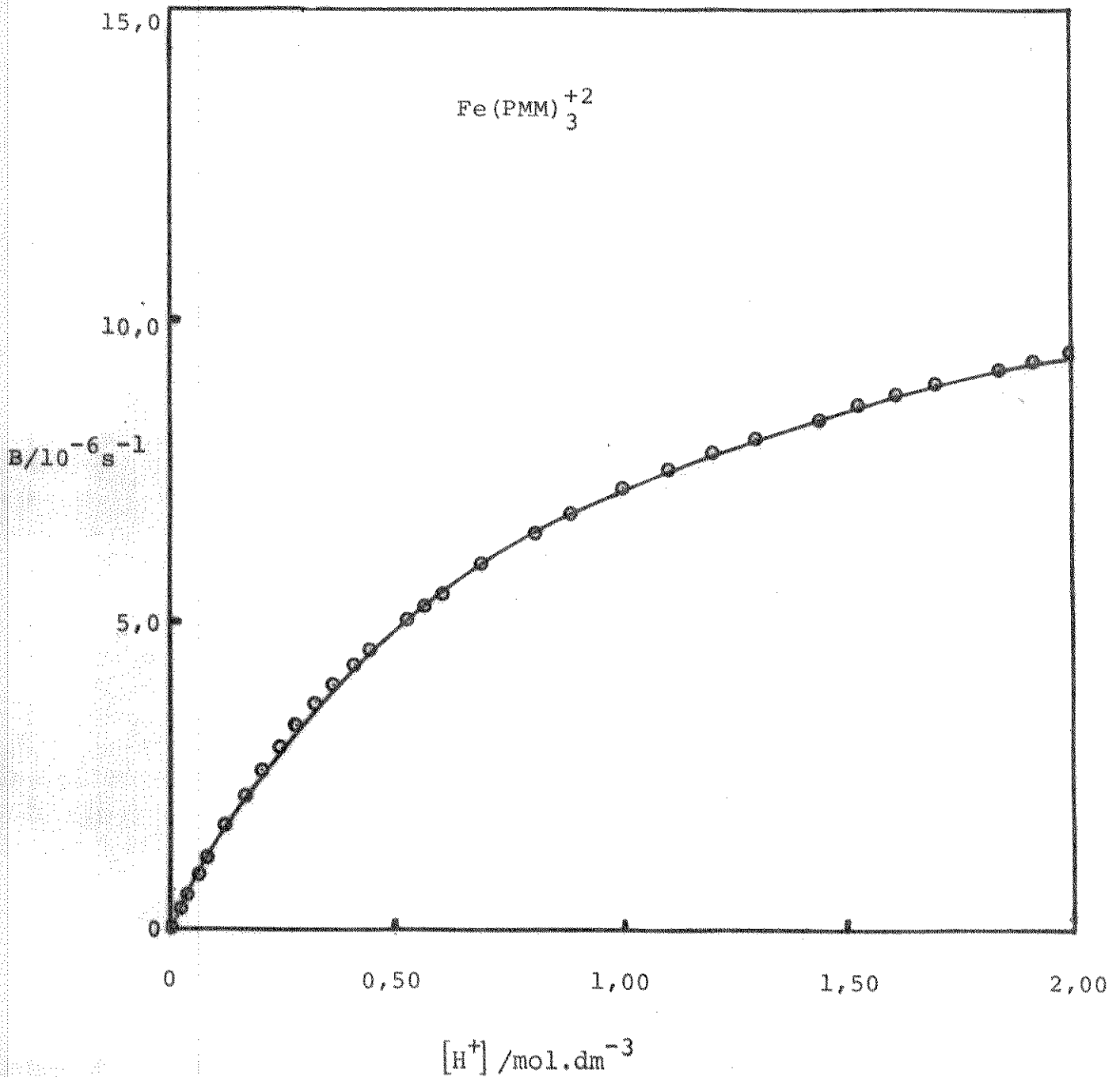
T = 30,00°C



VARIAÇÃO DO "TERMO B" COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 21

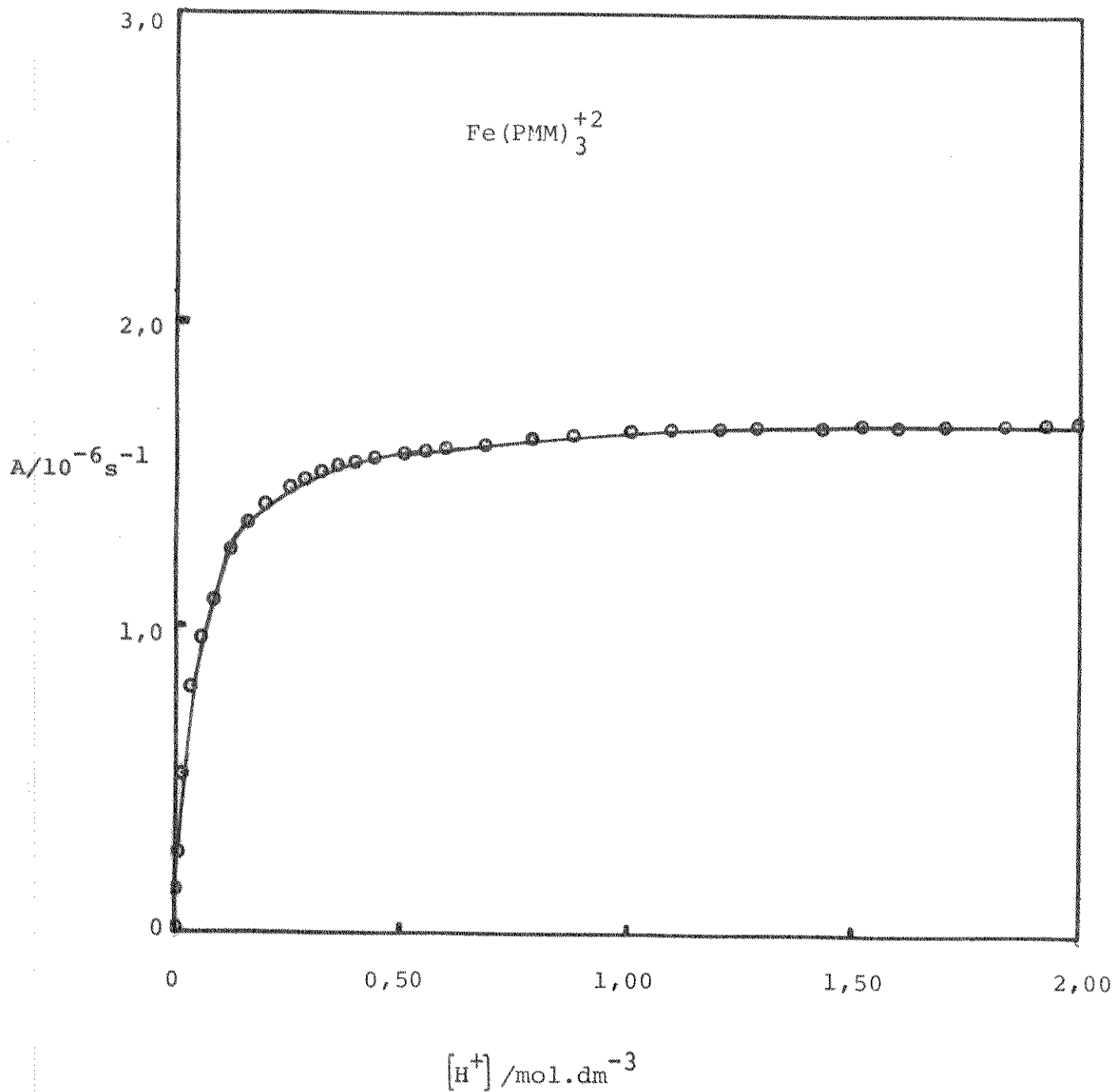
T = 30,00°C



VARIAÇÃO DO "TERMO A" COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 22

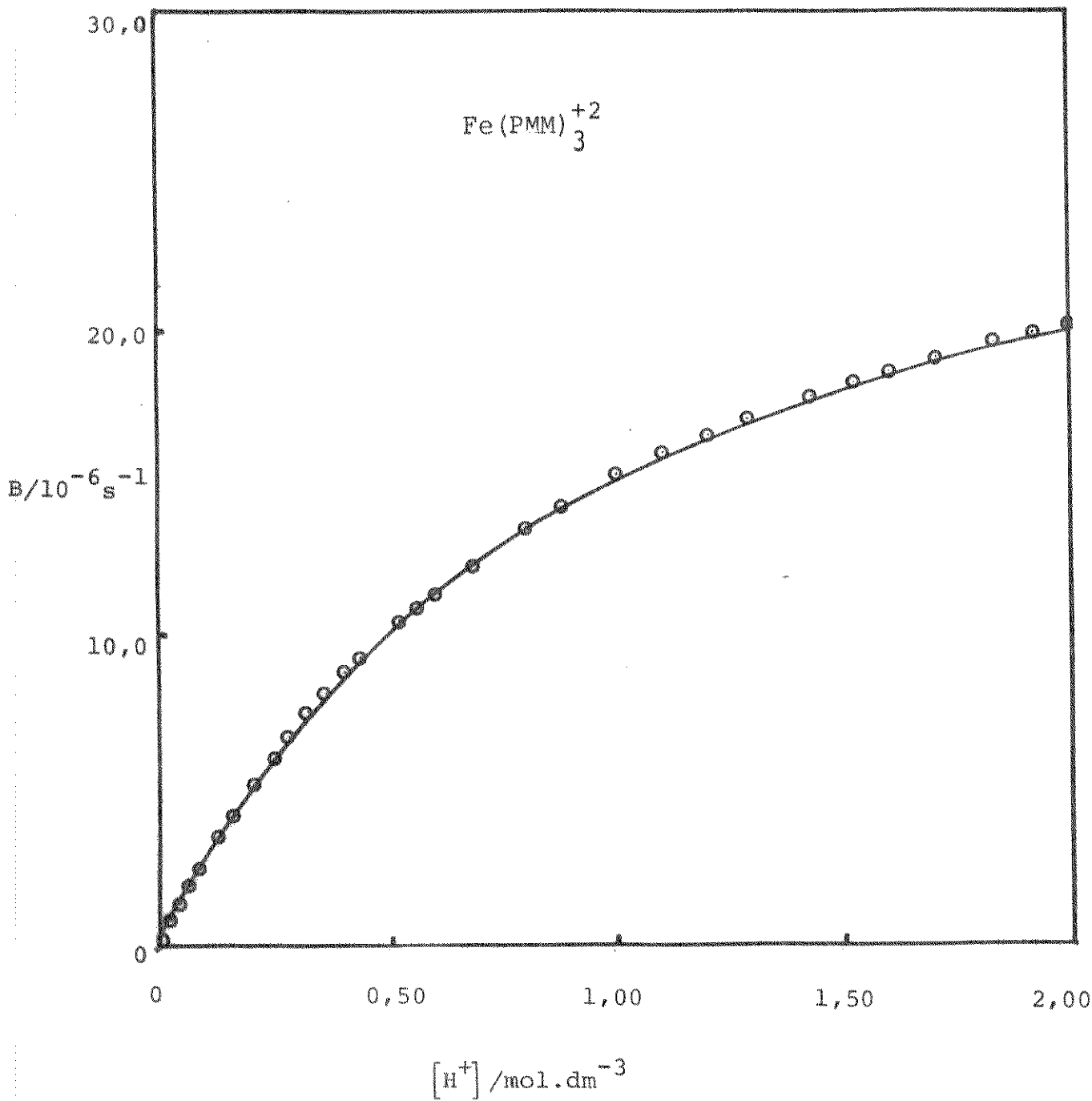
T = 35,00°C



VARIAÇÃO DO "TERMO B" COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 23

T = 35,00°C





A P Ê N D I C E   I I

R E S U L T A D O S   E X P E R I M E N T A I S

C O M P L E X O :  $\text{Fe(PMP)}_3^{+2}$

T E M P E R A T U R A S : 40,00 e 45,00°C

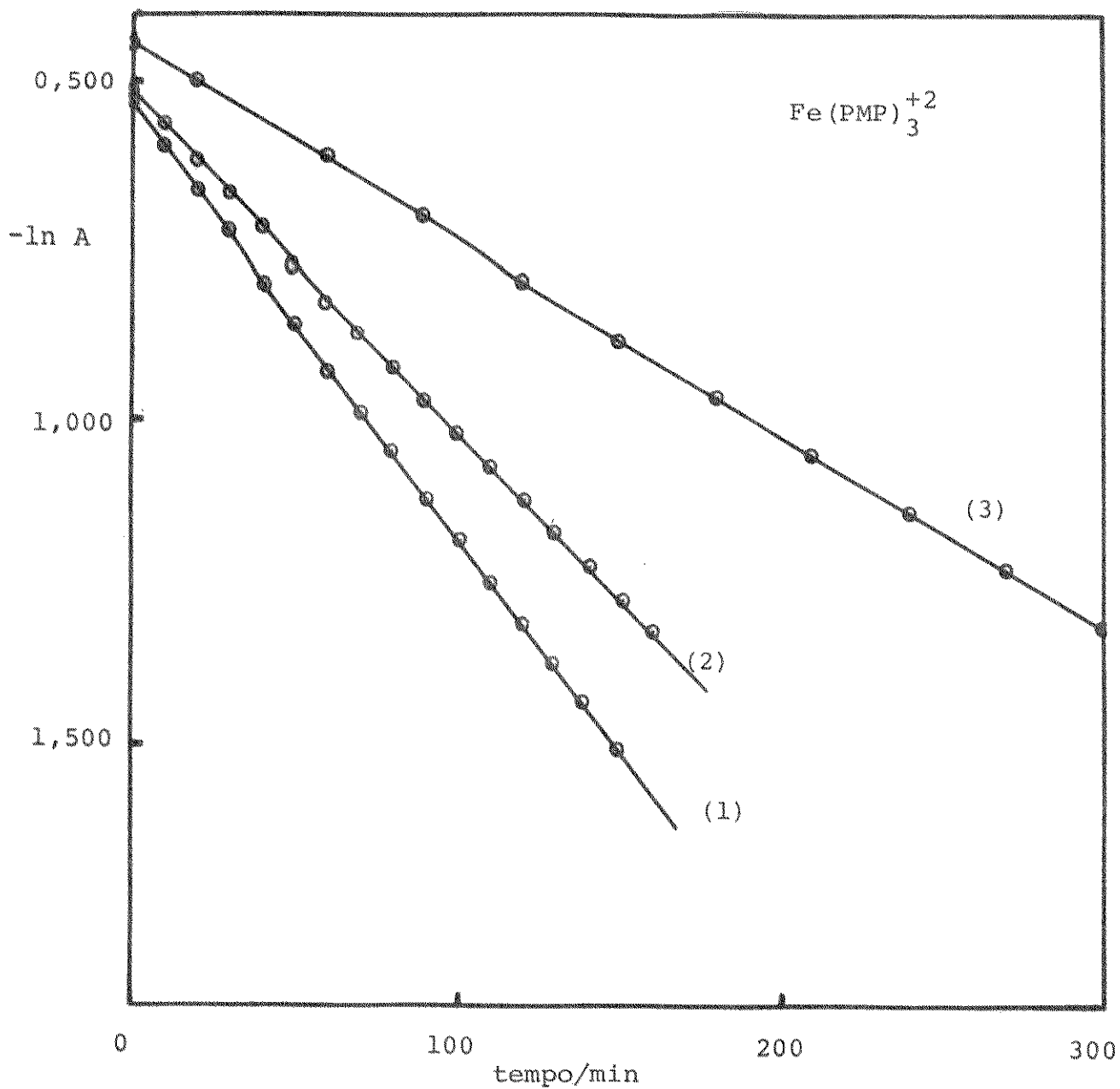
VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO

Gráfico 24

$T = 40,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

$\lambda = 566 \text{ nm}$



As retas referem-se às concentrações de ácido :

(1) .....  $2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

(2) .....  $1,13 \text{ mol.dm}^{-3}$

(3) .....  $0,36 \text{ mol.dm}^{-3}$

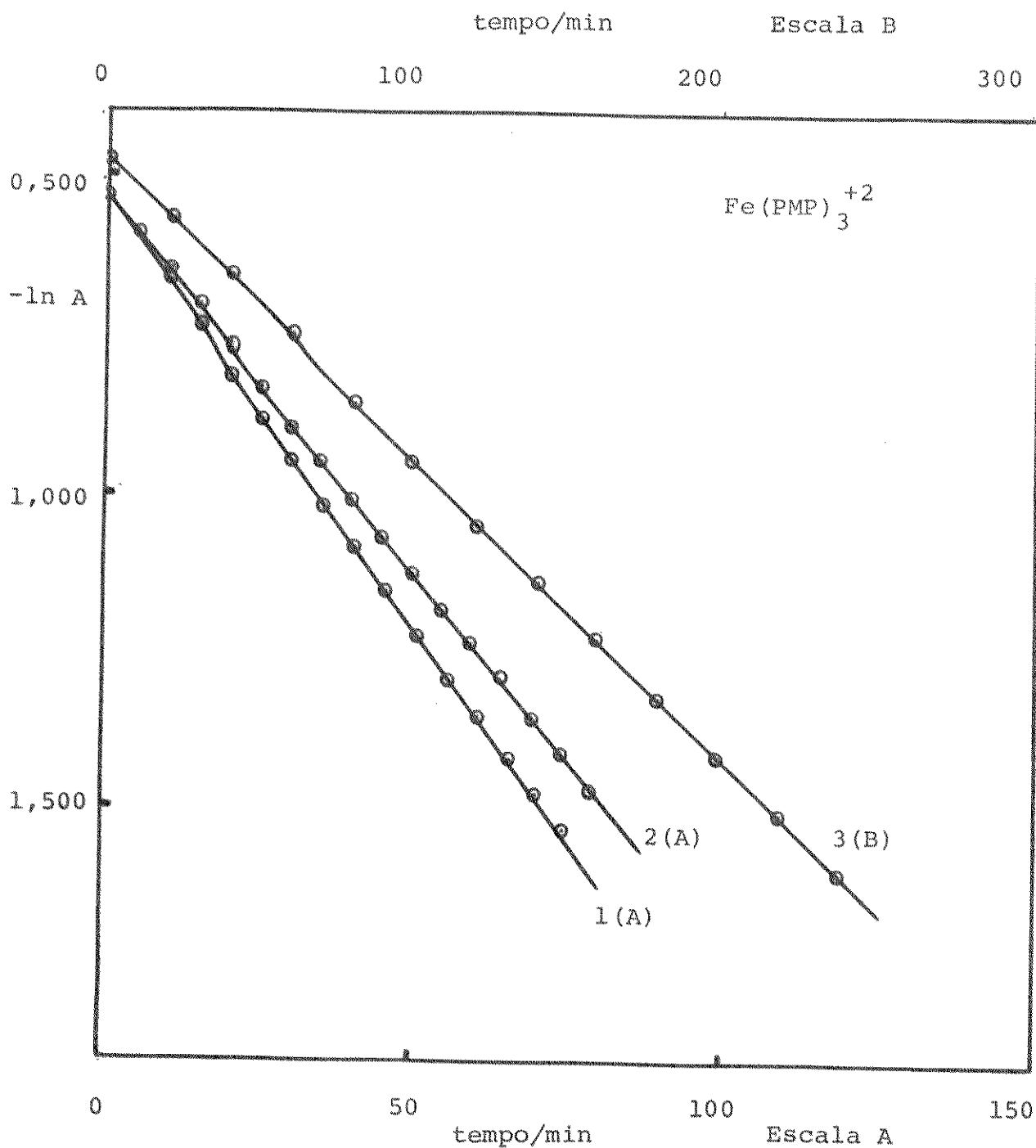
VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO NATURAL DA ABSORBÂNCIA COM O TEMPO

Gráfico 25

$T = 45,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$\lambda = 566 \text{ nm}$



As retas referem-se às concentrações de ácido :

(1) .....  $2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(2) .....  $1,29 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(3) .....  $0,20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

VALORES DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE PARA  
O COMPLEXO TRIS(2-PIRIDINA,  $\alpha$ -METIL,N-PROPILIMINA)Fe(II)

Tabela 16

T = 40,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol.dm}^{-3}$

Nº	$[H^+] / \text{mol.dm}^{-3}$	k / $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ exp
1	2,000	10,8
2	1,737	10,3
3	1,495	9,77
4	1,287	9,10
5	1,126	8,43
6	$8,890 \times 10^{-1}$	7,63
7	$7,648 \times 10^{-1}$	7,08
8	$6,050 \times 10^{-1}$	6,26
9	$5,234 \times 10^{-1}$	5,86
10	$4,430 \times 10^{-1}$	5,29
11	$4,023 \times 10^{-1}$	5,08
12	$3,625 \times 10^{-1}$	4,84
13	$3,217 \times 10^{-1}$	4,58
14	$2,417 \times 10^{-1}$	3,95
15	$2,015 \times 10^{-1}$	3,67
16	$1,610 \times 10^{-1}$	3,36
17	$1,202 \times 10^{-1}$	3,03
18	$8,01 \times 10^{-2}$	2,64
19	$4,00 \times 10^{-2}$	2,25
20	$8,09 \times 10^{-3}$	1,90
21	$4,00 \times 10^{-3}$	1,82
22	$8,02 \times 10^{-4}$	1,77
23	$2 \times 10^{-5}$	1,76

VALORES DAS CONSTANTES EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADE PARA

O COMPLEXO TRIS(2-PIRIDINA,  $\alpha$ -METIL,N-PROPILIMINA)Fe(II)

Tabela 17

T = 45,00°C

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

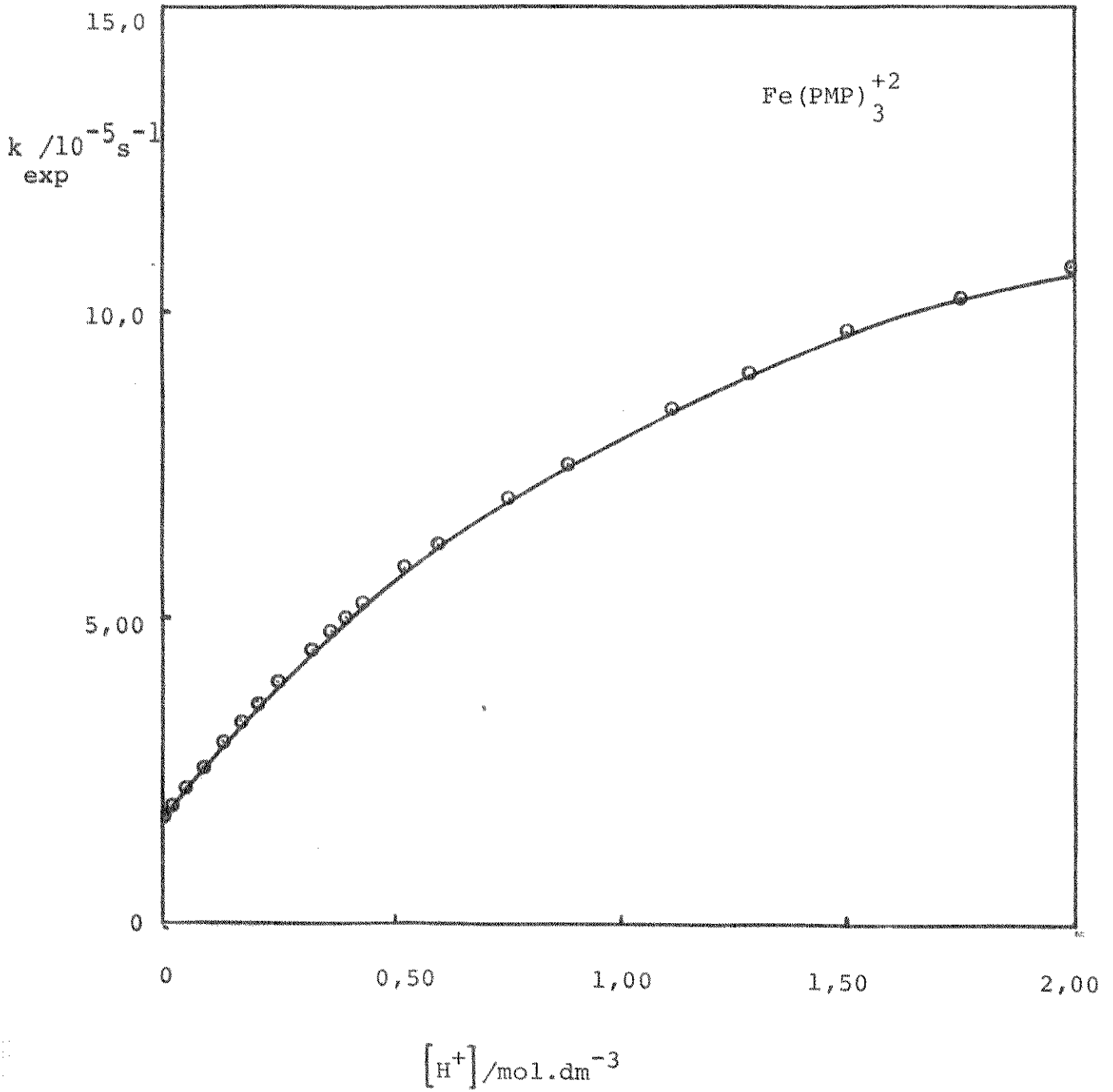
Nº	$[\text{H}^+] / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ exp
1	2,000	22,7
2	1,737	21,8
3	1,495	20,5
4	1,287	19,1
5	1,126	17,7
6	$8,890 \times 10^{-1}$	15,4
7	$7,648 \times 10^{-1}$	14,4
8	$6,050 \times 10^{-1}$	12,9
9	$5,234 \times 10^{-1}$	12,0
10	$4,430 \times 10^{-1}$	11,1
11	$4,023 \times 10^{-1}$	10,4
12	$3,625 \times 10^{-1}$	9,98
13	$3,217 \times 10^{-1}$	9,26
14	$2,417 \times 10^{-1}$	8,33
15	$2,015 \times 10^{-1}$	7,71
16	$1,610 \times 10^{-1}$	7,08
17	$1,202 \times 10^{-1}$	6,36
18	$8,01 \times 10^{-2}$	5,60
19	$4,00 \times 10^{-2}$	4,75
20	$8,09 \times 10^{-3}$	4,06
21	$4,00 \times 10^{-3}$	3,93
22	$8,02 \times 10^{-4}$	3,80
23	$2 \times 10^{-5}$	3,76

VARIAÇÃO DA CONSTANTE EXPERIMENTAL COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 26

$T = 40,00^{\circ}\text{C}$

$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

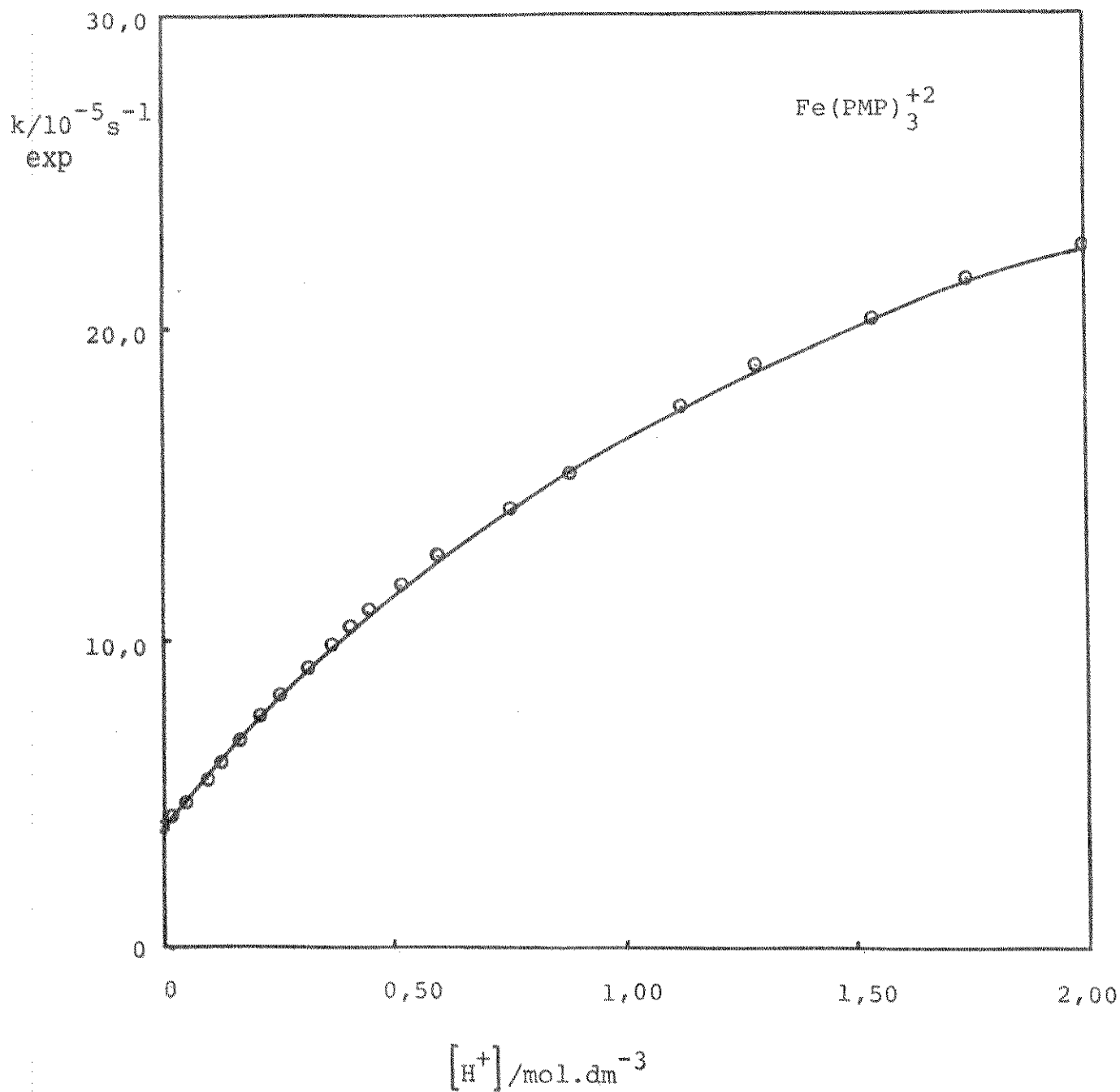


VARIAÇÃO DA CONSTANTE EXPERIMENTAL COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 27

T = 45,00°C

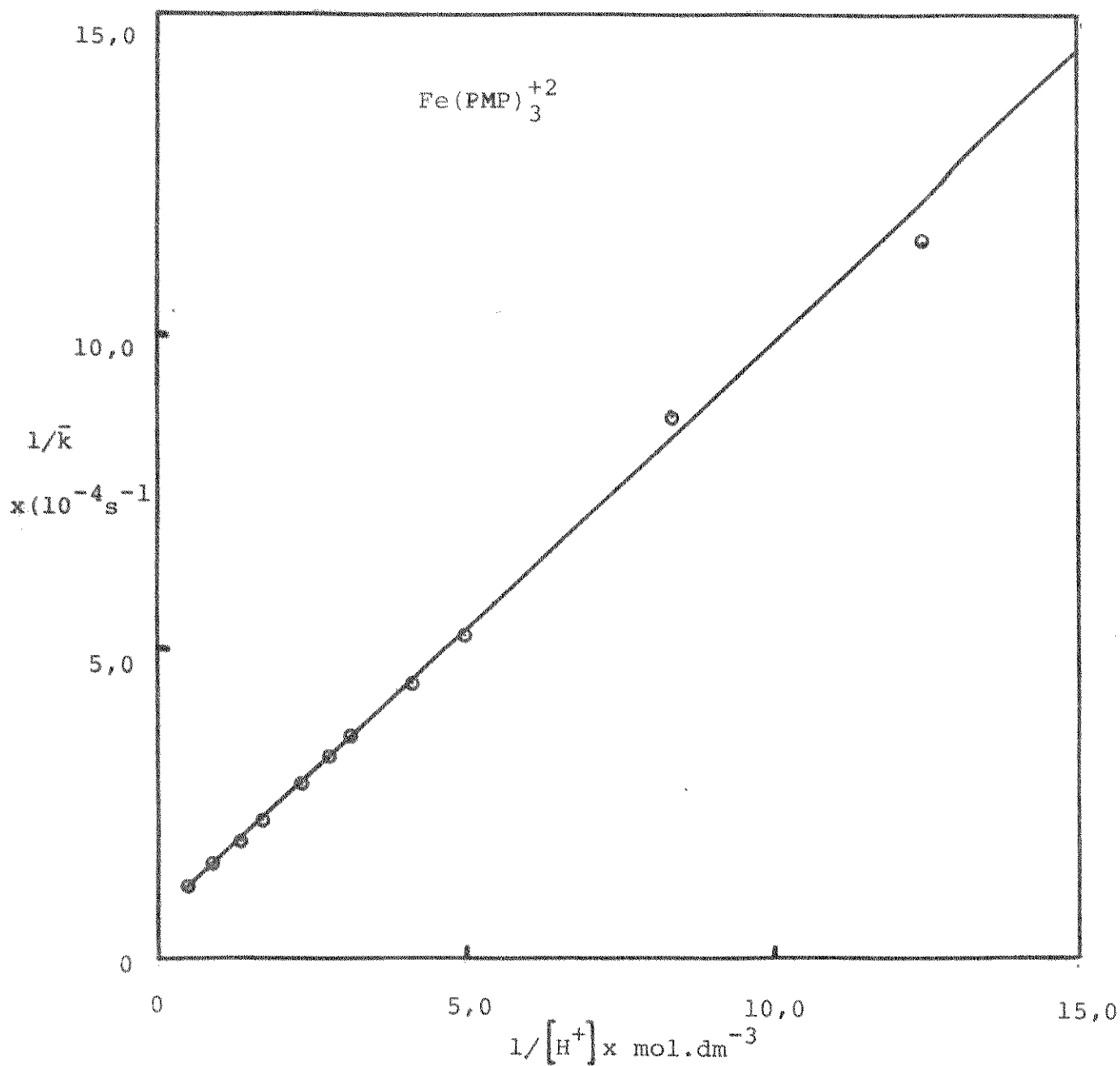
$\mu = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



VARIAÇÃO DO INVERSO DE  $\bar{k}$  COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 28

T = 40,00°C

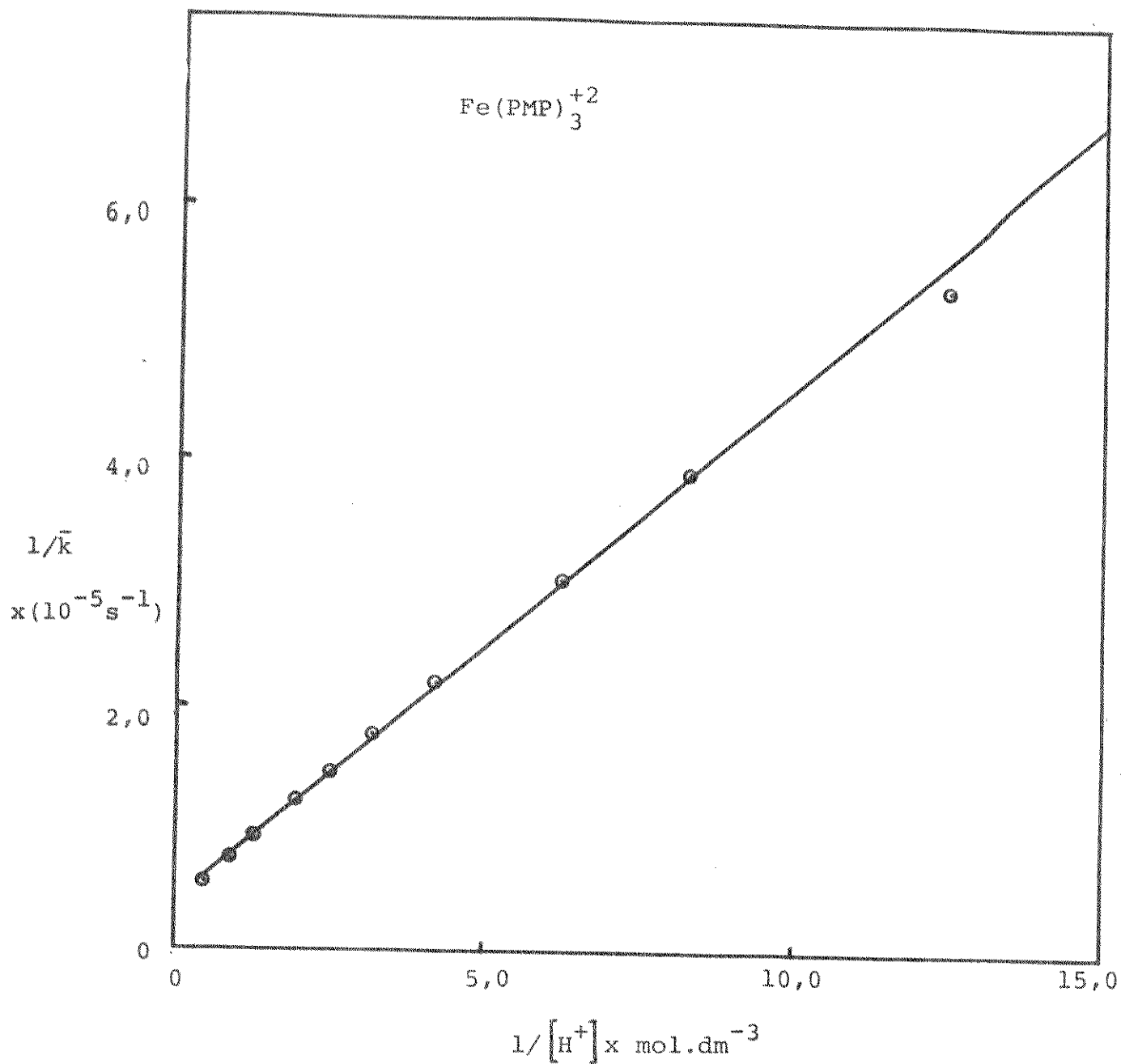




VARIAÇÃO DO INVERSO DE  $\bar{k}$  COM O INVERSO DA CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 29

T = 45,00°C



CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS PARA O COMPLEXO  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

Tabela 18

T = 40,00°C

d (médio) = 1,0%

Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$k_{\text{exp}}/10^{-5}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}}/10^{-5}\text{s}^{-1}$
1	2,000	10,8	10,8
2	1,737	10,3	10,2
3	1,495	9,77	9,63
4	1,287	9,10	9,05
5	1,126	8,43	8,53
6	$8,890 \times 10^{-1}$	7,63	7,64
7	$7,648 \times 10^{-1}$	7,08	7,10
8	$6,050 \times 10^{-1}$	6,26	6,31
9	$5,234 \times 10^{-1}$	5,86	5,86
10	$4,430 \times 10^{-1}$	5,29	5,37
11	$4,023 \times 10^{-1}$	5,08	5,11
12	$3,625 \times 10^{-1}$	4,84	4,84
13	$3,217 \times 10^{-1}$	4,58	4,56
14	$2,417 \times 10^{-1}$	3,95	3,96
15	$2,016 \times 10^{-1}$	3,67	3,64
16	$1,610 \times 10^{-1}$	3,36	3,30
17	$1,202 \times 10^{-1}$	3,03	2,94
18	$8,01 \times 10^{-2}$	2,64	2,58
19	$4,00 \times 10^{-2}$	2,25	2,18
20	$8,09 \times 10^{-3}$	1,90	1,85
21	$4,00 \times 10^{-3}$	1,82	1,80
22	$8,02 \times 10^{-4}$	1,77	1,77
23	$2 \times 10^{-5}$	1,76	1,76

CONSTANTES DE VELOCIDADE CALCULADAS PARA O COMPLEXO  $\text{Fe}(\text{PMP})_3^{+2}$

Tabela 19

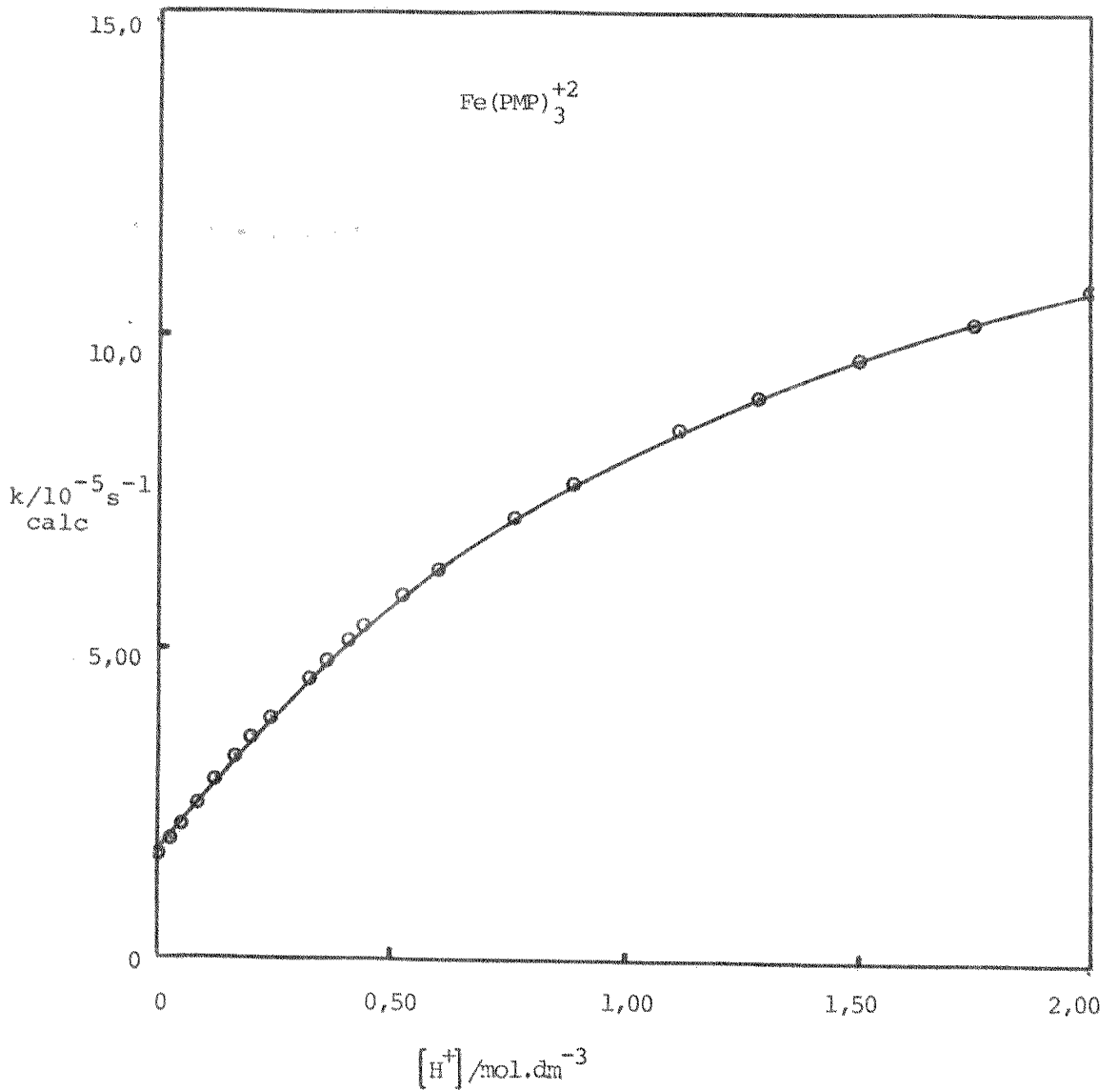
T = 45,00°C

d (médio) = 1,2%

Nº	$[\text{H}^+]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$k_{\text{exp}}/10^{-5} \text{s}^{-1}$	$k_{\text{calc}}/10^{-5} \text{s}^{-1}$
1	2,000	22,7	22,7
2	1,737	21,8	21,5
3	1,495	20,5	20,2
4	1,287	19,1	18,9
5	1,126	17,7	17,7
6	$8,890 \times 10^{-1}$	15,4	15,8
7	$7,648 \times 10^{-1}$	14,4	14,6
8	$6,050 \times 10^{-1}$	12,9	12,9
9	$5,234 \times 10^{-1}$	12,0	12,0
10	$4,430 \times 10^{-1}$	11,1	11,1
11	$4,023 \times 10^{-1}$	10,4	10,4
12	$3,625 \times 10^{-1}$	9,98	9,89
13	$3,217 \times 10^{-1}$	9,26	9,31
14	$2,417 \times 10^{-1}$	8,33	8,09
15	$2,015 \times 10^{-1}$	7,71	7,45
16	$1,610 \times 10^{-1}$	7,08	6,77
17	$1,202 \times 10^{-1}$	6,36	6,06
18	$8,01 \times 10^{-2}$	5,60	5,32
19	$4,00 \times 10^{-2}$	4,75	4,56
20	$8,09 \times 10^{-3}$	4,06	3,92
21	$4,00 \times 10^{-3}$	3,93	3,84
22	$8,02 \times 10^{-4}$	3,80	3,79
23	$2 \times 10^{-5}$	3,76	3,76

Gráfico 30

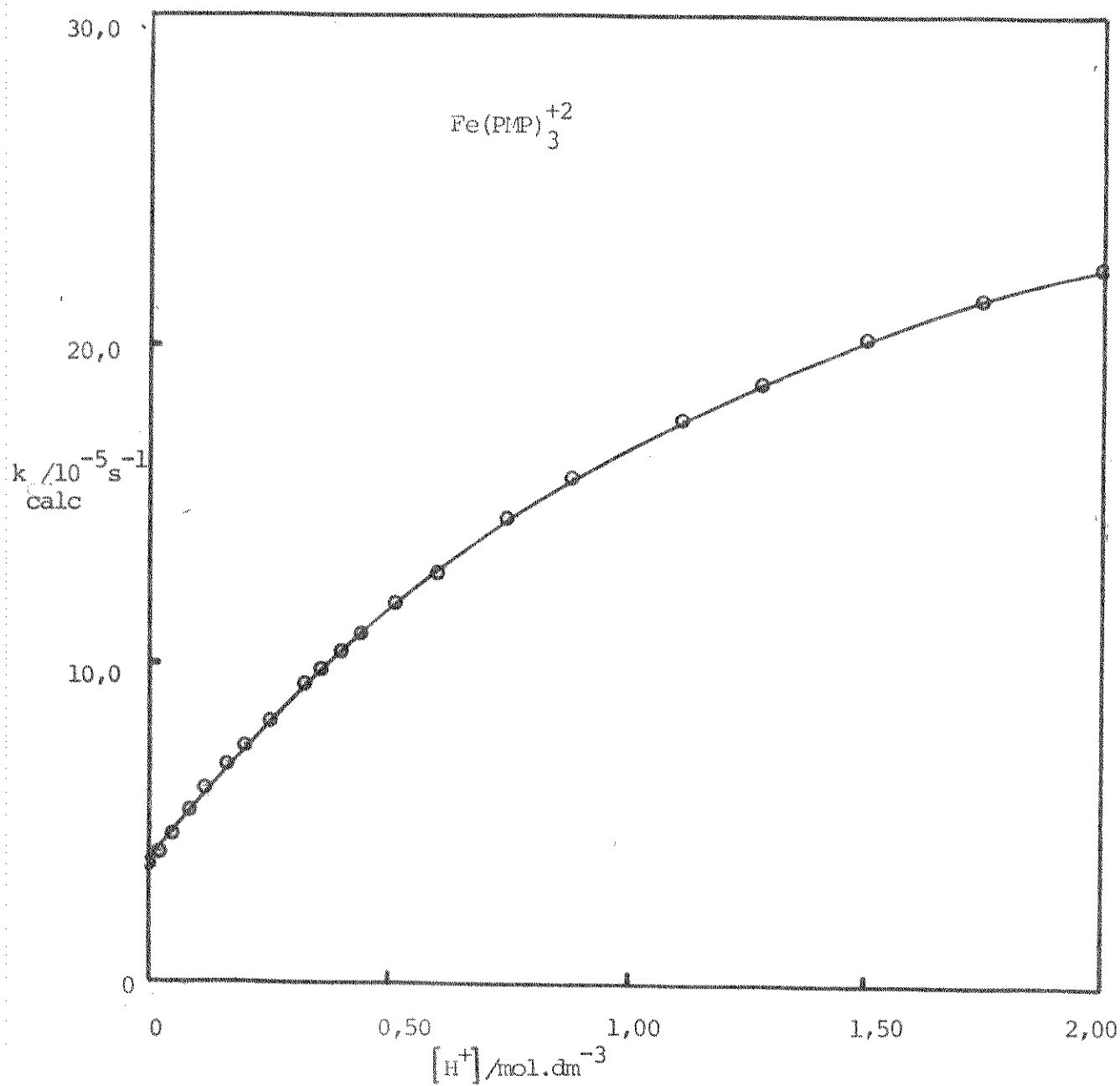
T = 40,00°C



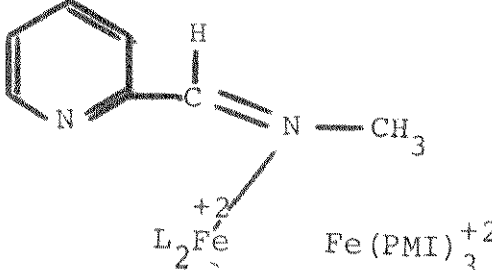
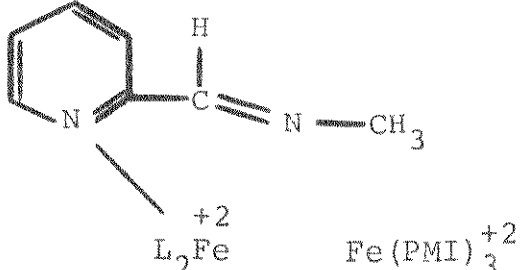
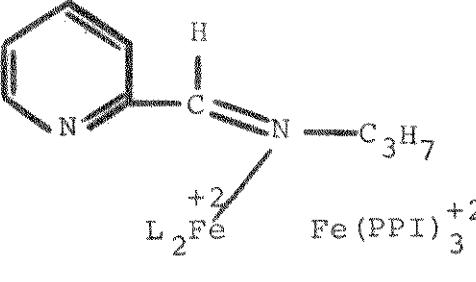
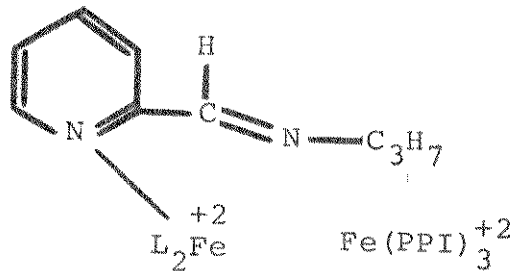
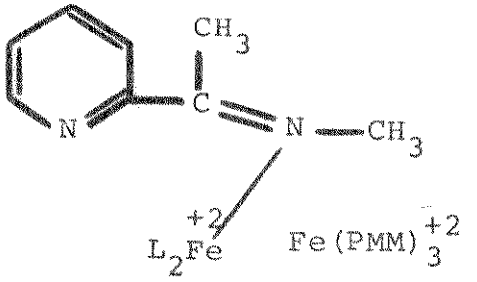
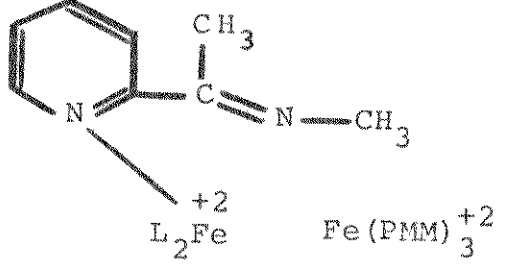
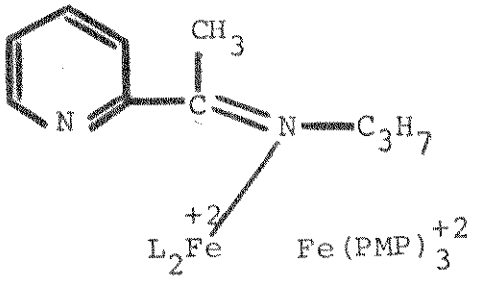
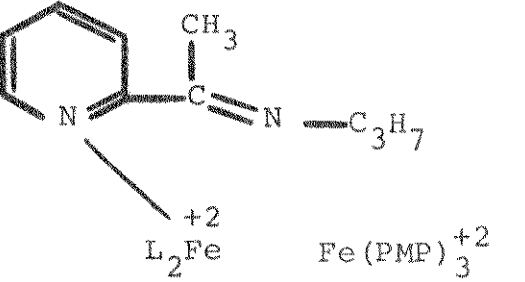
VARIAÇÃO DA CONSTATANTE CALCULADA COM A CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA

Gráfico 31

T = 45,00°C



APÊNDICE III - INTERMEDIÁRIOS SEMI-LIGADOS

 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PMI)_3^{+2}</math> </p>	 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PMI)_3^{+2}</math> </p>
 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PPI)_3^{+2}</math> </p>	 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PPI)_3^{+2}</math> </p>
 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PMM)_3^{+2}</math> </p>	 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PMM)_3^{+2}</math> </p>
 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PMP)_3^{+2}</math> </p>	 <p style="text-align: center;"> <math>L_2Fe^{+2}</math>      <math>Fe(PMP)_3^{+2}</math> </p>

APÊNDICE IV : ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

$$\underline{k_X^I, k_X^{II}, k_C^I, k_C^{II}}$$

1) Uma primeira aproximação a  $[H^+] > 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ , estimou-se os valores de  $k_X^{II}$  e  $k_C^{II}$  e do termo B.

2) A partir dos valores de B, o termo A foi estimado mediante  $A = k - B$  fornecendo valores para  $k_X^I$  e  $k_C^I$ .

3) O processo é repetido até que :

$$\Delta = ((k_{\text{exp}} - k_{\text{calc}})/k_{\text{exp}}) \cdot 100 \quad \text{seja mínimo}$$

4) As imprecisões nos parâmetros  $k_X^{II}$  e  $k_C^{II}$  foram estimadas segundo o método da regressão linear (ref. 64).

5) A estimativa das imprecisões nos parâmetros  $k_X^I$  e  $k_C^I$  foram efetuadas levando-se em consideração a menor contribuição do termo A. Os parâmetros  $k_X^I$  e  $k_C^I$  (finais) foram variados em seus valores, e as constantes de velocidade calculadas. A cada variação, foi calculado o desvio médio das constantes calculadas, e verificou-se que uma variação de até 10% nos valores finais não afeta o desvio médio das constantes calculadas. A partir de variações maiores que 10%, os valores calculados para as constantes são prejudicados, e o desvio médio aumenta; portanto assumimos como 10% a imprecisão na determinação de  $k_X^I$  e  $k_C^I$  finais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Blau, F.; Monatsch. Chem., 10, 367 (1889)
- 2 - ibid.; 10, 375 (1889)
- 3 - ibid.; 19, 647 (1898)
- 4 - Walden, G.H.; Hammett, L.P.; Chapman, R.P.; J. Amer. Chem. Soc., 53, 3909 (1931)
- 5 - Burstall, F.H.; J. Chem. Soc., 172 (1938)
- 6 - Burstall, F.H.; Dwyer, F.P.; Gyarfas, E.C.; J. Chem. Soc., 953 (1950)
- 7 - Sone, K.; Bull. Chem. Soc. Japan; 25, 1 (1952)
- 8 - Dwyer, F.P.; Gill, N.S.; Gyarfas, E.C.; Lions, F.; J. Amer. Chem. Soc.; 75, 3834 (1953)
- 9 - Brandt, W.W.; Dwyer, F.P.; Gyarfas, E.C.; Chem. Rev. 54, 959, (1954)
- 10 - Bahr, G.; Thamlitz, H.; Z. Anorg. Allgem. Chem.; 282, 3 (1955)
- 11 - Krumholz, P.; Structure and bonding; 9, 139 (1971)
- 12 - Busch, D.H.; Bailar, J.C.; J. Amer. Chem. Soc.; 78, 1137 (1956)
- 13 - Lindoy, L.F.; Livingstone, S.E.; Coord. Chem. Rev., 2, 173 (1967)
- 14 - König, E.; Coord. Chem. Rev.; 3, 409 (1968)
- 15 - Mason, S.F.; Inorg. Chim. Acta Rev.; 2, 89 (1968)
- 16 - Basolo, F.; "The Chemistry of the coordination Compounds", J.C. Bailar e D.H. Busch - Ed. - Reinhold Publishing - N.Y. (1956) pag - 284
- 17 - Murmann, R.K.; Healy, E.A.; J. Amer. Chem. Soc., 83, 2092 (1961)
- 18 - Wilson, L.J.; Bertini, I.; Proc. Int. Conf. Coord. Chem. 11<sup>th</sup>; 361 (1970)
- 19 - Krumholz, P.; Inorg. Chem.; 4, 609 (1965)



- 20 - Irving, H.; Cabell, M.J.; Mellor, D.H.; J. Chem. Soc.; 3417 (1953)
- 21 - James, B.R.; Parris, M.; Willians, R.J.P., J. Chem. Soc.; 4630 (1961)
- 22 - Goodwin, H.A.; Silva, R.N.; Australian J. Chem.; 21, 83 (1968)
- 23 - Dosser, R.J.; Eilbeck, W.J.; Underhill, A.E.; Edwards, P.R.; Johnson, C.E.; J. Chem. Soc., 810 (1969)
- 24 - Goodgame, D.M.L.; Machado, A.A.S.C.; Inorg. Chem.; 8, 2031 (1969)
- 25 - Goodgame, D.M.L.; Chem. Comm.; 1420 (1969)
- 26 - Silva, R.N.; Goodwin, H.A.; Australian J. Chem. 20, 479 (1967)
- 27 - Basolo, F.; Dwyer, F.P.; J. Amer. Chem. Soc.; 76, 1454 (1954)
- 28 - Baker, W.A.; Bobonich, H.M.; Inorg. Chem.; 3, 1184 (1965)
- 29 - Irving, H.; Willians, R.J.P.; Nature, 162, 746 (1948)
- 30 - Hollanda, M.I.D.; Tese de doutoramento, USP, (1978)
- 31 - Irving, H.; Mellor, D.H.; J. Chem. Soc.; 5222 (1962)
- 32 - Lee, T.S.; Kolthoff, I.M.; Leussing, D.L.; J. Amer. Chem Soc.; 70, 2348 (1948); 3596 (1948)
- 33 - Krumholz, P.; Nature, 163, 724 (1949)
- 34 - Krumholz, P.; Anais Acad. Bras. Cienc.; 22, 163 (1950)
- 35 - Baxendale, J.H.; George, P.; Nature, 162, 777 (1948)
- 36 - Baxendale, J.H.; George, P.; Trans. Faraday Soc.; 46, 736, (1950)
- 37 - Irving, H.; Willians, R.J.P.; J. Chem. Soc.; 3192 (1953)
- 38 - Basolo, F.; Hayes, J.C.; Neumann, H.M.; J. Amer. Chem. Soc.; 76, 3807 (1954)
- 39 - Krumholz, P.; J. Phys. Chem.; 60, 87 (1956)
- 40 - Basolo, F.; Pearson, R.G.; "Mechanisms of Inorganic Reactions", John Wiley and sons Inc.- N.Y. (1967) - pág. 219

- 41 - Pearson, R.G.; Moore, J.W.; Inorg. Chem.; 5, 1523 (1966)
- 42 - ibid.; 5, 1528 (1966)
- 43 - Krishnamurty, K.V.; Harris, G.M.; J. Phys. Chem.; 64, 346 (1960)
- 44 - Wilkins, R.G.; Accounts Chem. Rev.; 3, 408 (1970)
- 45 - Ahmed, A.K.S.; Wilkins, R.G.; J. Chem. Soc.; 2895 (1960)
- 46 - Vichi, E.J.S.; Tese de Doutorado, USP (1972)
- 47 - Krumholz, P.; Vichi, E.J.S.; J. Chem. Soc. Dalton; 1543 (1975)
- 48 - Tubino, M.; Tese de Mestrado, UNICAMP (1975)
- 49 - Vichi, E.J.S.; Tubino, M.; Inorg. Chim. Acta; 28, 29 (1978)
- 50 - Basolo, F.; Dickens, J.E.; Neumann, H.M.; J. Amer. Chem. Soc.; 79, 1286 (1957)
- 51 - Chagas, A.P.; Tubino, M.; Vichi, E.J.S.; Inorg. Chim. Acta; 28, L37, (1978)
- 52 - Vichi, E.J.S.; Tubino, M.; resultados não publicados.
- 53 - Raman, S.; J. Inorg. Nucl. Chem.; 38, 731, (1976)
- 54 - Burchett, S.; Meloan, C.E.; J. Inorg. Nucl. Chem.; 34, 1207 (1972)
- 55 - Holyer, R.H.; Hubbard, C.D.; Kettle, S.F.A.; Wilkins, R.G.; Inorg. Chem.; 4, 929 (1965)
- 56 - Burgess, J.; J. Chem. Soc. (A); 431, 434, 955 (1967)
- 57 - ibid.; 497 (1968)
- 58 - Burgess, J.; J. Chem. Soc. Dalton; 869 (1979)
- 59 - Seiden, L.; Basolo, F.; Neumann, H.M.; J. Amer. Chem. Soc.; 81, 3809 (1959)
- 60 - Krumholz, P.; Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. Coord. Chem.; Viena, 89 (1964)
- 61 - Guenther, W.B.; Quantitative Chemistry; Addison Wesley Publishing Company (1968), pág. 29
- 62 - Ohweiler, O.A.; Quim. Anal. Quant.; L.T.C.Ed. (1974) - pág. 472

63 - Eigen, M.; Wilkins, R.G.; Advan. Chem. Ser.; 49, 55 (1965)

64 - Squires, L.G.; Practical Physics; Ed. McGraw Hill; N.Y.

- pág. 43.

\*\*\*\*\*○○○○○○\*\*\*\*\*