

UNESP — UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

SISTEMAS BINÁRIOS E TERNÁRIOS ENVOLVENDO COBRE (II) E BENZALPI-
RUVATOS. EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Cristo Bladimiro Melios

TESE DE LIVRE-DOCÊNCIA

ARARAQUARA
1987

A Dedicatória é a expressa por G.C. Pimentel e A.L. Mc Clellan em "The Hydrogen Bond", Freeman Inc., San Francisco, 1960:

"To our Fathers

Who lacked college degrees

But not the vision and will to guarantee ours".

e, complementando:

ã Vilma, minha esposa, por tudo que representou e representa.

A G R A D E C I M E N T O S

Expresso a minha gratidão a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização do presente trabalho.

Particularmente desejo agradecer:

Às Professoras Mercedes de Moraes e Marisa Spirandelli Crespi e aos Professores Joaquim Theodoro de Souza Campos, José Zuanon Netto e Manuel Molina Ortega que, por um período suficientemente longo, encarregaram-se espontaneamente da execução de grande parte das minhas tarefas didáticas e administrativas, facilitando enormemente a execução e redação do presente trabalho.

Ao Professor João Olímpio Tognolli, pelo inestimável auxílio prestado na elaboração da maior parte dos programas destinados ao processamento de dados.

À Bacharel Helena Redigolo, pela reprodução dos gráficos e ativa colaboração em parte do trabalho experimental.

Aos Professores Manuel Molina Ortega, Antonio Carlos Massabni, Douglas Wagner Franco e Nilso Barelli pelo apoio e incentivo durante a realização de todas as fases da pesquisa.

Ao Professor Jean Pierre Gastmans pelas proveitosas discussões relativas às propriedades e comportamento dos complexantes em solução.

À Direção do Instituto de Química da UNESP pelas facilidades oferecidas à execução deste trabalho.

Ao Professor Roberto Santos Barbiéri pela reprodução dos desenhos.

A Marilei Antoninha de Luca, Marco Antonio Gonçalves e Ademir dos Santos, dedicados e operosos laboratoristas do Departamento de Química Analítica deste Instituto.

A José Carlos da Silva pela cópia datilográfica do original manuscrito, além da colaboração prestada ao longo de diversas fases de impressão da Tese.

A Ubirajara Steinberg pelo zeloso, solícito e paciente trabalho de reprografia do original datilografado.

Aos atenciosos funcionários da gráfica do "Campus" Universitário de Araraquara - UNESP, pela impressão e encadernação dos exemplares da Tese.

À FAPESP e ao CNPq pelo financiamento concedido, via Bolsas e Auxílios, ao projeto intitulado "Equilíbrios de Complexos Metálicos em Solução", que vem sendo desenvolvido, há vários anos, por um grupo de pesquisas do Departamento de Química Analítica deste Instituto.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS -----	VI
INTRODUÇÃO -----	1
CAPÍTULO I -----	6
1.1. Revisão Bibliográfica sobre Ácidos Benzalpirúvicos e Compostos Relacionados -----	7
1.2. Interação de Benzalpiruvatos com Íons Metálicos em Solução: Es- tágio Atual -----	20
1.3. Objetivos do Presente Trabalho -----	24
CAPÍTULO II - ÁCIDOS BENZALPIRÚVICOS E ÁCIDO PIRÚVICO: CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO -----	27
II.1. Determinação das Constantes de Dissociação de Ácidos Benzalpirú- vicos -----	28
II.2. Determinação da Constante de Dissociação do Ácido Pirúvico ----	38
CAPÍTULO III - CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS METÁLICOS -----	60
III.1. Sistemas Binários: Determinação de Constantes de Estabilidade de Espécies Complexas 1:1 e de suas Absortividades Molares ----	61
III.2. Sistema Perclorato de Cobre(II)-2-Cloro-4-Dimetilaminobenzalpi- ruvato -----	63
III.3. Sistema Nitrato de Cobre(II)-Benzalpiruvato -----	67
III.4. Sistemas Binários do Nitrato de Cobre(II) com 2-Clorobenzalpiru- vato, 4-Clorobenzalpiruvato, 4-Metilbenzalpiruvato, 4-Isopropil benzalpiruvato, 4-Metóxi-benzalpiruvato ou 4-Acetamidobenzalpiru- vato -----	71

	<u>Pág.</u>
III.5. Sistema Cobre(II)-Piruvato -----	93
III.6. Formação Sucessiva de Espécies Complexas em Sistemas Binários e Mononucleares. Considerações Gerais sobre Constantes de Estabilidade Termodinâmicas e Estequiométricas -----	106
III.7. Sistemas Ternários: Determinação de Constantes de Estabilidade de Espécies Complexas 1:1:1 -----	112
III.8. Sistemas Ternários do Nitrato de Cobre(II), 2,2'-Dipiridila e Benzalpiruvato, 2-Clorobenzalpiruvato, 4-Clorobenzalpiruvato, 4-Metilbenzalpiruvato, 4-Isopropilbenzalpiruvato, 4-Acetamidobenzalpiruvato ou 4-Metóxi-benzalpiruvato -----	133
III.9. Sistema Nitrato de Cobre(II)-2,2'-Dipiridila-Piruvato -----	134
CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES -----	167
IV.1. Sistemas Binários -----	168
IV.2. Sistemas Ternários -----	202
IV.3. Algumas Perspectivas de Trabalho Futuro -----	217
CAPÍTULO V - DETALHES EXPERIMENTAIS -----	224
V.1. Reagentes e Soluções -----	225
V.2. Aparelhos -----	230
V.3. Métodos -----	231
RESUMO -----	233
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	237

PRINCIPAIS SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

[]	concentração de equilíbrio, expressa em molaridade
A	absorbância medida
a_i	atividade da espécie <u>i</u>
4-AA-BP	4-acetamidobenzalpiruvato
B	ligante (geralmente <u>dipy</u> , <u>en</u> ou <u>gly</u> ⁻)
b	caminho óptico (cm)
BP	benzalpiruvato
C_B	concentração molar total em ligante <u>B</u>
C_H	concentração total em íons hidrogênio dissociáveis
2Cl-BP	2-clorobenzalpiruvato
2Cl-DMBP	2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato
4Cl-BP	4-clorobenzalpiruvato
C_L	concentração molar total em ligante <u>L</u>
C_M	concentração molar total em centro metálico
DMBP	4-dimetilaminobenzalpiruvato
dipy	2,2'-dipiridila
en	etilenodiamina
gly ⁻	íon glicinato

[H]	concentração hidrogeniônica
H-2Cl-BP	ácido 2-clorobenzalpirúvico
HL	ácido monoprótico
I	força iônica
4-IP-BP	4-Isopropilbenzalpiruvato
$\bar{j}$	número médio de íons hidrogênio unidos a cada molécula (ou íon) de ligante
K_a	constante estequiométrica de dissociação de ácido monoprótico (M)
K_1^H	constante estequiométrica de protonação de ácido monoprótico (M^{-1})
$T_{K_1}(\text{OH})$	constante termodinâmica de estabilidade do monohidróxo complexo de um íon metálico (M^{-1})
K_{n1}	constante estequiométrica sucessiva de estabilidade da espécie MB_nL ($= [\text{MB}_n\text{L}]/[\text{MB}_n][\text{L}]$) (M^{-1})
$K_{n,1}$	constante estequiométrica condicional de estabilidade para $\text{MB}_n\text{-L}$, sendo MB_n o núcleo coordenante
K_n	constante estequiométrica sucessiva de estabilidade da espécie complexa ML_n ou MB_n (M^{-1})
T_{K_n}	constante termodinâmica sucessiva de estabilidade da espécie complexa ML_n ou MB_n (M^{-1})
K_w	produto iônico da água (estequiométrico) (M^2)
M	Centro metálico ou molaridade

4-Me-BP	4-Metilbenzalpiruvato
4-MeO-BP	4-Metóxi-benzalpiruvato
N	número máximo de coordenação
n	número de ligantes do complexo mononuclear ML_n ou MB_n
$\bar{n}$	número médio de ligantes associados ao centro metálico
Na-2Cl-BP	2-clorobenzalpiruvato de sódio
pH [*]	leitura obtida na escala de pH do potenciômetro empregado, <u>mu</u> nido de eletrodos de vidro e de calomelanos ou de Ag/AgCl, <u>sen</u> do o conjunto previamente calibrado - na maioria das vezes - com tampão: ácido acético 0,100M - acetato de sódio 0,100M, com força iônica ajustada a determinado valor, com força e meio iônicos especificados. Valor de $p[\bar{H}]$ do tampão atribuído conforme especificado no texto (Capítulo V).
p[H]	$-\log [H]$
pH	$-\log a_H$
pK _a	$-\log K_a$
Py	piruvato
T	temperatura ($^{\circ}K$)
t	temperatura ($^{\circ}C$) ou tempo (min.)
α_c	fração de $\underline{M}$ em forma do complexo ML_c , sendo $\underline{c}$ um valor particular de $\underline{n}$ ($0 \leq c \leq N$)
β_c	constante estequiométrica acumulativa de estabilidade da espécie ML_c ou MB_c (M^{-c})

β_n	constante estequiométrica acumulativa de estabilidade da espécie ML_n ou MB_n (M^{-n})
T_{β_n}	constante termodinâmica acumulativa de estabilidade da espécie ML_n ou MB_n (M^{-n}).
γ_i	coeficiente de atividade da espécie i
$\Delta \log K$	$\log K_{11} - \log \beta_1$
ϵ_L	absortividade molar do ligante L ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
ϵ_n	absortividade molar do complexo ML_n ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
$\epsilon_{n(\text{máx.})}$	absortividade molar do complexo ML_n , no comprimento de onda de máxima absorção ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
ϵ_o	absortividade molar do centro metálico ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)
λ	comprimento de onda (nm)
$\lambda_{\text{máx.}}$	comprimento de onda de máxima absorção (nm)
σ	desvio padrão ou parâmetro referente a substituintes do anel benzênico.

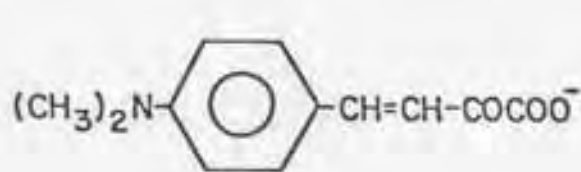
INTRODUÇÃO

Em trabalho anterior desenvolvido neste laboratório [1,2] investigou-se a interação entre catorze aldeídos aromáticos (4-Dimetilaminobenzaldeído, 2-Cloro-4-Dimetilaminobenzaldeído, 4-Dimetilaminocinamalaldeído, 4-Dietilaminobenzaldeído, Benzaldeído, 4-Metóxi-benzaldeído, 2-Hidróxi-benzaldeído, 2,5-Dihidróxi-benzaldeído, 2-Hidróxi-1-Naftaldeído, 2-Nitrobenzalaldeído, 3-Nitrobenzalaldeído, 4-Nitrobenzalaldeído, Indol-3-aldeído e 4-Acetamidobenzaldeído) e o piruvato, em meio alcalino (solução de hidróxido de sódio).

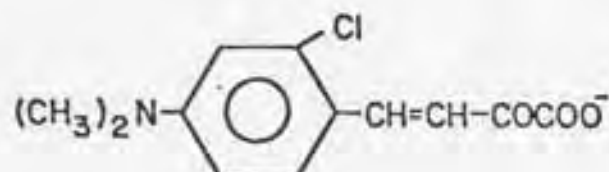
O estudo da influência de diversos fatores no desenvolvimento dessas reações permitiu o estabelecimento de condições que conduziram ao aproveitamento - para fins analíticos - dos sistemas que envolvem os sete primeiros aldeídos acima mencionados. Entre esses sistemas, aqueles que empregam o 4-Dimetilaminobenzaldeído e o 2-Cloro-4-Dimetilaminobenzaldeído revelaram-se, em quase todos os aspectos, mais favoráveis permitindo, ambos, a quantificação do piruvato, por via espectrofotométrica, no intervalo 1,00-20,0 µg/ml da solução original submetida à análise.

Para esses dois últimos sistemas, estudou-se o efeito de diversas substâncias - principalmente daquelas susceptíveis de ocorrência em materiais biológicos - no desenvolvimento das respectivas reações. Assinalaram-se interferências e elaboraram-se procedimentos visando a eliminação da maioria das mesmas. Procedimentos analíticos foram estabelecidos objetivando-se a determinação do piruvato em sangue humano e bovino, caldos fermentados de *Streptomyces aureofaciens* e urina humana, todos baseados na sorção preliminar do piruvato contido nesses materiais em resina aniônica e incorporando os métodos analíticos acima referidos. Para sangue e caldos fermentados empregou-se o método que envolve a interação 4-Dimetilaminobenzaldeído-piruvato; para urina, o sistema 2-Cloro-4-Dimetilaminobenzaldeído-piruvato revelou-se mais adequado. Também para os dois últimos sistemas citados, isolaram-se os produtos responsáveis pela absorção de radiação, na região visível do espectro ($\lambda_{\text{máx}}$ 408-414nm), que fo

ram identificados, respectivamente, como os sais de sódio dos ácidos 4-Dimetilaminobenzalpirúvico (DMBP) e 2-Cloro-4-Dimetilaminobenzalpirúvico (2Cl-DMBP):



DMBP



2 Cl-DMBP

Deparou-se com numerosas dificuldades nas tentativas de isolamento e purificação tanto dos ácidos benzalpirúvicos como de seus sais de sódio [3]. Entre os diversos procedimentos testados consta a tentativa de separação preliminar através de formação de sais e/ou complexos pouco solúveis dos cetoácidos com íons de metais de transição. Constatou-se que com Pb(II) e Cu(II) a precipitação dos referidos cetoácidos era praticamente quantitativa, fornecendo precipitados de cor vermelha e violeta, respectivamente; com Fe(III) forma(m)-se produto(s) solúvel(is), imprimindo à solução uma coloração violeta intensa, que esmaece nitidamente em função do tempo, proporcionando soluções finais de cor amarela clara. Da interação Cu(II)-DMBP, em solução aquosa, isolou-se um composto cuja análise revelou relação metal:ligante 1:2, estando isento do ânion que acompanha o sal de Cu(II) (idêntico produto é obtido a partir de CuCl_2 ou CuSO_4) [3]. Os compostos pouco solúveis obtidos através da reação com Pb(II) desempenharam importante papel na purificação dos α -cetoácidos em apreço [3]. Em trabalho posterior [4], foram determinadas as constantes de estabilidade das espécies complexas 1:1 (β_1) para os sistemas Cu(II)-DMBP e Pb(II)-DMBP, em meio aquoso, a 25°C e força iônica 0,100M. O sistema Pb(II)-DMBP foi também estudado em solventes mistos [4].

Procedimentos concernentes à síntese de diversos ácidos benzalpirúvicos acham-se descritos na literatura [5,6]; a reatividade desses ácidos tem despertado considerável interesse [5,7,8], principalmente no que diz respeito ao seu emprego como intermediários na síntese de substâncias de interesse farmacológico e industrial [9-16]. Não existe, entretanto, menção quanto a possíveis interações entre benzalpiruvatos e íons metálicos. Assim sendo, empreendeu-se, neste laboratório, um estudo exploratório e comparativo visando-se conhecer o comportamento do benzalpiruvato e de seis de seus derivados fenil-substituídos, i.e., 4-metil-, 4-isopropil-, 4-metóxi-, 4-acetamido-, 4-cloro e 4-dimetilamino benzalpiruvato frente a 42 íons metálicos [17]. Essa investigação foi posteriormente estendida à interação entre o 2Cl-DMBP e 46 íons metálicos [18].

Os resultados obtidos revelaram que o DMBP e o 2Cl-DMBP apresentam potencialidade analítica como agentes cromogênicos; assim, reações coradas com elevada sensibilidade foram constatadas com Th(IV), Zr(IV), Hf(IV), Cr(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II) e íons lantanídeos trivalentes. Tendo em vista ser de interesse - para eventuais aplicações analíticas - o conhecimento da estabilidade termodinâmica dos complexos formados entre íons metálicos e os ligantes em apreço, iniciou-se um estudo sistemático dos equilíbrios, em solução aquosa, envolvendo os sistemas binários M-L, onde M = Ba(II), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Mn(II), Fe(II), Cr(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), $UO_2(II)$, $VO(II)$, Al(III), In(III), Ga(III), Y(III), Sc(III), íons lantanídeos trivalentes (La a Lu, exceto Pm), ou Th(IV); L = DMBP em 2Cl-DMBP. O estudo foi estendido de maneira a incluir os sistemas ternários Cu(II)-B-L, onde B = 2,2'-dipiridila, etilenodiamina ou glicinato.

O presente trabalho aborda essencialmente os sistemas binários Cu(II)-L e ternários Cu(II)-2,2'-dipiridila-L, onde L = piruvato, benzalpiruvato (BP), 2-Cloro-BP, 4-Cloro-BP, 4-Metil-BP, 4-Isopropil-BP, 4-Metóxi-BP e 4-Acetamido-BP, em meio aquoso, a 25°C e força iônica 0,500M, ajustada com nitrato

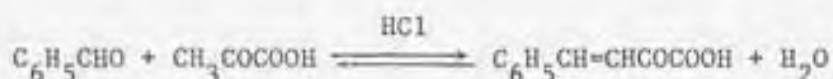
de sódio. Alguns dos sistemas binários foram também investigados em diferentes forças iônicas e meios iônicos. Os resultados obtidos são comparados e discutidos em conexão com sistemas análogos, que envolvem o DMBP, 2Cl-DMBP, monocarboxilatos simples, fenilalcanomonocarboxilatos e α -hidróxi-monocarboxilatos, alifáticos e aromáticos.

CAPÍTULO I

[1]. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA SOBRE ÁCIDOS BENZALPIRÚVICOS E COMPOSTOS RELACIONADOS,

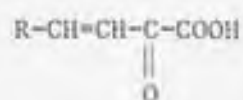
A presente revisão objetiva fornecer dados comparativos para a análise do trabalho descrito nesta Tese e procura cobrir a literatura até junho de 1987, sem a pretensão de esgotá-la, atualizando um levantamento bibliográfico anteriormente realizado [18]. A maior ênfase é conferida a investigações que envolvem o ácido benzalpirúvico e seus derivados fenil-substituídos.

O ácido benzalpirúvico, denominado também ácido benzalpiroracêmico, benzilidenpirúvico, cinamilmfórmico ou 4-fenil-2-ceto-3-butenóico, foi sintetizado pela primeira vez por Claisen [19] através de condensação aldólica entre ácido pirúvico e benzaldeído, empregando cloridreto como catalisador:



O produto formado foi descrito como um "óleo". Decorridos mais de vinte anos, Erlenmeyer [20] repetiu as experiências de Claisen [19], substituindo o cloridreto por hidróxido de sódio como catalisador; o ácido finalmente isolado foi descrito como um sólido amarelo claro, com ponto de fusão 57°C; o autor sugeriu que o "óleo" aludido por Claisen poderia ser devido a impurezas e/ou mistura de isômeros cis-trans do ácido benzalpirúvico. Investigações subseqüentes evidenciaram que o produto sólido obtido apresenta configuração trans [5]. Diversos ácidos benzalpirúvicos foram posteriormente sintetizados (Tabela 1); a condensação de Claisen-Schmidt entre derivados fenil-substituídos do benzaldeído e o piruvato, catalisada por bases, foi mais frequentemente empregada. O mecanismo da condensação aldólica tem sido discutido por diversos autores [21-23]; constantes de equilíbrio e outros parâme-

TABELA 1 - Ácidos Benzalpirúvicos Fenil-Substituídos Descritos na Literatura.



R	Ponto de Fusão (°C) / [Ref.]
C_6H_5	57 [20]; 57 [25]; 55-57; 60-62 [26] ^(a) ; ? [27]; (b) [28]; (c) [29]; 61,5-62,5 [30]; 68-69 [31]; 71-72 [32] ^(d) ; (e) [33]; 57,1-58,4 [34]
4-(F) C_6H_4	99-100 [10]
4-(Cl) C_6H_4	139-140 [5]; 137,2-137,7 [34]; ? [33]
2,4-(Cl) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	138-139 [5]
3,4-(Cl) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	135-136 [5]
3-(Br) C_6H_4	103-104 [32]
4-(Br) C_6H_4	143 [35]; 141,5-142,5 [30]; 141-142 [32]; (f) [29]
3-(I) C_6H_4	? [11]
4-(CH ₃) C_6H_4	127 [36]; 127-127,5 [30]; 128-130 [32]; 126,2-127,3 [34]; (f) [29]
4-[(CH ₃) $_2\text{CH}$] C_6H_4	201,7-203,7 [34]

TABELA I - (Continuação)

R	Ponto de Fusão (°C) / [Ref.]
2-(OH)C ₆ H ₄	185-190(decomp.) [37]; (g) [38]
4-(OH)C ₆ H ₄	(h) [37]
2,4-(OH) ₂ C ₆ H ₃	(i) [37]
3,4-(OH) ₂ C ₆ H ₃	? [39]
[2,5(CH ₃) ₂ -4-(OH)]C ₆ H ₂	201-202(decomp.) [40]
[3-(OCH ₃)-4-(OH)]C ₆ H ₃	? [39]
2-(OCH ₃)C ₆ H ₄	131 [41]; 132-133 [32]; ? [29]
3-(OCH ₃)C ₆ H ₄	116-117 [42]; 117 [30]; 118-119 [32]; ? [29]
4-(OCH ₃)C ₆ H ₄	130 [43]; 131 [26]; 81 [44]; (j) [37]; 130,5-131 [30]; 131-132 [32]; 129,0- -129,8 [34]; ? [39]; (k) [29]
2,3-(OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃	? [45]
3,4-(OCH ₃) ₂ C ₆ H ₃	(l) [29]
3,4,5-(OCH ₃) ₃ C ₆ H ₂	150-151 [10]
4-(C ₂ H ₅ O)C ₆ H ₄	89-90 [46]; 90 [32]

TABELA I - (Continuação)

R	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$) / [Ref.]
$3,4(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3$	163[43]; 162-163[37]; (m) [51]
$2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	? [11]
$[2,5(\text{CH}_3)_2-4-(\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2)]\text{C}_6\text{H}_2$	184-185 [40]
$2-(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	135-136 [47]; 130,5-131 [32,48]; 84-85 [48] ⁽ⁿ⁾ ; (o) [44]
$3-(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	111 [44]; 149-150 [32,49]; 111 [32] ⁽ⁿ⁾ ; >260 [37]; ? [11]
$4-(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$	117 [44]; 194 (decomp.) [32]; (p) [37]; ? [11]
$4-(\text{CH}_3\text{CONH})\text{C}_6\text{H}_4$	228,3-229,2 [34]
$4-[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{C}_6\text{H}_4$	144 [50]; 143,2-144,0 [3]; 142,4-143,0 [34]; (q) [29]
$2-(\text{Cl})-4-[(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{C}_6\text{H}_3$	105,4-106,0 [3]; 104,4-104,9 [18]

(a) O produto de P.F. $55-57^{\circ}\text{C}$ foi identificado como o monohidrato.

(b) Os autores mencionam apenas que o ácido fornece uma fenilhidrazona de cor vermelho-alaranjada e um di-bromo derivado de cor amarela.

(c) Os autores afirmam tratar-se de composto amarelado, $\lambda_{\text{máx.}} = 300 \text{ nm}$.

(d) Salienta-se que o P.F. do ácido anidro sofre uma redução de 5 a 10°C quando exposto ao ar.

- (e) o autor preparou um derivado do ácido (2-estiril-3-quinoxalona) de P.F. 253°C.
- (f) Composto amarelado, $\lambda_{\text{máx.}} \sim 300 \text{ nm}$.
- (g) O autor afirma apenas ter confirmado a identidade do produto através de dados de análise elementar.
- (h) Descrito como um líquido de cor vermelha.
- (i) Descrito como um composto de cor vermelha.
- (j) Descrito como um composto de cor amarela; fornece um di-bromo derivado, P.F. = 82-85°C e uma fenilhidrazona, vermelho-alaranjada, P.F. = 158°C.
- (k) Produto amarelado, $\lambda_{\text{máx.}} = 330 \text{ nm}$.
- (l) Produto amarelado, $\lambda_{\text{máx.}} = 345 \text{ nm}$.
- (m) O produto foi oxidado com H_2O_2 , fornecendo um produto amarelo de P.F. 232°C identificado como ácido píperonilidenacético.
- (n) P.F. atribuído ao monohidrato.
- (o) O ácido fornece um di-bromo derivado, P.F. 182°C.
- (p) Descrito como um produto de cor amarela; fenilhidrazona, P.F. 186°C.
- (q) Descrito como um produto de cor amarelo-alaranjada, $\lambda_{\text{máx.}} = 330 \text{ nm}$.

tros termodinâmicos foram determinados para reações envolvendo alguns aldeídos e cetonas [24].

Davey e Knott [29] mencionam, pela primeira vez, a síntese do ácido 4-dimetilaminobenzalpirúvico descrevendo, inclusive, resumidamente, o método por eles empregado. Entretanto, as únicas propriedades fornecidas para o composto (cor amarelo-alaranjada, $\lambda_{\text{máx}} = 330$ nm, em condições experimentais não especificadas) conflitam frontalmente com as descritas por outros autores (cor vermelho-violeta ou marrom-avermelhada; $\lambda_{\text{máx}} = 412-415$ nm, em solução aquosa) [3,34,50], razão pela qual pairam sérias dúvidas sobre o fato de Davey e Knott haverem realmente preparado a substância em apreço.

Interações entre o ácido pirúvico e aldeídos alifáticos foram extensivamente investigadas [35,52-67]; uma das principais características dessas reações é a multiplicidade de produtos formados, cuja natureza e proporção variam em função do aldeído e do catalisador empregado, além das condições em que se efetua a reação, notadamente temperatura e solvente. Wermuth e colab. [60-63] realizaram o estudo sistemático da interação entre diversos aldeídos alifáticos simples de cadeia normal (*i.e.* de $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ a $n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{CHO}$) sob diferentes condições experimentais. Em solventes polares obtém-se o α -ceto- γ -hidróxiácido(1) correspondente; este, em meio ácido, cicliza-se transformando-se em lactona(2); em meio alcalino, sofre desidratação, dando origem ao α -cetoácido- β,γ -insaturado(3). Em solventes não polares, anidros, a condensação ocorre através do carbono adjacente ao grupo carbonila do aldeído, formando-se o ácido α -hidróxi- α -metil- β -formil(4) correspondente.

Na reação entre o ácido pirúvico e o formaldeído, em meio de ácidos acético e sulfúrico foram detectados pelo menos sete produtos, entre os quais lactonas mono-, di- e tricíclicas [59].



Intensa atividade é verificada também na síntese e utilização de compostos derivados dos ácidos benzalpirúvicos; assim, acham-se descritos, entre outros, diversos ácidos β -bromobenzalpirúvicos [5,29] seus ésteres metílicos [5] e correspondentes lactonas [5,11]. Além disso, numerosas substâncias estreitamente relacionadas aos ácidos benzalpirúvicos foram preparadas e caracterizadas, entre elas os ácidos β -estirilpirúvico [68], β -metilbenzalpirúvico e respectivo éster metílico [69], cinamalpirúvico [37,43,44,70], 4,4-bis(4-clorofenil)-2-ceto-3-butenóico [71], 4-(9-antracenil)-2-ceto-3-butenóico [72], 4-(2-furanil)-2-ceto-3-butenóico [5,27,37,73], 4-(5-nitro-2-furanil)-2-ceto-3-butenóico(éster etílico) [74], 4-(2-tienil)-2-ceto-3-butenóico [5,75], 4-(5-nitro-2-tienil)-2-ceto-3-butenóico(éster etílico) [74], 4-(2-piridinil)-2-ceto-3-butenóico [76], 4-(3-piridinil)-2-ceto-3-butenóico [76], 4-(4-piridinil)-2-ceto-3-butenóico [76], 4-[2-metil-3-hidróxi-5(hidróximetil)-4-piridinil]-2-ceto-3-butenóico [77,78] e correspondente oxima [77], 4-[2-metil-3-hidróxi-5(fosfóximetil)-4-piridinil]-2-ceto-3-butenóico [77,78] e correspondente oxima [77]. A benzalacetona e dibenzalacetona são conhecidas de longa data [23].

Lapkin e colab. [79,80] sintetizaram um considerável número de derivados do éster isopropílico do ácido fenilvinilgloxílico de fórmula

geral $(C_6H_5)(NR_1R_2)C=CH-COCOO[CH(CH_3)_2]$ com rendimento entre 33 e 89%. Esses mesmos autores [80] prepararam também uma série de ésteres isopropílicos de ácidos 4-(arilhidrazina) fenilvinilgloxílicos de fórmula geral $(C_6H_5)(NHNHR_1R_2)C=CHCOCOO[CH(CH_3)_2]$, com rendimentos entre 32 e 88%.

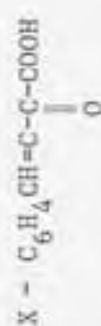
Voltando a considerar os ácidos benzalpirúvicos fenil-substituídos, cumpre salientar que as constantes de protonação (K_1^H) de alguns deles foram determinadas potenciometricamente, empregando-se o eletrodo de vidro como sensor de atividade ou concentração hidrogeniônica, em diferentes condições experimentais (Tabela II). Stecher e colab. [30,32,81] calcularam constantes substituindo valores de pH' (leituras obtidas no pHmetro) diretamente nas fórmulas de cálculo de K_1^H ; o dispositivo de medidas foi previamente calibrado com tampões aquosos, tanto para medidas em meio aquoso como em meio misto (metanol-água); nesse último meio, os próprios autores afirmam que as constantes têm apenas "validade relativa" (sic). Quanto às constantes determinadas em meio aquoso [30] para o ácido benzalpirúvico e quatro de seus derivados fenil-substituídos (4-metil-, 4-metóxi-, 3-metóxi- e 3-bromo), os autores concluíram que todos são ácidos fortes e não revelam variação significativa de K_1^H em função de substituintes no anel benzênico, i.e., os valores de $\log K_1^H$ situam-se no intervalo 1,96-1,99 (Tabela II).

Essa conclusão está em desacordo com os resultados de outros autores [34], pelo menos no que diz respeito a sistemas que envolvem os ácidos benzalpirúvico, 4-metilbenzalpirúvico e 4-metóxi-benzalpirúvico (Tabela II). As diferenças foram atribuídas [34] principalmente à inadequação das condições experimentais e de cálculo adotadas por Stecher e colab. [30], i.e., a força iônica não foi mantida constante ao longo das experiências e os valores de acidez medidos não correspondem quer à atividade ou concentração hidrogeniônica. Em metanol-água 48-50% (v/v), Stecher e colab. [30,32] constataram que as diferenças entre os valores de K_1^H em função do substituinte no

anel benzênico eram ainda diminutas, mas mensuráveis (Tabela II). Uma relação aproximadamente linear foi encontrada entre $\log K_1^H$ e as constantes de Hammett (σ_1) que refletem os efeitos indutivo e de ressonância dos grupos substituintes. Dependência linear foi também verificada entre as constantes específicas de velocidade de hidrólise dos ésteres metílicos dos ácidos benzalpirúvicos investigados e os valores σ_1 associados aos substituintes ligados ao radical fenila. Os dados obtidos [32] permitiram estimar a ordem de grandeza da constante de Taft, σ^* , para o grupo $C_6H_5-CH=CHCO-$, relativamente ao grupo CH_3- ; esse valor situa-se entre +1,9 e +1,6, dependendo do método de cálculo adotado.

Os ácidos benzalpirúvico, 4-dimetilaminobenzalpirúvico e 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpirúvico foram submetidos a estudo polarográfico, em sistema de três eletrodos, a 25°C, no intervalo de $p[H]$ 2,3 a 11,7, em meio tamponado com força iônica ajustada a 0,50M, empregando-se $NaClO_4$ [85,86]. Constatou-se, para os três ácidos, a presença de três ondas polarográficas (I, II e III); os valores de potencial de meia onda variam sensivelmente em função do $p[H]$ para as duas primeiras ondas, que incidem a potenciais menos negativos; a variação é bem menos pronunciada para a terceira onda. A onda I, visível em soluções significativamente ácidas, incorpora-se progressivamente à onda II, que predomina em toda a região ácida e alcalina; somente a onda III, que surge na região alcalina, apresenta corrente de difusão sensivelmente dependente do $p[H]$. Para as ondas I e II a soma ($i_I + i_{II}$) permanece praticamente inalterada com a variação de $p[H]$. Para soluções próximas da neutralidade, verifica-se dependência linear entre a corrente de difusão e a concentração ($2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}M$) dos ácidos benzalpirúvicos. O mecanismo global proposto para a redução dos ácidos em apreço é o seguinte:

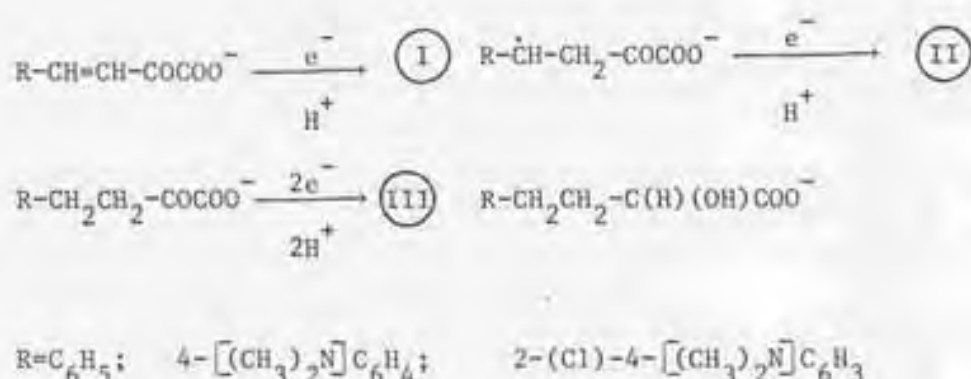
TABELA II - Constantes de Protonação de Ácidos Benzalpirúvicos, a 25°C(a)



X	Meio Aquoso I = variável (<0,2M) [30]	CH ₃ OH-H ₂ O 50% (v/v) I = variável (<0,2M) [30]	CH ₃ OH-H ₂ O 48% (v/v) I = 0,2M (LiCl) [32]	Meio Aquoso I = 1,00M (NaClO ₄) [34]
H	1,97 ± 0,05	2,49 ± 0,02 ^(b)	2,52 ± 0,02	1,18 ± 0,02
3-Br	-	-	2,52 ± 0,02	-
4-Br	1,99 ± 0,05	2,48 ± 0,02	2,58 ± 0,02	-
4-CH ₃	1,96 ± 0,05	2,52 ± 0,02	2,62 ± 0,02	1,25 ± 0,02
2-OCH ₃	-	-	2,70 ± 0,02	-
3-OCH ₃	1,97 ± 0,05	-	2,57 ± 0,02	-
4-OCH ₃	1,96 ± 0,05	2,57 ± 0,02	2,60 ± 0,02	1,59 ± 0,02
4-OC ₂ H ₅	-	-	2,64 ± 0,02	-
2-NO ₂	-	-	2,54 ± 0,02	-
3-NO ₂	-	-	2,51 ± 0,02 ^(c)	-
4-NO ₂	-	-	2,51 ± 0,02	-
4-(CH ₃) ₂ N	-	-	-	3,80 ± 0,02 ^(d)

Tabela 11 - (Continuação)

- (a) Foram também determinadas as constantes de protonação de dois ácidos β -bromobenzalpirúvicos, $X-C_6H_4CH=CH-COOH$, em CH_3OH-H_2O 50% (v/v), $I =$ variável, $25^\circ C$ ($X=4-Br$, $\log K_1^H = 2,24 \pm 0,03$; $X = 4-OC_2H_5$, $\log K_1^H = 2,28 \pm 0,03$) [81]; do ácido 4-clorobenzalpirúvico, $\log K_1^H = 2,20 \pm 0,03$ [$C_2H_5OH-H_2O$ 30% (m/m), $25^\circ C$, $I = 1,00$, $NaClO_4$] [82]; $\log K_1^H = 2,35 \pm 0,03$ [$C_2H_5OH-H_2O$ 50% m/m), $25^\circ C$, $I = 1,00M$, $NaClO_4$] [34] e do ácido 4-[2-metil-3-hidróxi-5(fosfóximetil)-4-piridinil]-2-ceto-3-butenóico, a $25^\circ C$ (meio e força iônica não especificados) $\log K_1^H = 3,93$ [78].
- (b) $\log K_1^H = 2,56 \pm 0,03$ [81]
- (c) $\log K_1^H = 2,7$ [CH_3OH-H_2O 50% (v/v), $25^\circ C$, $I \rightarrow 0$] [49]
- (d) $\log K_1^H = 3,96 \pm 0,02$ (meio aquoso, $25^\circ C$, $I = 0,100M$, $NaClO_4$) [82]; $\log K_1^H = 3,79 \pm 0,02$ (meio aquoso, $25^\circ C$, $I = 0,500M$, $NaClO_4$) [18,84]; $\log K_1^H = 4,24 \pm 0,03$ (meio aquoso, $25^\circ C$, $I = 2,00M$, $NaClO_4$) [82]. Valores de $\log K_1^H$ em dimetilsulfóxido- H_2O 10, 50, 70 e 90% (v/v): 3,56, 3,41, 3,85 e 5,43, respectivamente ($25^\circ C$, $I = 0,100M$, $NaClO_4$) [83]. Para o 2-(Cl)-4-[(CH_3)₂N] $C_6H_3CH=CH-COOH$, $\log K_1^H = 3,20 \pm 0,02$ (meio aquoso, $25^\circ C$, $I = 0,100M$, $NaClO_4$) [82]; $\log K_1^H = 3,08 \pm 0,02$ (meio aquoso, $25^\circ C$, $I = 0,500M$, $NaClO_4$) [18,84]; $\log K_1^H = 3,40 \pm 0,02$ (meio aquoso, $25^\circ C$, $I = 2,00M$, $NaClO_4$) [82].



O exame polarográfico dos ácidos benzalpirúvicos permitiu avaliar principalmente a influência da carbonila, carboxila e de uma insaturação no processo de redução, quando presentes simultaneamente num único composto.

Conforme anteriormente mencionado na parte introdutória deste trabalho, as investigações sobre as interações entre íons metálicos e ácidos benzalpirúvicos foram levados a cabo neste laboratório. Complexos sólidos envolvendo Cu(II) e Pb(II) e os ácidos 4-DMBP e 2Cl-DMBP foram isolados [3]. O sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-DMBP}$ foi estudado espectrofotometricamente em meio aquoso, a 25°C e $I = 0,10\text{M}$ (NaClO_4). A constante de estabilidade da espécie 1:1 (β_1) foi determinada na faixa espectral 540 - 580 nm, obtendo-se $\log \beta_1 = 2,34 \pm 0,01$ com absorvidades molares (ϵ_1) variando de $5,48 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (540 nm) a $2,80 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (580 nm) [4,83]. O sistema $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2\text{-DMBP}$ foi também investigado, nas condições experimentais especificadas para Cu(II); encontrou-se $\log \beta_1 = 1,95 \pm 0,01$, no intervalo espectral 500 - 580 nm, com $\epsilon_1 (\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ variando de $3,41 \times 10^4$ (510 nm) a $0,80 \times 10^4$ (580 nm) [4,83]. A determinação das constantes de estabilidade de espécies mais altas ($\beta_n, n > 1$) foi tentada, aplicando-se o método das "soluções correspondentes" [87-89] tanto para o sistema que encerra Cu(II) (condições: C_M = concentração total em íon metálico: 0,50 - 0,015mM; C_L = concentração total em ligante: 0,0300 - 0,434mM) como para o que envolve Pb(II) ($C_M = 0,125 - 0,188\text{mM}$; $C_L = 0,214 - 6,41\text{mM}$). Em

ambos os casos não foi possível detectar espécies complexas superiores às 1:1, cujos valores das constantes de estabilidade obtidas são concordantes com os acima relacionados, no mesmo intervalo espectral. O estudo dos sistemas em apreço, empregando-se maiores relações C_L/C_M foi impossibilitado em virtude de limitações de solubilidade dos mesmos.

O sistema $Pb(ClO_4)_2$ -DMBP foi também investigado espectrofotometricamente em solvente misto, *i.e.*, em meios contendo água e dimetilsulfóxido (DMSO) [4,83]. Os resultados obtidos acham-se resumidos na Tabela III.

TABELA III - Sistema $Pb(ClO_4)_2$ -DMBP em DMSO- H_2O . Sinópsse dos Resultados [4,83].

$$t = 25^{\circ}C$$

$$I = 0,100M (NaClO_4)$$

Intervalo espectral investigado: 480 - 580 nm.

DMSO (v/v)%	$\log \beta_1 \pm \sigma$	$\lambda_{\text{máx.}}$	$\epsilon_{1\text{máx.}} \cdot 10^{-4}$
0	$1,95 \pm 0,01$	510	3,41
10	$2,09 \pm 0,01$	510	3,49
50	$2,47 \pm 0,01$	500	3,29
70	$2,64 \pm 0,03$	490	2,80

Um dos objetivos desse estudo foi a verificação de obediência à equação de Born [90,91] para o sistema considerado. Não foram constatadas relações lineares entre $\log \beta_1$ (ou $\log K_1^H$) e o inverso da constante dielétrica do solvente, mesmo aplicando à equação de Born as correções sugeridas por Yasuda [92].

1.2. INTERAÇÃO DE BENZALPIRUVATOS COM ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO: ESTÁGIO ATUAL.

Conforme mencionado na parte introdutória, investigou-se o comportamento do benzalpiruvato e de sete de seus derivados fenil-substituídos frente a numerosos íons metálicos, em meio aquoso, sob diferentes condições de $p[H]$ e de concentração dos reagentes [17,18]. Além das reações coradas de elevada sensibilidade com determinados cátions, constatou-se ainda que os íons U(VI), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV), Ti(III), Ln(III) (Ln = La a Lu, exceto Pm), Pb(II) e Cu(II) formam compostos pouco solúveis com todos os α -cetoácidos em apreço. As investigações posteriores foram canalizadas para os sistemas que envolvem DMBP e 2Cl-DMBP, principalmente devido ao fato desses ligantes apresentarem-se como bons agentes cromogênicos. A baixa solubilidade dos complexos metálicos formados nesses sistemas, notadamente quando se opera em condições de $C_L/C_M > 1$, dificulta bastante a investigação das espécies mais altas (ML_n , $n > 1$), no que concerne a equilíbrios em solução e conseqüente determinação de suas constantes de estabilidade. Certas características favoráveis inerentes aos sistemas em consideração permitiram, entretanto, a determinação, por via espectrofotométrica, das espécies complexas 1:1 formadas nos sistemas citados. Esses complexos apresentam elevada absorvidade molar em determinados comprimentos de onda (região do espectro visível), permitindo, assim, realizar as experiências com concentrações de ligante muito baixas, evitando-se o aparecimento de precipitados. A técnica espectrofotométrica revela-se, no mínimo, como uma das mais adequadas para a investigação desses sistemas.

Dando prosseguimento aos estudos, foram abordados inicialmente os sistemas M-L, onde M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) ou Al(III) e L = DMBP ou 2Cl-DMBP [18,93]. Todos esses sistemas foram

investigados em meio aquoso, a 25°C e força iônica 0,500M, ajustada pela adição de perclorato de sódio. O estudo foi conduzido visando-se notadamente a determinação da estabilidade termodinâmica (β_1) e parâmetros espectroscópicos ($\lambda_{\text{máx}}$, $\epsilon_{\text{lmáx}}$) associados aos complexos 1:1 formados. Forneceram-se estimativas de β_1 para as espécies ML^+ , onde $M = \text{Fe(II)}$ e Cr(II) . Alguns dos sistemas investigados proporcionaram aplicações analíticas.

Compararam-se e discutiram-se os resultados alcançados em conexão com sistemas análogos, anteriormente investigados, que envolvem o piruvato. Verificou-se que os resultados registrados na literatura, incorporando a maioria dos íons metálicos acima citados e o piruvato revelam ordem de estabilidade anômala; essa ocorrência foi atribuída preponderantemente ao fato desse ligante apresentar-se, em solução aquosa - principalmente em presença de íons metálicos - sob diferentes formas, originando, conseqüentemente, distintos complexos de estequiometria 1:1, aos quais associam-se constantes de estabilidade bastante divergentes [94,95].

Constatou-se, ainda, a formação de espécies complexas nos sistemas $Y(\text{III})\text{-L}$ e Ln-L , onde $\text{Ln} = \text{La(III)}$ a Lu(III) , exceto Pm(III) e $\text{L} = \text{DMBP}$ e 2Cl-DMBP . Esses sistemas binários foram abordados quantitativamente [96]. Sistemas binários incorporando os mesmos ligantes e outros cátions, *i.e.*, de metais alcalino-terrosos [97], $\text{UO}_2(\text{II})$, VO(II) , Sc(III) , In(III) , Ga(III) e Th(IV) foram também investigados [98]. A Tabela IV resume os principais resultados obtidos até o momento, no que concerne a sistemas binários.

Foram ainda abordados, de forma preliminar, os sistemas Cu(II)-B-L , onde $\text{B} = 2,2'\text{-dipiridila}$, etilenodiamina ou glicinato e $\text{L} = \text{DMBP}$ ou 2Cl-DMBP em meio aquoso, a 25°C e $I = 0,500\text{M}$, determinando-se parâmetros termodinâmicos e espectroscópicos associados aos mesmos [18,93]. Aprofundou-se, mais recentemente, o estudo desses sistemas; o trabalho foi concluído [99-101].

TABELA IV - Complexos Binários de Íons Metálicos com DMBP e 2Cl-DMBP, em Meio Aquoso. Constantes de Estabilidade e Absortividades Molares [18,93,96-98].

$I = 0,500M$ ($NaClO_4$)

$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$

Ion	DMBP			2Cl-DMBP		
	$\log \beta_1$ (ou pKa)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{lmáx.}}$ $\times 10^{-4}$	$\log \beta_1$ (ou pKa)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{lmáx.}}$ $\times 10^{-4}$
H^+	3,79	414	2,90	3,08	414	2,89
Ba^{2+}	0,255 ^(a)	-	-	0,176 ^(a)	-	-
Sr^{2+}	0,398 ^(a)	-	-	0,362 ^(a)	-	-
Ca^{2+}	0,633 ^(a)	-	-	0,531 ^(a)	-	-
Mg^{2+}	0,415 ^(a)	-	-	0,279 ^(a)	-	-
Mn^{2+}	0,489	495	2,04	0,441	$\leq 480^{(b)}$	$\geq 1,92$
Fe^{2+}	0,79 ^(c)	-	-	0,72 ^(c)	-	-
Cr^{2+}	0,94 ^(c)	-	-	0,83 ^(c)	-	-
Co^{2+}	1,082	508	3,68	0,977	505	3,24
Ni^{2+}	1,350	512	4,33	1,223	510	3,75
Cu^{2+}	2,207	538	5,89	1,962	535	4,91
Zn^{2+}	1,254	505	3,72	1,136	500	3,35
Pb^{2+}	1,796	510	3,71	1,782	500	2,85
Cd^{2+}	0,783	$\leq 480^{(b)}$	$\geq 1,93$	0,715	$\leq 480^{(b)}$	$\geq 1,84$
UO_2^{2+}	2,518	550	8,00	2,303	545	4,85

TABELA IV - (Continuação)

Ion	DMBP			2Cl-DMBP		
	$\log \beta_1$ (ou pKa)	$\lambda_{\text{máx.}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{lmáx.}}$ $\times 10^{-4}$	$\log \beta_1$ (ou pKa)	$\epsilon_{\text{máx.}}$ (nm)	$\lambda_{\text{lmáx.}}$ $\times 10^{-4}$
V ²⁺	2,525	540	9,75	2,310	540	6,50
La ³⁺	1,885	500	3,85	1,776	490	3,53
Ce ³⁺	2,073	500	3,95	1,958	495	3,64
Pr ³⁺	2,173	505	4,04	2,070	495	3,68
Nd ³⁺	2,249	505	4,04	2,153	500	3,63
Sm ³⁺	2,313	505	4,08	2,219	500	3,61
Eu ³⁺	2,268	510	4,10	2,153	500	3,73
Gd ³⁺	2,193	510	4,17	2,077	510	3,79
Tb ³⁺	2,173	510	4,30	2,014	510	4,02
Dy ³⁺	2,185	515	4,59	2,024	510	4,11
Ho ³⁺	2,200	520	4,72	2,029	510	4,29
Er ³⁺	2,239	520	4,75	2,085	510	4,20
Tm ³⁺	2,276	520	5,00	2,128	510	4,35
Yb ³⁺	2,269	515	4,22	2,112	510	4,14
Lu ³⁺	2,367	520	5,14	2,248	515	4,34
Y ³⁺	2,062	515	4,69	1,942	510	4,11
Sc ³⁺	3,707	530	10,32	3,443	530	8,48
Al ³⁺	2,563	535	7,20	1,979	535	6,62
In ³⁺	4,012	540	6,93	3,303	540	4,45
Ga ³⁺	4,303	540	7,12	3,906	540	4,00
Th ⁴⁺	5,336	540	10,78	4,714	540	6,57

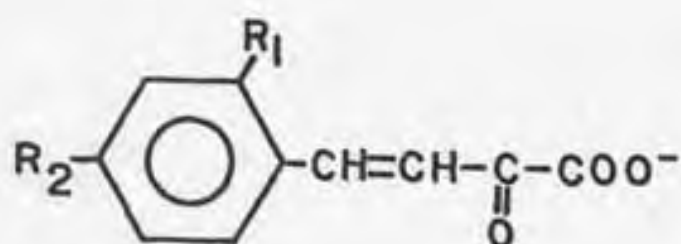
(a) Valores determinados a $I = 2,00M$ ($NaClO_4$) [97], empregando-se essencialmente o método do indicador colorimétrico [102].

(b) Não se detectou máximo de absorção até $C_M/C_L = 3000$. Intervalo espectral investigado: 480-520 nm [93].

1.3. OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO.

Conforme assinalado na parte introdutória, os resultados anteriormente colhidos neste laboratório evidenciam que alguns dos derivados do ácido benzalpirúvico constituem-se em novo grupo de agentes cromogênicos, com notável utilidade, parecendo-nos justificável e de interesse realizar um estudo mais extenso e aprofundado de sua interação com íons metálicos visando-se principalmente a determinação das constantes de estabilidade e de parâmetros espectroscópicos associados às espécies complexas formados em solução, o melhor conhecimento dos fatores que governam a sensibilidade e seletividade das reações de complexação e a avaliação da potencialidade analítica dessas reações.

Dando continuidade a esses estudos, investigaram-se, no presente trabalho, os sistemas binários Cu(II)-L e Cu(II)-2,2'dipiridila-L, onde L representa o piruvato ($\text{CH}_3\text{COCOO}^-$), benzalpiruvato ou alguns dos derivados fenil-substituídos desse último ligante, de fórmula geral:



- | | |
|---|-----------------------------------|
| $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$ | - benzalpiruvato (BP) |
| $\text{R}_1 = \text{Cl}; \text{R}_2 = \text{H}$ | - 2-Clorobenzalpiruvato (2Cl-BP) |
| $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{Cl}$ | - 4-Clorobenzalpiruvato (4Cl-BP) |
| $\text{R}_1 = \text{H}; \text{R}_2 = \text{CH}_3$ | - 4-Metilbenzalpiruvato (4-Me-BP) |

- $R_1 = H; R_2 = (CH_3)_2-CH$ - 4-Isopropilbenzalpiruvato (4-IP-BP)
 $R_1 = H; R_2 = OCH_3$ - 4-Metóxi-benzalpiruvato (4-MeO-BP)
 $R_1 = H; R_2 = CH_3CONH$ - 4-Acetamidobenzalpiruvato (4-AA-BP)
 $R_1 = Cl; R_2 = (CH_3)_2N$ - 2-Cloro-4-Dimetilaminobenzalpiruvato (2Cl-DMBP)

Os sistemas foram investigados espectrofotometricamente, em meio aquoso, a $25,0 \pm 0,1^\circ C$ e força iônica 0,500M, ajustada pela adição de nitrato de sódio. Os motivos que conduziram à escolha desse eletrólito para a manutenção de força iônica constante serão oportunamente explicitados. Constantes de estabilidade referentes ao sistema Cu(II)-piruvato, determinadas em diferentes condições experimentais, no que concerne a meio iônico, força iônica e temperatura acham-se registradas na literatura [103-106]; os valores são, entretanto, bastante discordantes e as condições nas quais foram determinados diferem sensivelmente daquelas adotadas no atual trabalho. Tendo em conta essas razões e, principalmente, a importância desse sistema no presente contexto - em vista da expectativa do mesmo apresentar comportamento intermediário entre os que envolvem monocarboxilatos simples e benzalpiruvatos - decidiu-se re-investigá-lo. Os sistemas binários que encerram piruvato, 4-MeO-BP e 2Cl-DMBP foram estudados também em forças iônicas e meio iônico diferentes dos acima especificados, considerando-se que os resultados obtidos facilitarão comparações e correlações com sistemas análogos, cujos dados acham-se disponíveis na literatura.

Além do interesse intrínseco visando o conhecimento de diversas propriedades dos complexos metálicos em apreço, a importância do acúmulo de resultados relativos especificamente a sistemas ternários vincula-se, 1) à possibilidade de favorecimento adicional na formação de complexos mistos de íons de metais de transição contendo um ligante π receptor (por exemplo, 2,2'-dipiridila) e ligantes aromáticos contendo oxigênio como átomo doador

(por exemplo, benzalpiruvatos) [107-109], 2) ao fato de que tais complexos proporcionam geralmente interações intramoleculares ligante-ligante, responsáveis pelo aparecimento de estruturas distintas [110-116]. Como nos meios biológicos as reações processam-se, na maioria dos casos, através de complicados mecanismos envolvendo compostos de ordem superior [116-118], uma das modernas linhas de pesquisa (da qual pretende-se participar) visa contribuir para o esclarecimento desses mecanismos através da investigação de sistemas modelo simples, e.g., complexos ternários constituídos por um íon metálico e dois ligantes diferentes. Existem fortes evidências de que o efeito cooperativo observado entre ligantes no âmbito de um complexo ternário é uma das formas utilizadas pela natureza para atingir seletividade ou, mesmo, especificidade nas reações biológicas [110-116], 3) ao aproveitamento analítico das reações, objetivando-se estabelecer métodos destinados à microdeterminação de íons metálicos em amostras de composição complexa. Resultados preliminares, bastante promissores, foram recentemente publicados [93].

A preferência por Cobre(II) vincula-se, primordialmente, a dois fatores; o primeiro diz respeito à sua vasta distribuição na natureza, particularmente nos fluidos biológicos e como contaminante ambiental. O segundo fator leva em conta o significativo acervo de dados disponíveis na literatura para complexos de Cobre(II) com ligantes oxigenados, notadamente carboxilatos e fenolatos, propiciando, assim, considerável possibilidade de comparação dos resultados obtidos com os registrados em estudos anteriores.

Os carboxilatos constituem-se na mais numerosa classe de complexantes presentes no ambiente, surgindo como consequência, principalmente, de, a) processos degradativos de substâncias bio-orgânicas, b) oxidação de grupos terminais de hidrocarbonetos e seus derivados, que ocorrem em diversos meios ambientais, como contaminantes.

CAPITULO 11 - ÁCIDOS BENZALPIRÚVICOS E ÁCIDO PIRÚVICO:
CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO.

11.1. DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE DISSOCIAÇÃO DE ÁCIDOS BENZAL- PIRÚVICOS.

Trabalhos anteriores referentes à determinação de constantes de protonação de benzalpiruvatos em meio aquoso [17,30,34] revelaram que os ácidos correspondentes são relativamente fortes ($\log K_1^H = pK_a < 2$) e, assim sendo, a utilização de métodos potenciométricos empregando o eletrodo de vidro como sensor de concentração ou atividade hidrogeniônica para a determinação das referidas constantes não é recomendada [119]. Além disso, as solubilidades dos ácidos benzalpirúvicos abordados no presente estudo são bastante reduzidas, *i.e.*, situam-se no intervalo $1,80 - 6,60 \times 10^{-3} M$, a $25^\circ C$, em $NaClO_4$ 1,00M [34], evidenciando também outro fator adverso aos estudos de equilíbrios envolvendo o íon hidrogênio através da potenciometria. Os fatores apresentados, aliados às absortividades molares relativamente elevadas que caracterizam as bandas de absorção dos compostos na região do ultravioleta, tanto em meio ácido como alcalino (figuras 1 a 7), favorecem a adoção da técnica espectrofotométrica visando-se atingir o objetivo pretendido. Para apenas dois dos derivados, que apresentam $pK_a > 3$, *i.e.*, DMBP e 2Cl-DMBP, as constantes de protonação foram determinadas potenciometricamente, com precisão aceitável, a $25^\circ C$, em diferentes meios e forças iônicas [18,82-84]. As constantes associadas aos demais benzalpiruvatos foram determinadas espectrofotometricamente, aplicando-se essencialmente o método proposto por Albert e Serjeant [119]. Considerando-se o equilíbrio de dissociação de um



ácido monoprótico, em meio aquoso, e admitindo-se que a Lei de Lambert-Beer seja obedecida por ambas as espécies em equilíbrio, HL e L^- , em determinado comprimento de onda, a absorbância medida (A) será devida à soma das absorbâncias

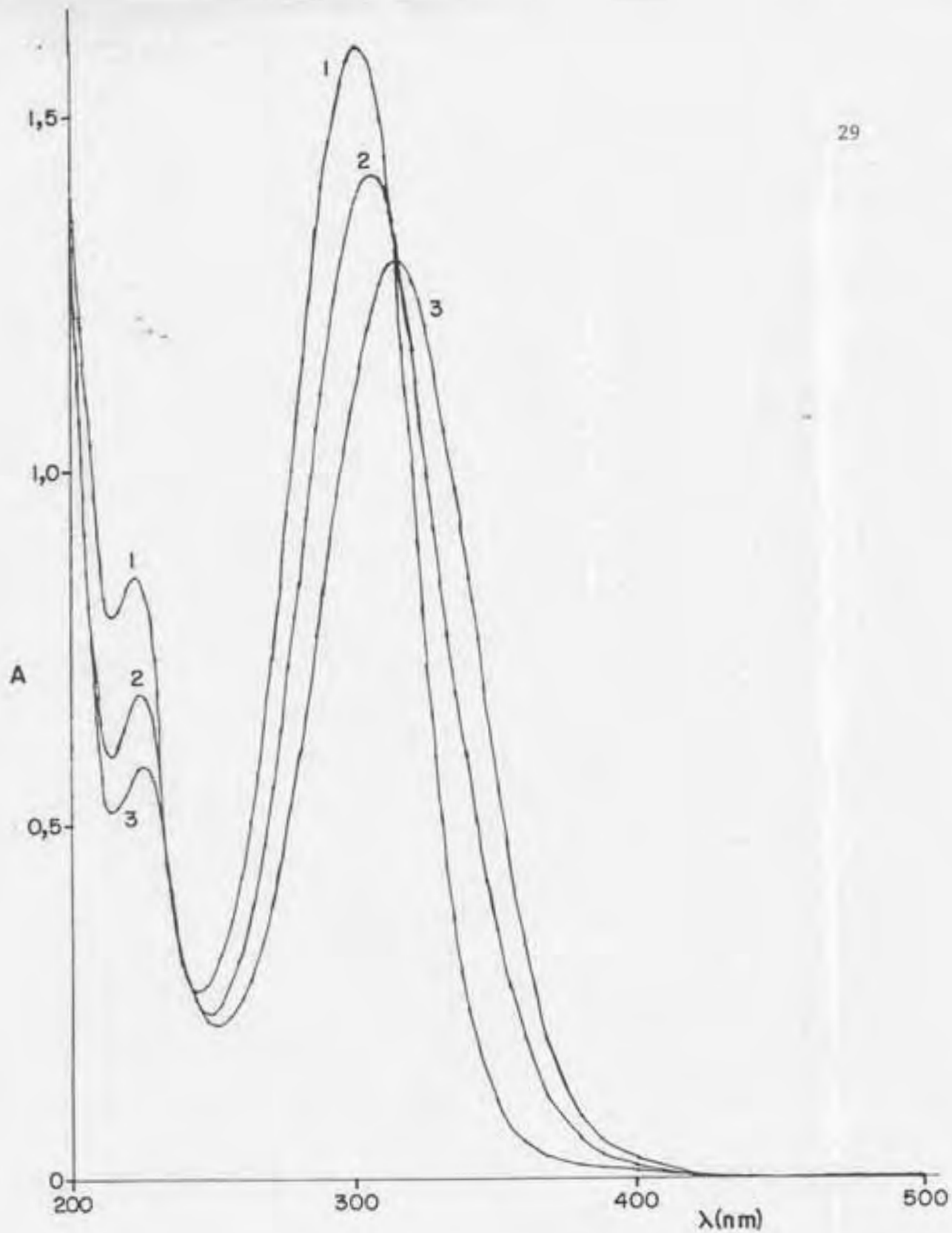
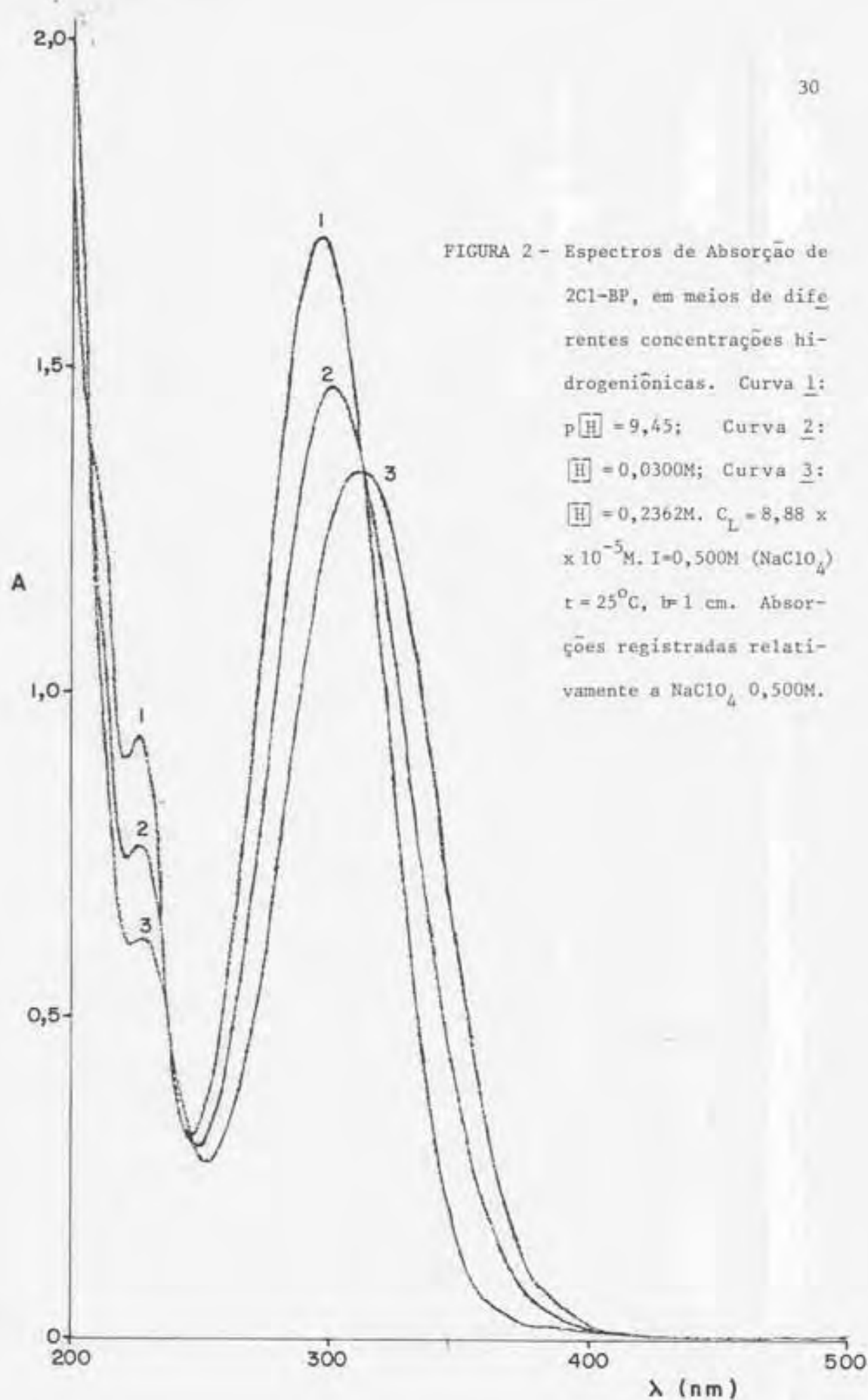


FIGURA 1 - Espectros de Absorção de Benzalpiruvato, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,0300M$; Curva 3: $[H] = 0,2363M$. $C_L = 9,20 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaClO_4$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaClO_4$ $0,500M$.



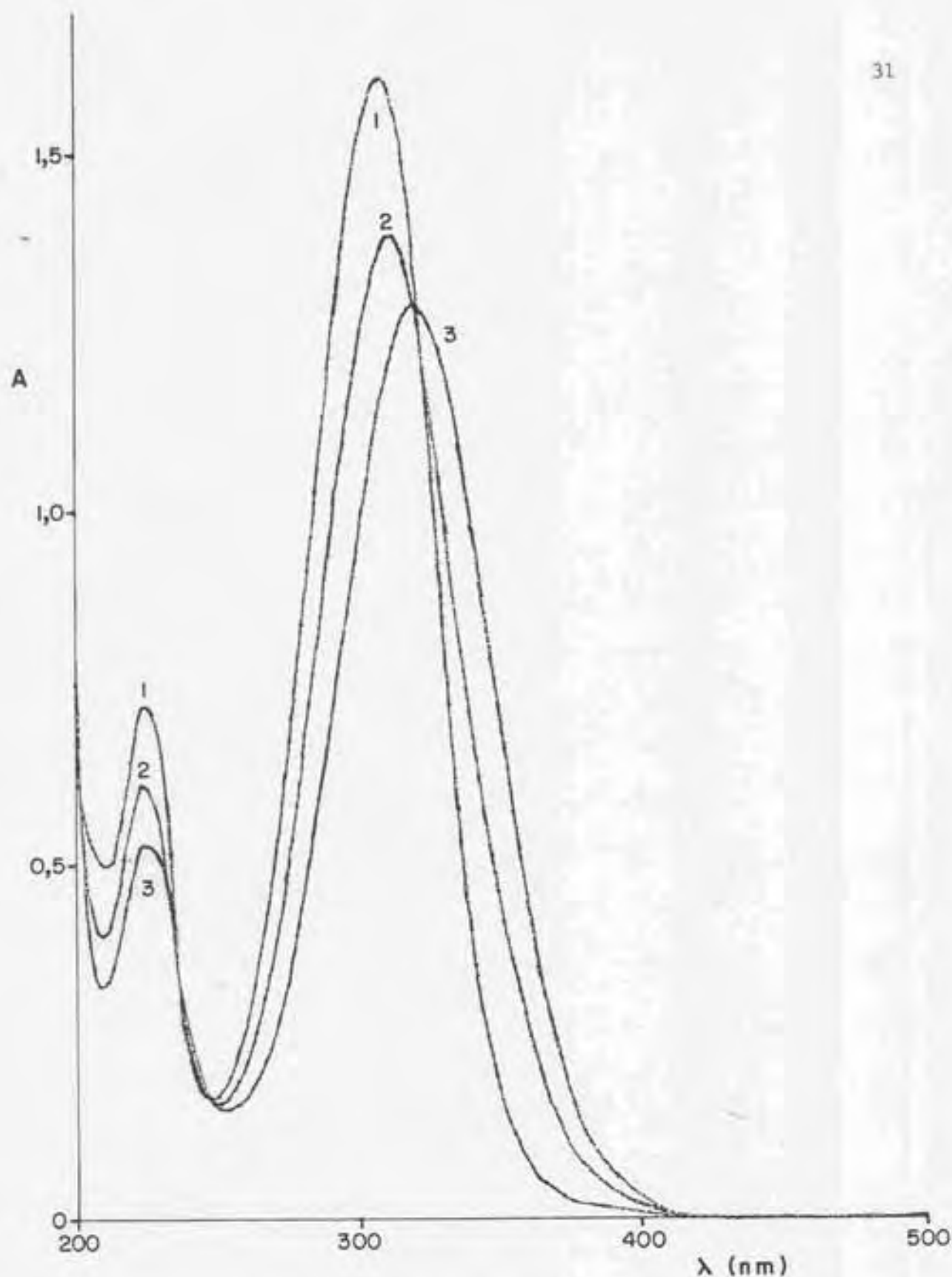
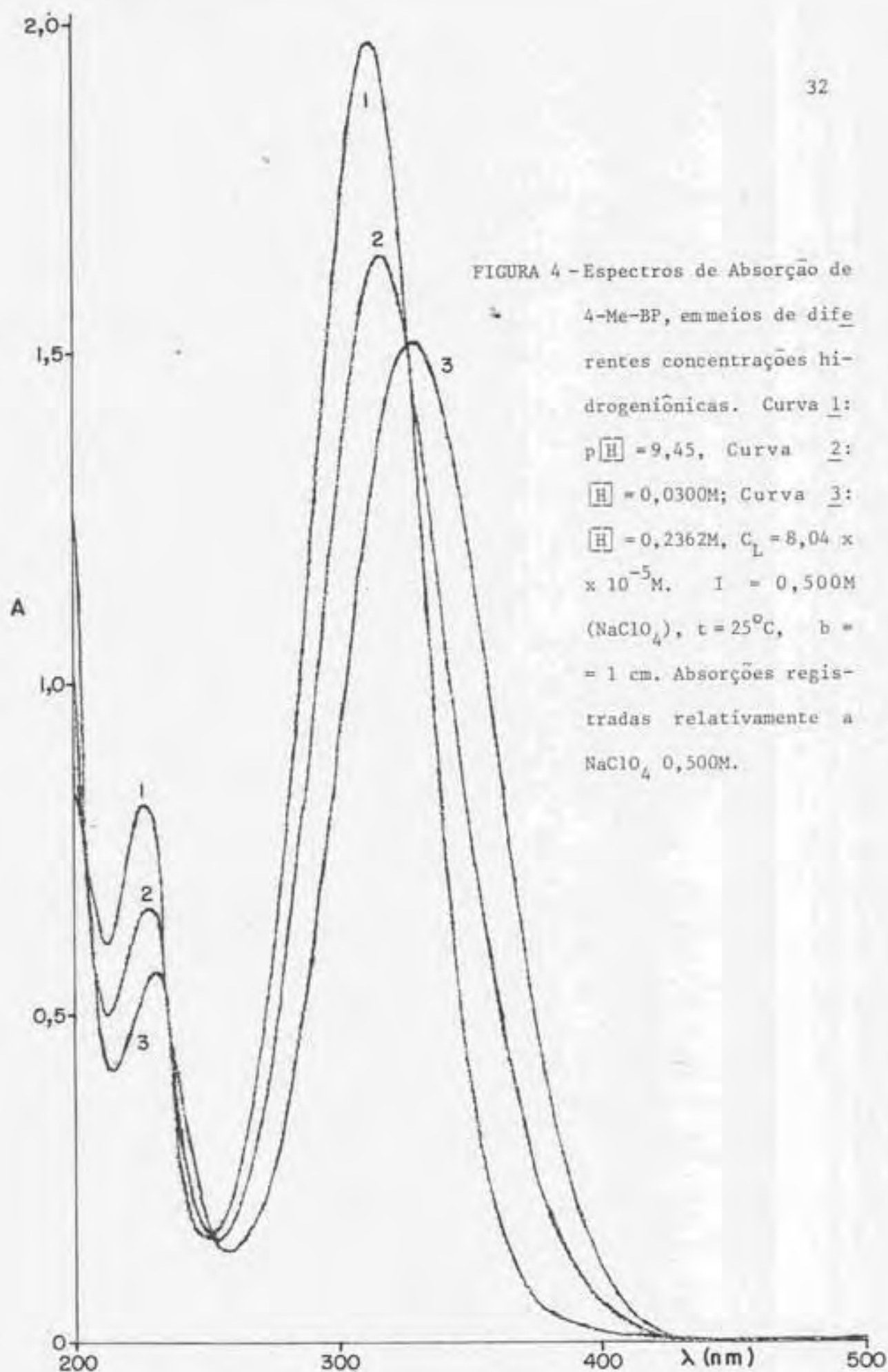


FIGURA 3 - Espectros de Absorção de 4Cl-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,0300M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 7,14 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaClO_4$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaClO_4$ $0,500M$.



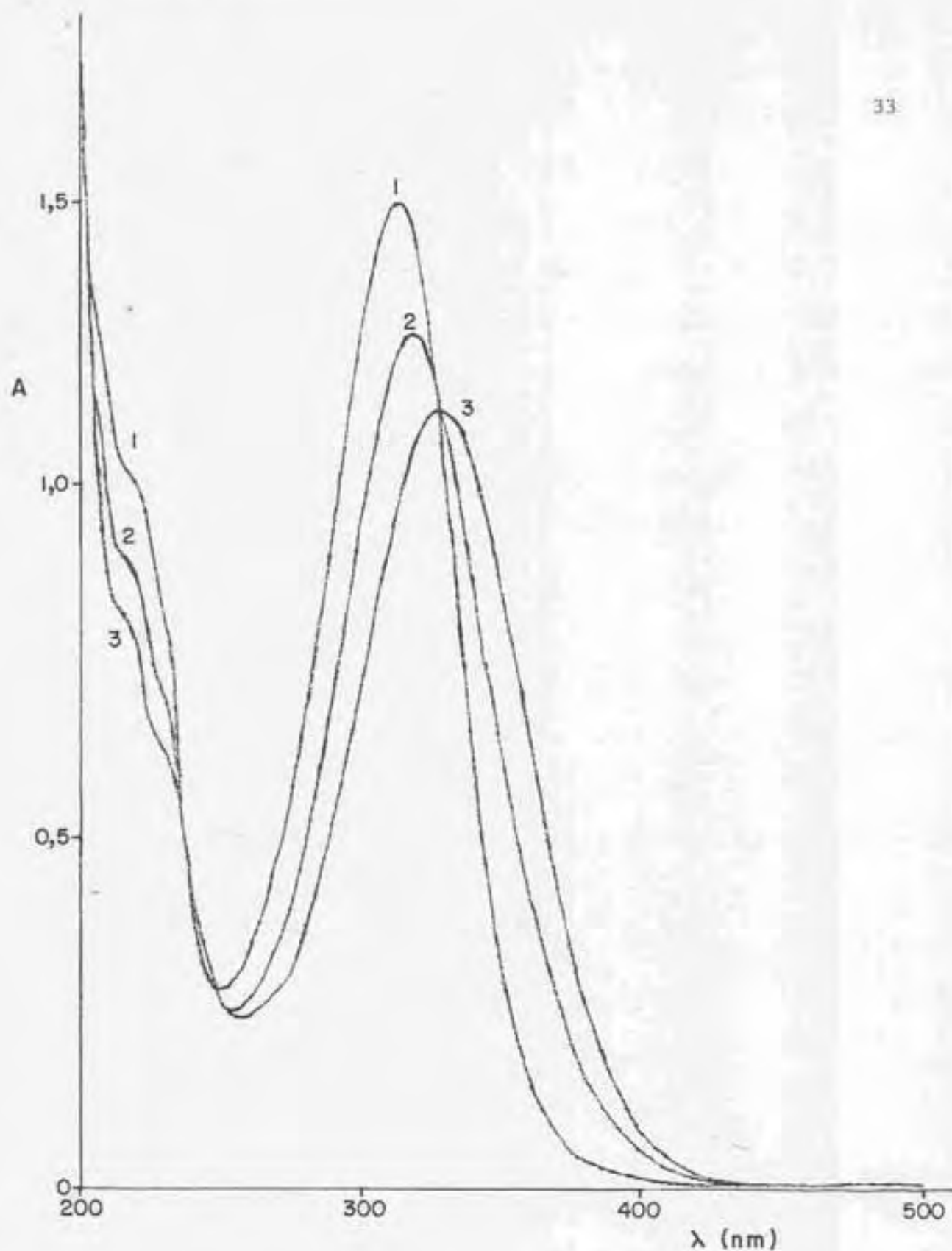


FIGURA 5 - Espectros de Absorção de 4-IP-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,0300M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 5,81 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaClO_4$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaClO_4$ $0,500M$.

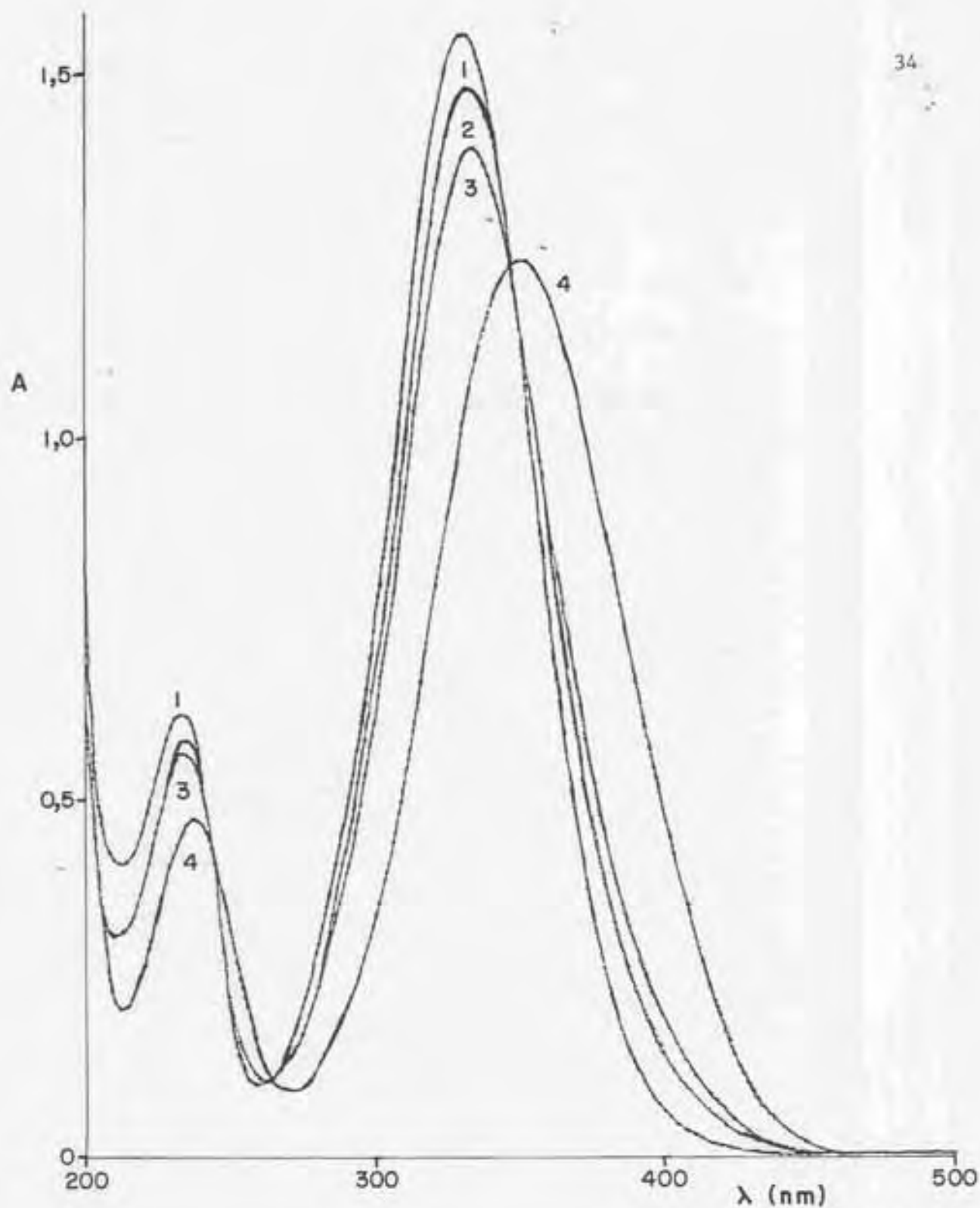


FIGURA 6 - Espectros de Absorção de 4-MeO-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 6,25 \times 10^{-3} M$; Curva 3: $[H] = 0,01195 M$; Curva 4: $[H] = 0,2362 M$. $C_L = 5,29 \times 10^{-5} M$. $I = 0,500 M$ ($NaClO_4$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaClO_4$ $0,500 M$.

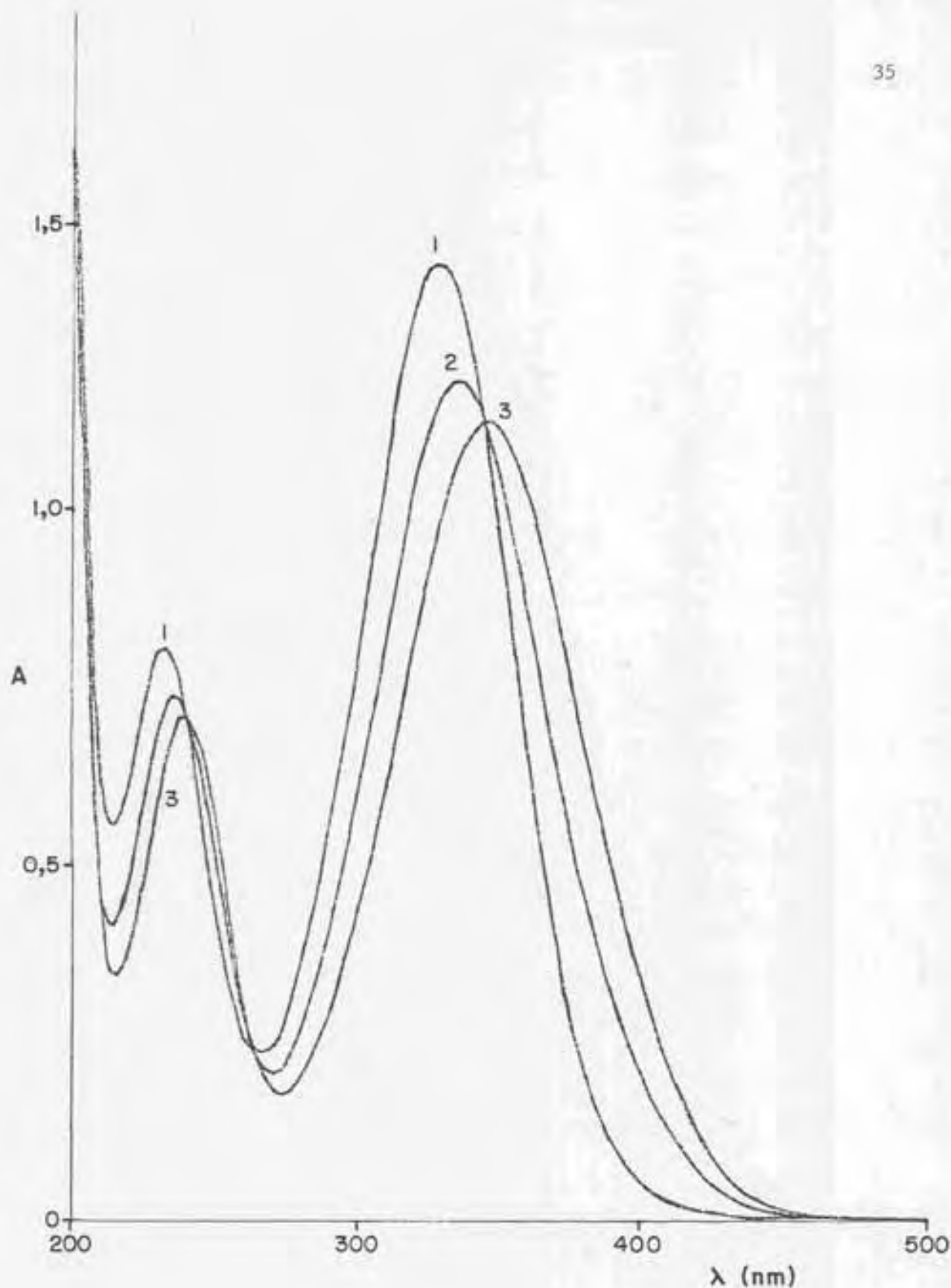


FIGURA 7 - Espectros de Absorção de 4-AA-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,0300M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 8,03 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaClO_4$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorção registradas contra $NaClO_4$ $0,500M$.

relativas às espécies ionizada, L^- , (A_I) e molecular, HL , (A_M):

$$A = A_I + A_M \quad (1)$$

As frações das formas ionizada e molecular são dadas por:

$$F_I = \frac{K_a}{[H] + K_a} \quad (2)$$

$$F_M = \frac{[H]}{[H] + K_a} \quad (3)$$

onde K_a representa a constante de dissociação do ácido. Denominando-se C a concentração total do ácido, i.e., $C = [L^-] + [HL]$ e levando-se em conta as equações (1) - (3), tem-se:

$$A = (\epsilon_I F_I + \epsilon_M F_M)bc \quad (4)$$

onde ϵ_I , ϵ_M e b representam, respectivamente, as absorptividades das espécies ionizada, molecular e o caminho óptico. Sendo $\epsilon = A/bc$, substituindo-se as expressões de F_I e F_M na equação (4) chega-se a:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_I K_a + \epsilon_M [H]}{[H] + K_a} \quad (5)$$

Se a experiência for conduzida mantendo-se constantes o caminho óptico e a concentração total do ácido cujo pK_a pretende-se determinar, a equação (5) pode ser escrita substituindo-se as absorptividades molares pelos valores apropriados e correspondentes das absorbâncias, tendo-se:

$$A = \frac{A_I K_a + A_M [H]}{[H] + K_a} \quad (6)$$

A equação (6) pode ser rearranjada sob duas formas, adaptando-se a diferentes situações:

$$pK_a = p[H] + \log \frac{A_I - A}{A - A_M} \quad (7)$$

$$pK_a = p[H] + \log \left(\frac{A - A_I}{A_M - A} \right) \quad (8)$$

Emprega-se a equação (7) quando $A_I > A_M$ e a equação (8) no caso inverso. Os valores de A_I e A_M são geralmente determinados através de experiências independentes, permitindo calcular um valor de pK_a para cada par $(A, [H])$, na equação (7) ou (8).

No caso dos ácidos benzalpirúvicos tem-se sempre $A_M > A_I$, nos comprimentos de onda selecionados para realizar as medidas. Os valores de A_I são facilmente determinados por via experimental; os de A_M só poderiam ser determinados experimentalmente em soluções fortemente ácidas, o que representa um sério inconveniente pois causa decomposição parcial das substâncias além de, em alguns casos, ultrapassar a força iônica adotada para a determinação do pK_a . A dificuldade pode ser, entretanto, contornada. Rearranjando-se convenientemente os termos da equação (6) tem-se:

$$A = A_M - \frac{K_a(A - A_I)}{[H]} \quad (9)$$

Assim, a representação gráfica de A vs. $(A - A_I)/[H]$ deve fornecer uma reta, permitindo a determinação de A_M por extrapolação. Esse foi o procedimento adotado no trabalho aqui descrito. Tendo em conta que os ácidos perclórico e nítrico são ácidos fortes, as concentrações hidrogeniônicas em cada uma das soluções examinadas foram consideradas como idênticas às respectivas

concentrações molares dos referidos ácidos. As condições experimentais adotadas, os dados obtidos e resultados encontram-se resumidos nas Tabelas V a XIII. A determinação de A_M , por extrapolação, conforme prevista pela equação (9), para os sistemas que encerram 4-MeO-BP e 4-AA-BP, acha-se demonstrada nas Figuras 8 e 9. Os espectros de absorção dos benzalpiruvatos, no intervalo espectral 330-500nm, em soluções de diferentes concentrações hidrogeniônicas, com força iônica ajustada pela adição de nitrato de sódio (Figuras 10 a 16) são análogos aos correspondentes obtidos em solução de perclorato de sódio (Figuras 1 a 7), como seria de se esperar.

II.2. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE DISSOCIAÇÃO DO ÁCIDO PIRÚVICO

A referida constante foi determinada potenciometricamente titulando-se um volume determinado de uma solução aquosa contendo mistura do α -ceto ácido e ácido nítrico, $I = 0,500M$, ajustada pela adição de $NaNO_3$, com solução padronizada de hidróxido de sódio, $I = 0,500M$ ($NaNO_3$). Conhecendo-se o volume inicial da solução a ser titulada (V_o), as concentrações iniciais de ácido pirúvico (C_L^i) e de ácido nítrico (C_A^i), a concentração da base (C_B^i) e a concentração hidrogeniônica, $[H]$, da solução a cada incremento da base titulante (v), torna-se possível calcular o número médio de íons hidrogênio unidos a cada molécula de ligante, $\bar{j}$, através da seguinte equação [120]:

$$\bar{j} = \frac{C_H - [H] + K_w [H]^{-1}}{C_L} \quad (10)$$

onde C_H , K_w e C_L representam a concentração total em íons hidrogênio dissociáveis, o produto iônico da água (estequiométrico) e a concentração total de li

gante, respectivamente. Nas condições experimentais acima especificadas:

$$C_H = C_T - [\text{NaOH}]; \quad C_T = C_L + C_A; \quad [\text{NaOH}] = \frac{v \cdot C_B^i}{V_o + v}$$

$$C_L = \frac{V_o C_L^i}{V_o + v}; \quad C_T = \frac{V_o C_T^i}{V_o + v}; \quad C_T^i = C_L^i + C_A^i$$

O valor da constante de protonação K_1^H , é função de $\bar{j}$ e $[\text{H}]$ e, para ácidos monopróticos [120]:

$$K_1^H = \frac{\bar{j}}{(1 - \bar{j}) [\text{H}]} \quad (11)$$

Obtêm-se, assim, um valor de K_1^H para cada par de valores $(\bar{j}, [\text{H}])$. A constante $\log K_w = 13,61$ $[25^\circ\text{C}, I = 0,500\text{M} (\text{NaClO}_4)]$ foi anteriormente determinada [121]. Os dados experimentais e resultados encontram-se na Tabela XIV.

TABELA V - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido Benzalpirúvico. Dados experimentais e Resultados.

$$C_L = 9,20 \times 10^{-5} M;$$

$$A_I = 0,1830 \text{ (p[H] = 9,45)};$$

$$A_M = 0,9071 \text{ (extrapolação)};$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C;$$

$$I = 0,500M \text{ (NaNO}_3\text{)};$$

$$\lambda = 345 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A_{345}	$\log X^*$	p[H]	pKa
0,001183	0,2036	-1,533	2,927	1,394
0,003442	0,2407	-1,062	2,463	1,401
0,01092	0,3374	-0,567	1,962	1,395
0,03456	0,5140	-0,074	1,461	1,387
0,06140	0,6183	0,178	1,212	1,390
0,1092	0,7095	0,426	0,962	1,388
0,2362	0,8027	0,774	0,627	1,401

$$* X = (A_{345} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,394 \pm 0,006$$

TABELA VI - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 2-Clorobenzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$C_L = 8,88 \times 10^{-5} M;$$

$$A_I = 0,2423 \text{ (p[H] = 9,45)};$$

$$A_M = 0,8630 \text{ (extrapolação)}$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C;$$

$$I = 0,500M \text{ (NaNO}_3\text{)};$$

$$\lambda = 345 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A ₃₄₅	log X*	p[H]	pKa
0,01091	0,3614	-0,624	1,962	1,338
0,01995	0,4310	-0,360	1,700	1,340
0,03459	0,5108	-0,118	1,461	1,343
0,06137	0,5959	0,122	1,212	1,334
0,1092	0,6790	0,375	0,962	1,337
0,2362	0,7590	0,696	0,627	1,323

$$* X = (A_{345} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,336 \pm 0,007$$

TABELA VII - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Clorobenzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$C_L = 1,061 \times 10^{-4} M;$$

$$A_I = 0,2500 \text{ (p[H] = 9,45)};$$

$$A_M = 1,3622 \text{ (extrapolação)};$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C;$$

$$I = 0,500M \text{ (NaNO}_3\text{)};$$

$$\lambda = 355 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A ₃₅₅	log X*	p[H]	pKa
0,01092	0,4792	-0,586	1,962	1,376
0,01995	0,6058	-0,327	1,700	1,373
0,03460	0,7528	-0,083	1,461	1,378
0,06139	0,9064	0,158	1,212	1,370
0,1092	1,0515	0,412	0,962	1,374
0,2259	1,1868	0,728	0,646	1,374

$$* X = (A_{355} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,374 \pm 0,003$$

TABELA VIII - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Metilbenzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$\begin{aligned}
 C_L &= 8,71 \times 10^{-5} \text{ M}; \\
 A_I &= 0,2410 \text{ (p[H] = 9,45)}; \\
 A_M &= 1,1280 \text{ (extrapolação)}; \\
 t &= 25,0 \pm 0,1^\circ \text{ C}; \\
 I &= 0,500 \text{ M (NaNO}_3\text{)}; \\
 \lambda &= 360 \text{ nm}; \\
 b &= 1 \text{ cm.}
 \end{aligned}$$

[H]	A_{360}	$\log X^*$	p[H]	pKa
0,006273	0,3643	-0,792	2,202	1,410
0,01092	0,4369	-0,547	1,962	1,415
0,01996	0,5411	-0,291	1,700	1,409
0,03457	0,6532	-0,061	1,461	1,400
0,06144	0,7854	0,201	1,211	1,412
0,1092	0,8965	0,452	0,962	1,414
0,2270	0,9982	0,766	0,644	1,410

$$* X = (A_{360} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,410 \pm 0,005$$

TABELA IX - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Isopropilbenzalpirúvico.

Dados Experimentais e Resultados.

$$C_L = 8,40 \times 10^{-5} M;$$

$$A_I = 0,2307 \text{ (p[H] = 9,45)};$$

$$A_M = 1,0220 \text{ (extrapolação)};$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C;$$

$$I = 0,500M \text{ (NaNO}_3\text{)};$$

$$\lambda = 360 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A ₃₆₀	log X [*]	p[H]	pKa
0,006273	0,3398	-0,796	2,203	1,407
0,01092	0,4042	-0,551	1,962	1,411
0,01996	0,5029	-0,280	1,700	1,420
0,03457	0,6029	-0,051	1,461	1,410
0,06144	0,7193	0,208	1,211	1,419
0,1092	0,8141	0,448	0,962	1,410
0,2362	0,9137	0,800	0,627	1,427

$$* X = (A_{360} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,415 \pm 0,007$$

TABELA X - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Metóxi-benzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$C_L = 1,000 \times 10^{-4} M;$$

$$A_I = 0,1466 \text{ (p[H] = 9,45);}$$

$$A_M = 1,1800 \text{ (extrapolação);}$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C;$$

$$I = 0,500M \text{ (NaNO}_3\text{);}$$

$$\lambda = 400 \text{ nm;}$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A ₄₀₀	log X*	p[H]	pKa	log da razão de ácido e base
0,006209	0,2976	24,32 -0,767	1,440 2,207	1,440	1,440
0,01092	0,3819	-0,530	1,432 1,962	1,432	1,431
0,01995	0,5085	-0,268	1,432 1,700	1,432	1,432
0,03460	0,6460	-0,029	1,432 1,461	1,432	1,432
0,06139	0,7912	0,219	1,431 1,212	1,431	1,431
0,1092	0,9194	0,472	1,434 0,962	1,434	1,434
0,2244	1,0343	0,785	1,434 0,649	1,434	1,434

$$* X = (A_{400} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,434 \pm 0,003$$

$$\frac{A_2 - A_1}{[H]}$$

TABELA XI - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Metóxi-benzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$C_L = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$A_I = 0,1291 \text{ (p[H]} = 9,45);$$

$$A_M = 1,1251 \text{ (extrapolação);}$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C};$$

$$I = 0,100 \text{ M (NaClO}_4\text{)};$$

$$\lambda = 400 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A ₄₀₀	log X*	p[H]	pKa
0,01005	0,3666	-0,504	1,998	1,494
0,02001	0,5098	-0,208	1,699	1,491
0,02998	0,6073	-0,034	1,523	1,489
0,05002	0,7361	0,193	1,301	1,494
0,07500	0,8252	0,366	1,125	1,491
0,1000	0,8840	0,496	1,000	1,496

$$* X = (A_{400} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,493 \pm 0,003$$

TABELA XII - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Metóxi-benzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$\begin{aligned}
 C_L &= 1,000 \times 10^{-4} \text{ M}; \\
 A_I &= 0,1828 \text{ (p[H]} = 9,45); \\
 A_M &= 1,3149 \text{ (extrapolação);} \\
 t &= 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C}; \\
 I &= 2,00\text{M (NaClO}_4\text{)}; \\
 \lambda &= 400 \text{ nm}; \\
 b &= 1 \text{ cm.}
 \end{aligned}$$

[H]	A ₄₀₀	log X*	p[H]	pKa
0,006012	0,4582	-0,493	2,221	1,728
0,01089	0,6030	-0,229	1,963	1,734
0,01993	0,7659	0,026	1,700	1,726
0,03456	0,9208	0,272	1,461	1,733
0,06136	1,0462	0,507	1,212	1,719
0,1092	1,1498	0,767	0,962	1,729
0,2362	1,2316	1,100	0,627	1,727

$$* X = (A_{400} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,728 \pm 0,005$$

TABELA XIII - Determinação Espectrofotométrica da Constante de Dissociação do Ácido 4-Acetamidobenzalpirúvico. Dados Experimentais e Resultados.

$$C_L = 1,124 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$A_I = 0,3288 \text{ (p[H]} = 9,45);$$

$$A_M = 1,0651 \text{ (extrapolação);}$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C};$$

$$I = 0,500 \text{ M (NaNO}_3);$$

$$\lambda = 380 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm.}$$

[H]	A_{380}	$\log X^*$	p[H]	pKa
0,006273	0,4281	-0,807	2,203	1,396
0,01092	0,4858	-0,567	1,962	1,395
0,01996	0,5765	-0,295	1,700	1,405
0,03457	0,6719	-0,059	1,461	1,402
0,06144	0,7740	0,185	1,211	1,396
0,1092	0,8651	0,429	0,962	1,391
0,2362	0,9578	0,768	0,627	1,395

$$* X = (A_{380} - A_I) / [H]$$

$$pKa = 1,397 \pm 0,005$$

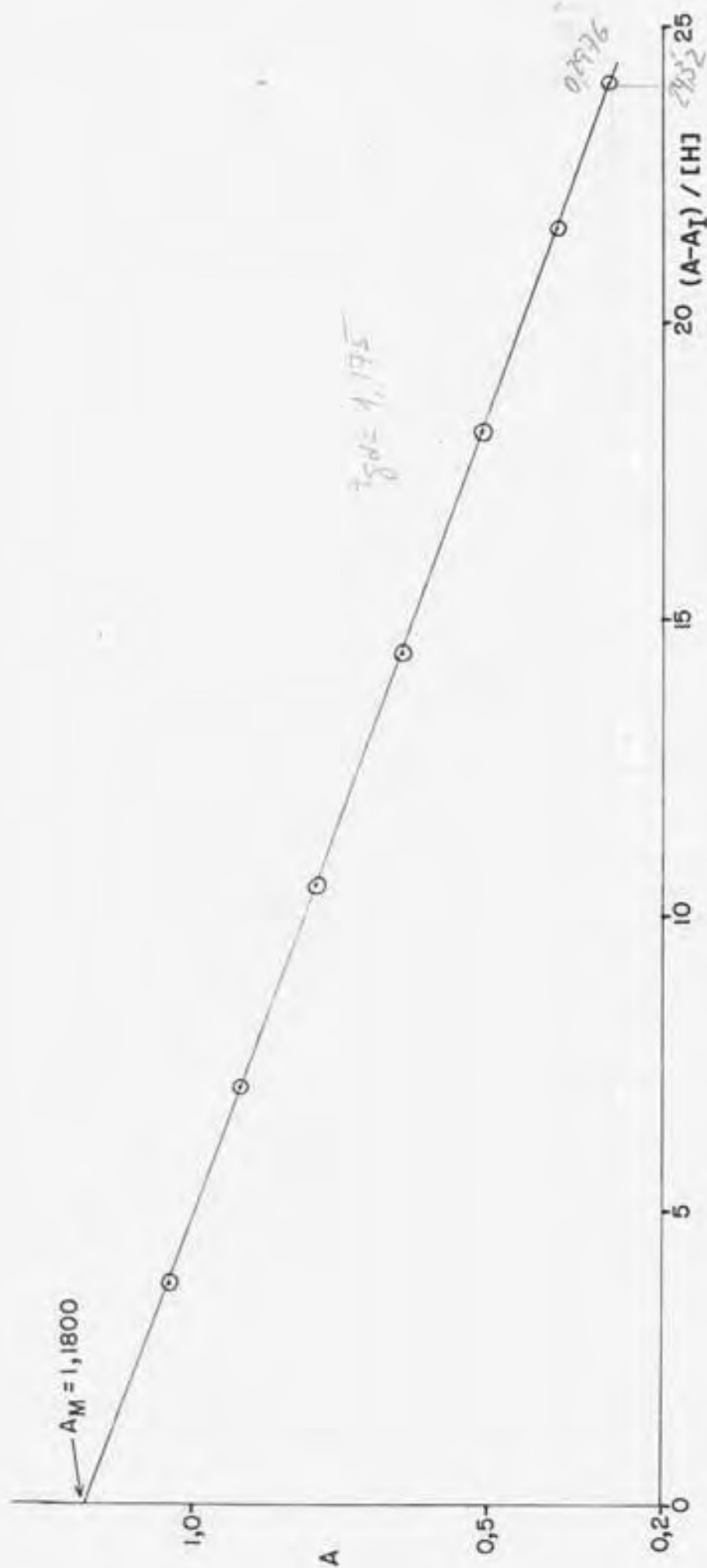


FIGURA 8 - 4-Metóxi benzalpiruvato, $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$. Determinação de A_M , por extrapolação. $C_L = 1,000 \times 10^{-4} M$; $\lambda = 400$ nm.

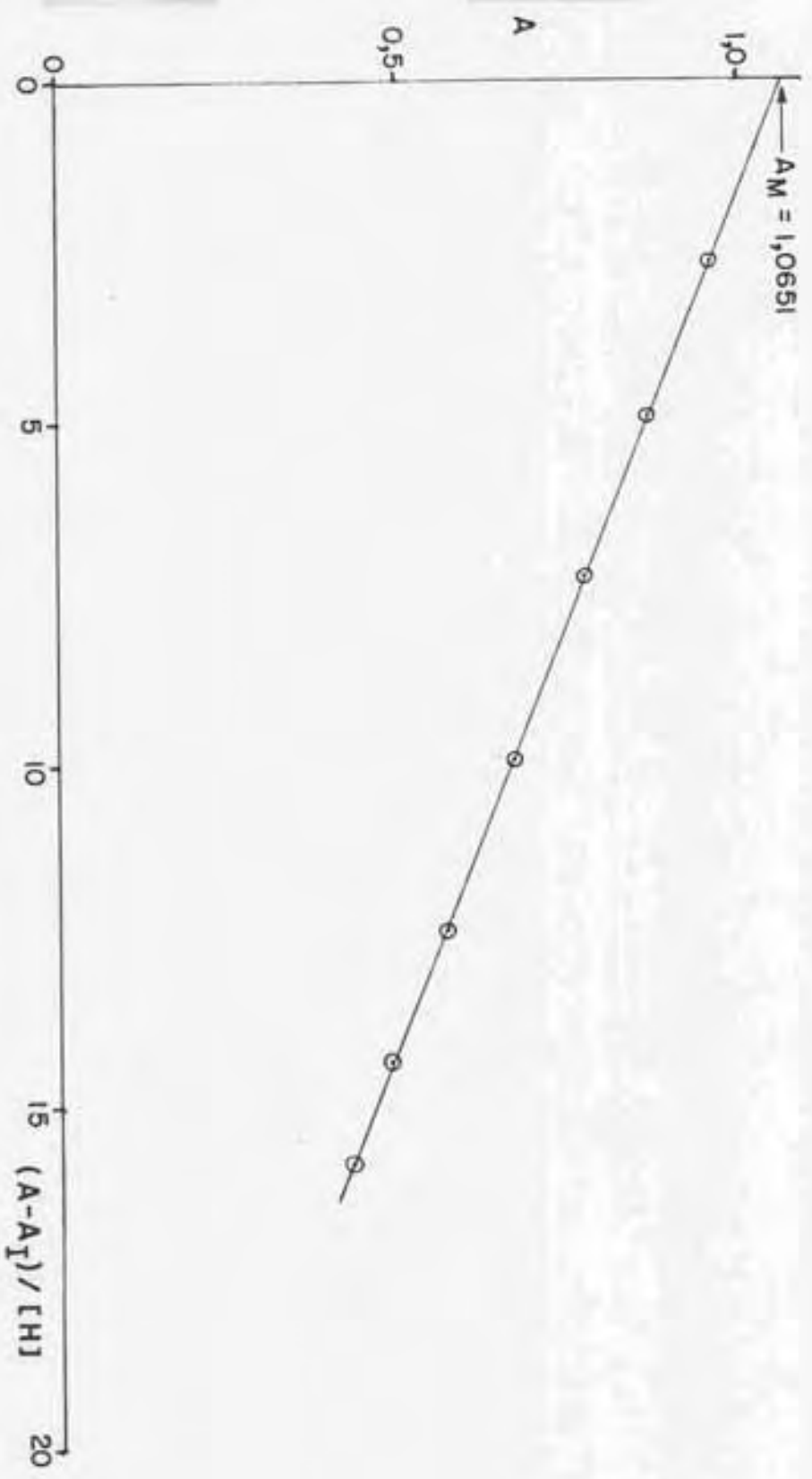


FIGURA 9 - 4-Acetaminobenzalpiruvato, $I = 0,500$ (NaNO₃), $t = 25^\circ\text{C}$.
 Determinação de A_M por extrapolação. $C_L = 1,124 \times 10^{-4} M$,
 $\lambda = 380 \text{ nm}$.

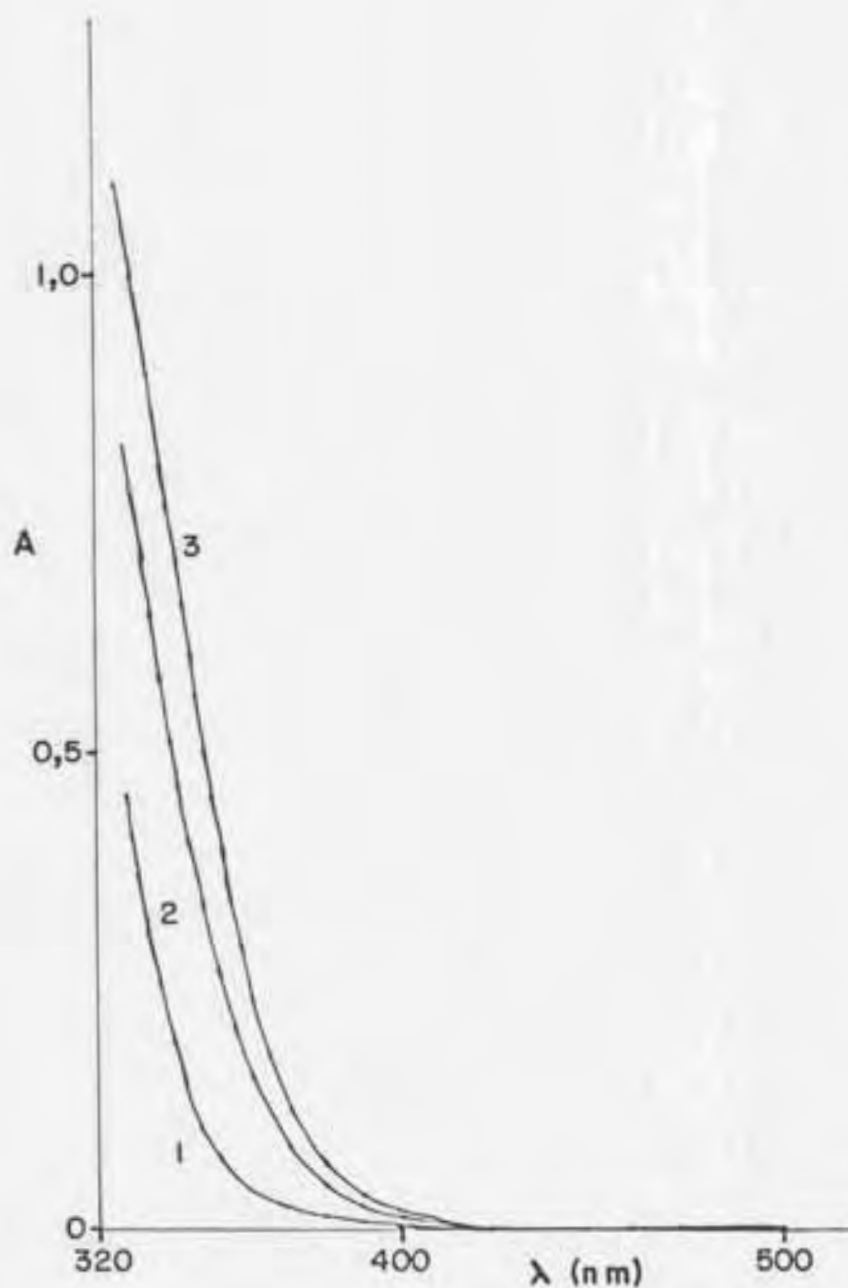


FIGURA 10 - Espectros de Absorção de Benzalpiruvato, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,0300M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 9,20 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ $0,500M$.

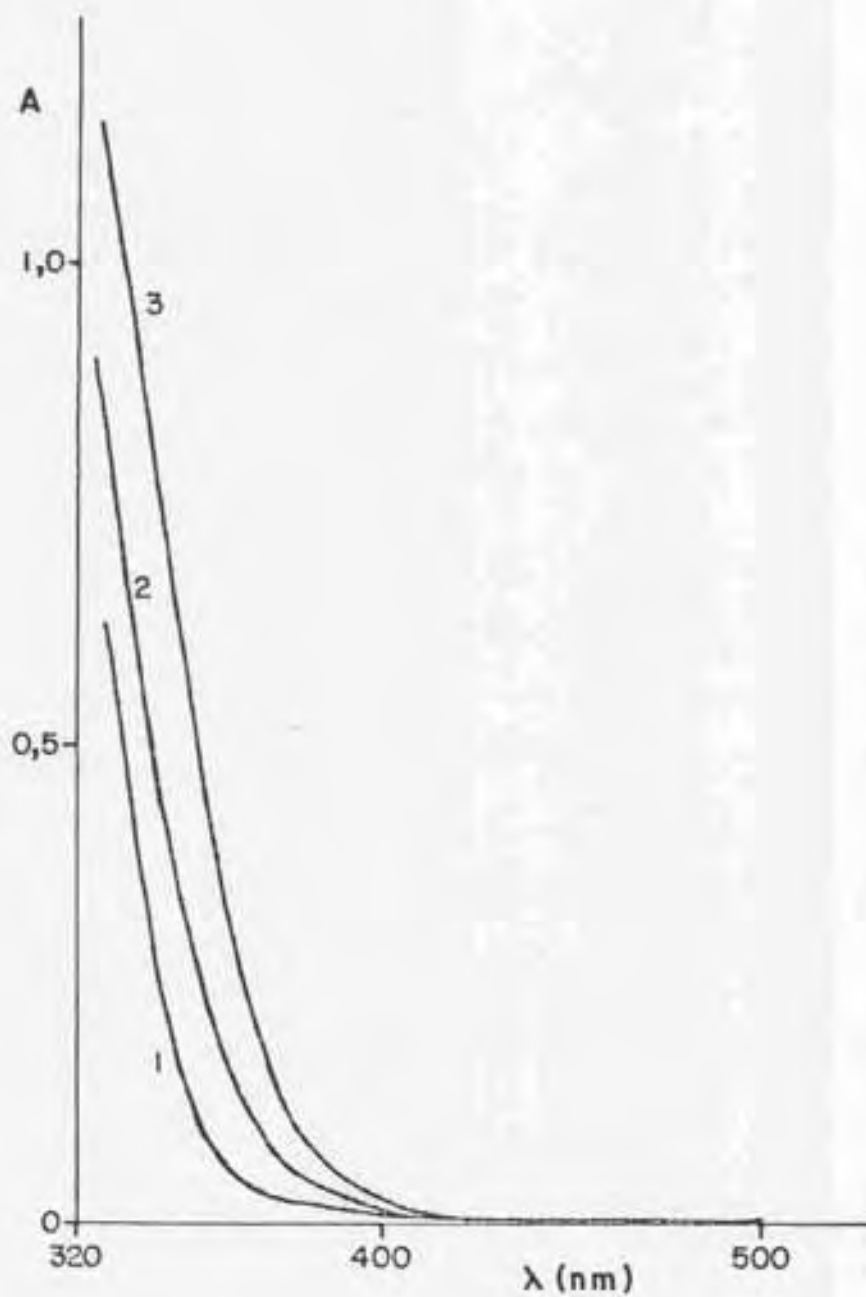
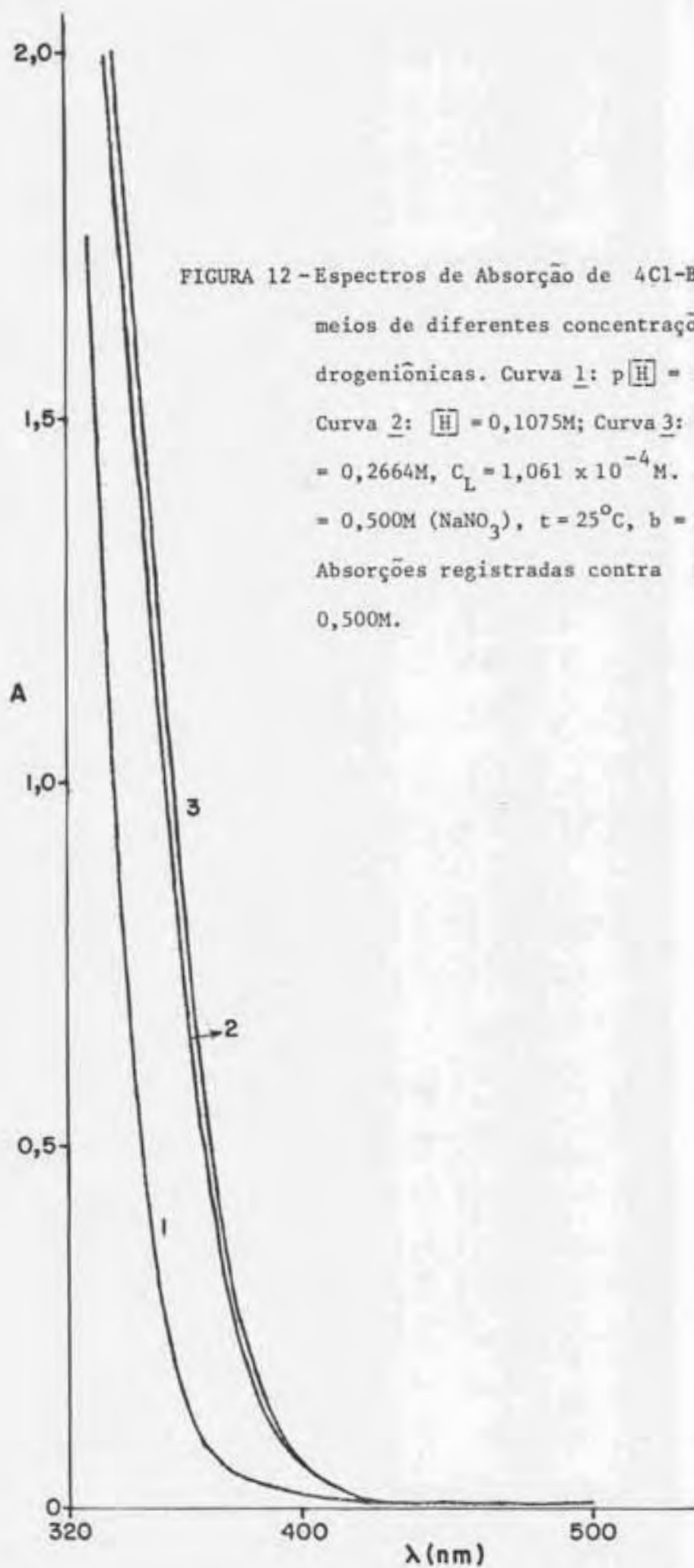


FIGURA 11 - Espectros de Absorção de 2Cl-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,0300M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 8,88 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^{\circ}C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas contra $NaNO_3$ $0,500M$.



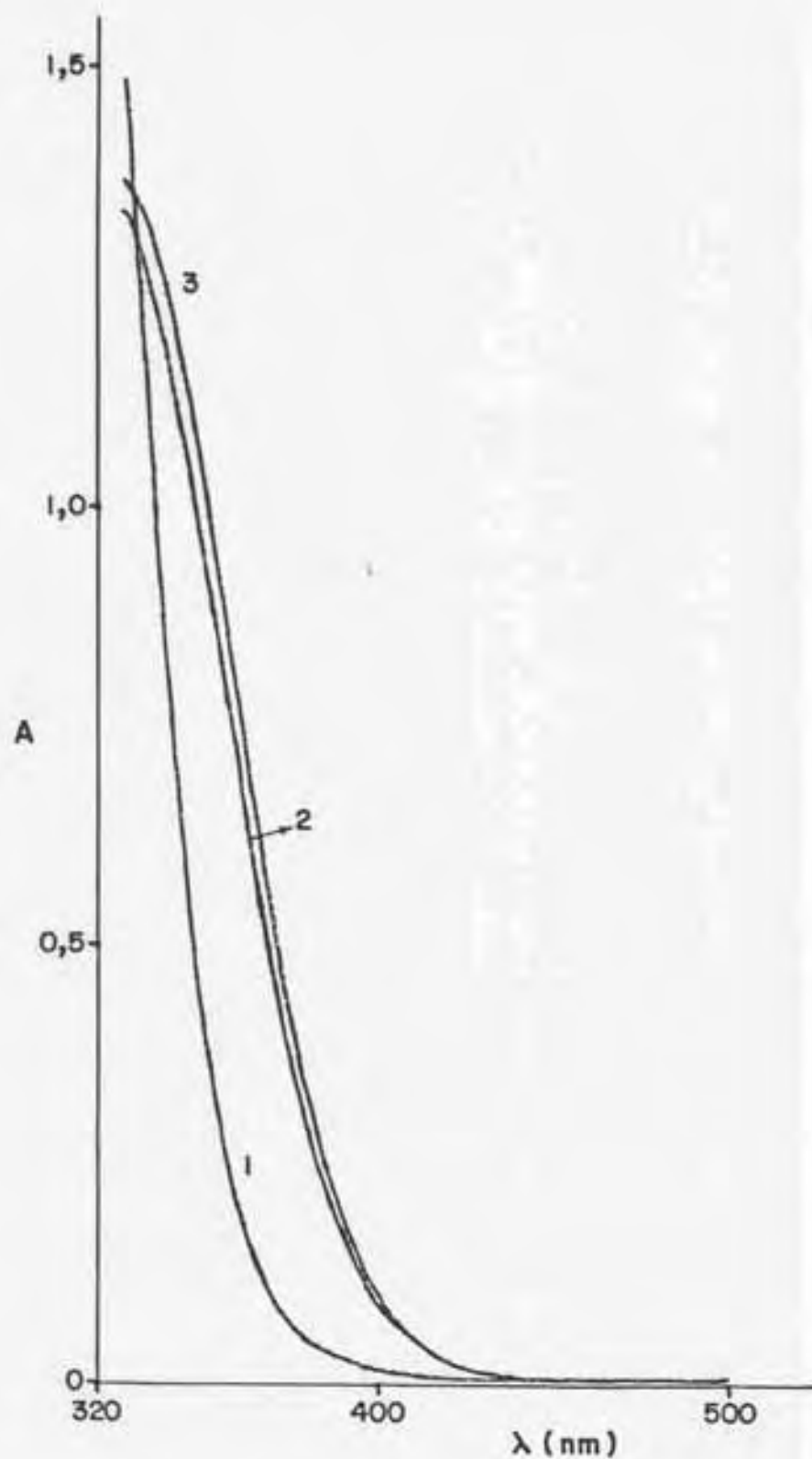


FIGURA 13 - Espectros de Absorção de 4-Me-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,1219M$; Curva 3: $[H] = 0,2438M$. $C_L = 8,04 \times 10^{-5}$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ $0,500M$.

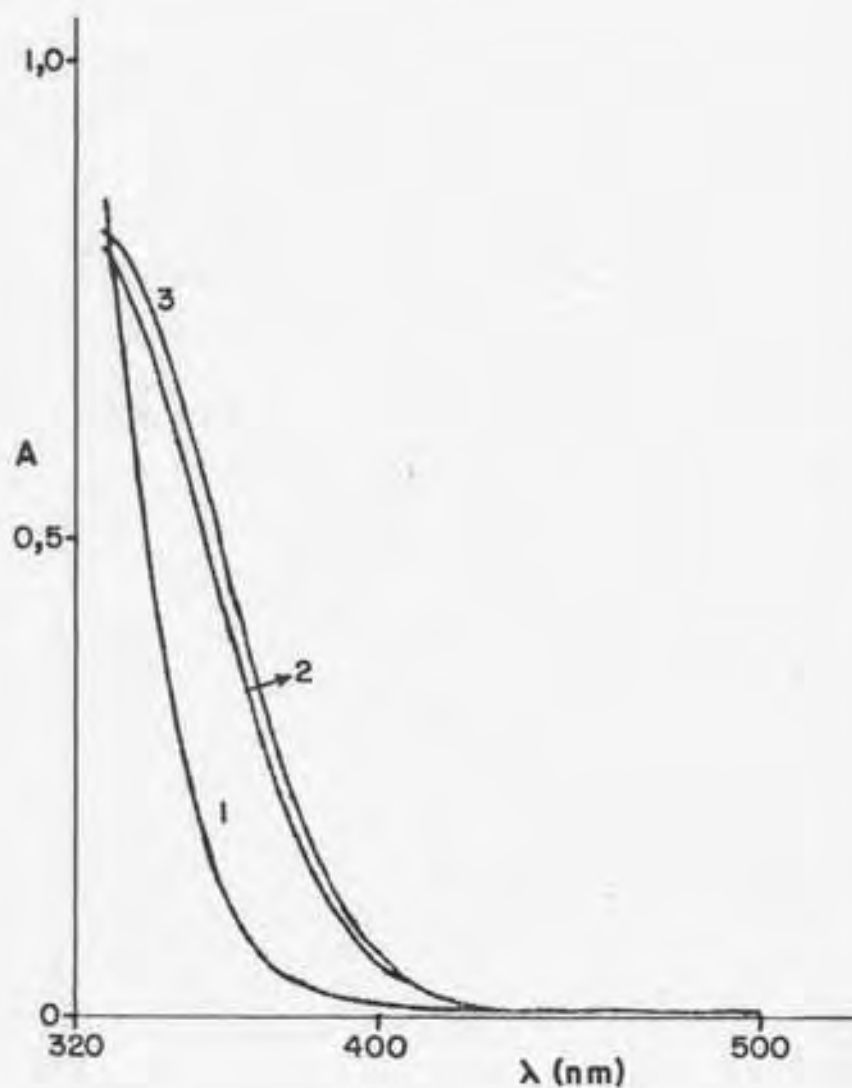


FIGURA 14 - Espectros de Absorção de 4-IP-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,1219M$; Curva 3: $[H] = 0,2438M$. $C_L = 4,58 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ $0,500M$.

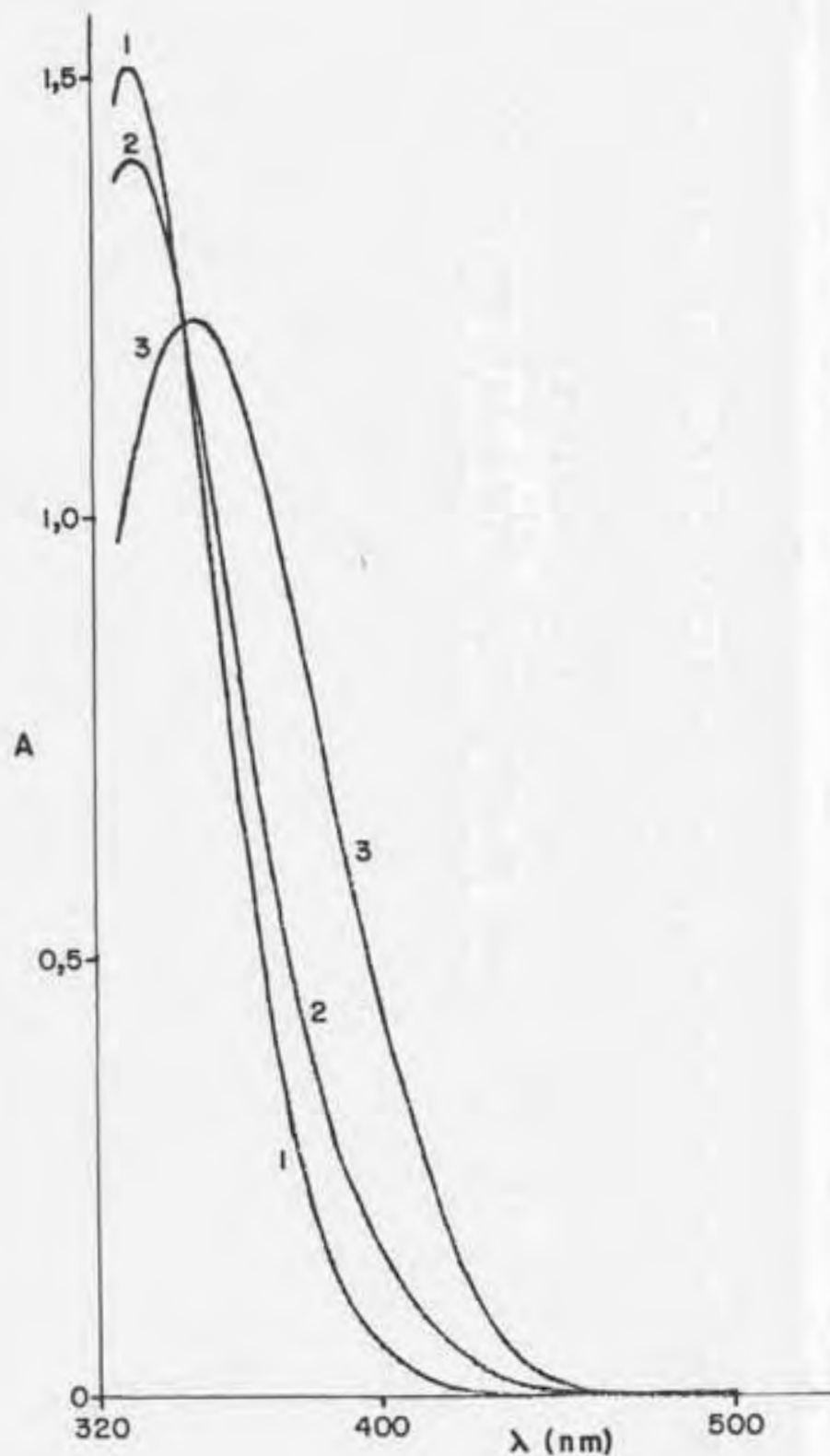


FIGURA 15 - Espectros de Absorção de 4-MeO-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$. Curva 2: $[H] = 0,01202M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 4,80 \times 10^{-5}M$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas contra $NaNO_3$ $0,500M$.

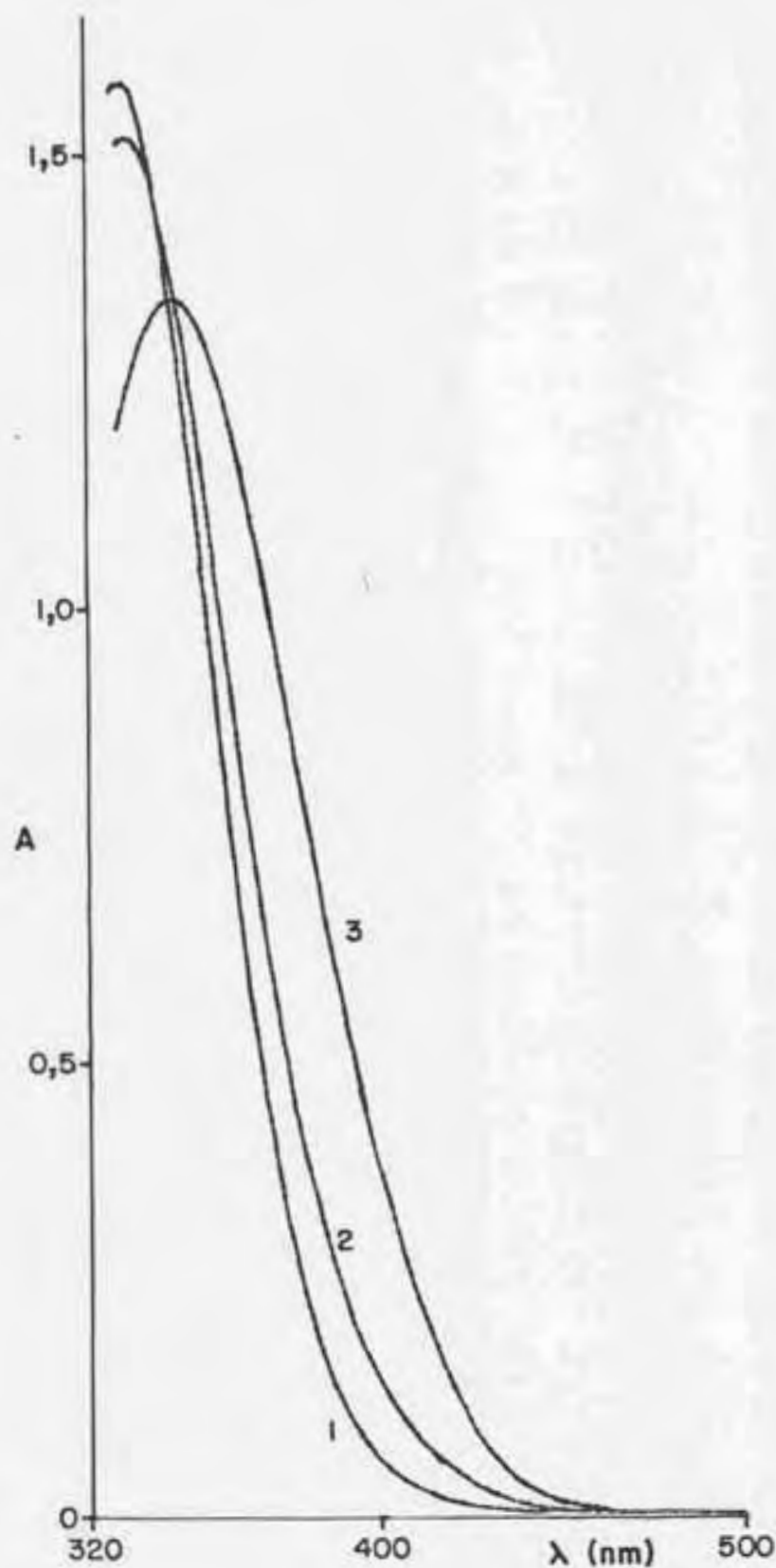


FIGURA 16 - Espectros de Absorção de 4-AA-BP, em meios de diferentes concentrações hidrogeniônicas. Curva 1: $p[H] = 9,45$; Curva 2: $[H] = 0,01202M$; Curva 3: $[H] = 0,2362M$. $C_L = 8,03 \times 10^{-5}M$; $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ $0,500M$.

TABELA XIV - Determinação da Constante de Protonação do Piruvato (Py). Dados Experimentais e Resultados.

$$A = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C};$$

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$C_L^i = 9,95 \times 10^{-3}M$$

$$C_B^i = 0,02486M;$$

$$C_A^i = 1,99 \times 10^{-2}M$$

$$V_o = 15,097 \text{ ml}$$

v(ml)	p [H]	$\bar{j}$	K_1^H	$\log K_1^H$
0,400	1,686	0,8062	201,9	2,305
0,600	1,697	0,7995	198,5	2,298
0,800	1,708	0,7928	195,4	2,291
1,000	1,720	0,7909	198,5	2,298
1,200	1,731	0,7841	195,5	2,291
1,400	1,742	0,7773	192,7	2,285
1,600	1,754	0,7749	195,4	2,291
1,800	1,765	0,7680	192,7	2,285
2,000	1,776	0,7653	195,1	2,290
2,200	1,788	0,7581	192,3	2,284
2,400	1,799	0,7507	189,6	2,278
2,600	1,811	0,7475	191,6	2,282
2,800	1,823	0,7440	193,3	2,286
3,000	1,834	0,7362	190,4	2,280
3,200	1,846	0,7322	191,8	2,283
3,400	1,858	0,7280	193,0	2,285
3,600	1,871	0,7234	193,9	2,288

TABELA XIV - Continuação

$v(\text{ml})$	$p[H]$	$\bar{j}$	K_1^H	$\log K_1^H$
3,800	1,882	0,7186	194,6	2,289
4,000	1,894	0,7135	195,1	2,290
4,200	1,906	0,7081	195,4	2,291
4,400	1,918	0,7024	195,4	2,291
4,600	1,931	0,6999	199,0	2,299
4,800	1,944	0,6970	202,2	2,305
5,000	1,955	0,6868	197,7	2,296
5,200	1,968	0,6832	200,3	2,302
5,400	1,981	0,6790	202,5	2,306
5,600	1,994	0,6745	204,4	2,310
5,800	2,007	0,6695	205,8	2,314
6,000	2,019	0,6609	203,6	2,309
6,200	2,031	0,6521	201,3	2,304
6,400	2,046	0,6518	208,1	2,318
6,600	2,058	0,6422	205,1	2,312
6,800	2,072	0,6379	207,9	2,318
7,000	2,085	0,6302	207,3	2,317

$$K_1^H = 197,0 \pm 5,4; \quad \log K_1^H = pK_a = 2,294 \pm 0,012; \quad pK_a = 2,29 \pm 0,01$$

CAPÍTULO III - CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS METÁLICOS.

III.1. SISTEMAS BINÁRIOS: DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE ESPÉCIES COMPLEXAS 1:1 E DE SUAS ABSORTIVIDADES MOLARES.

Numerosos métodos espectrofotométricos foram propostos visando-se a determinação de constantes de estabilidade de espécies complexas 1:1 e de parâmetros espectroscópicos a elas associadas [89,122-130]. Alguns desses métodos têm sido aperfeiçoados e extensivamente discutidos principalmente no que diz respeito aos critérios de aplicabilidade, propagação de erros ao longo das diversas etapas experimentais e de cálculo que antecedem a obtenção dos parâmetros requeridos, colocando-se em evidência as vantagens e limitações inerentes aos diferentes métodos [89,124,127-129,131]. No presente trabalho optou-se pela aplicação de um procedimento que conduziu a muito bons resultados na investigação de sistemas que envolvem complexos metálicos do DMBP e do 2Cl-DMBP [4,83,93,96]. Trata-se do método proposto por Frank e Oswalt [132], generalizado para sistemas em que além do complexo formado, também o ligante e/ou o sal metálico absorvem no(s) comprimento(s) de onda selecionado(s) para a investigação quantitativa [89,122] e adaptado de modo a operar-se com uma série de soluções que apresentam diferentes valores de $p[H]$ [133,134]. O método consiste, numa de suas versões, em efetuar-se medidas de absorbância (em comprimento de onda pré-fixado) e de $p[H]$ de uma série de soluções nas quais a concentração molar total em ligante (C_L) é mantida constante, variando-se a concentração molar total em íon metálico (C_M) de tal forma que em todas as soluções, $C_M \gg C_L$. Nessas condições, admitindo-se a exclusiva formação da espécie 1:1 (ML), aplica-se a seguinte equação [89,108,133,134]:

$$\frac{b \cdot C_M \cdot C_L \cdot K_a}{[A - (\epsilon_0 C_M + \epsilon_L C_L)] (K_a + [H])} + \frac{[A - (\epsilon_0 C_M + \epsilon_L C_L)] K_a}{(\Delta \epsilon_1)^2 (K_a + [H])} =$$

$$= \frac{1}{\Delta\epsilon_1 \beta_1} + \frac{1}{\Delta\epsilon_1} \left[\frac{(C_M + C_L)K_a}{K_a + [H]} \right] \quad (12)$$

onde:

b = caminho óptico (cm)

Ka = constante de dissociação do ácido HL

A = absorvância medida

ϵ_0 = absortividade molar do sal metálico ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

ϵ_L = absortividade molar do ligante ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

[H] = concentração molar em íons hidrogênio

$\Delta\epsilon_1 = \epsilon_1 - (\epsilon_0 + \epsilon_L)$

ϵ_1 = absortividade molar do complexo ML ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

β_1 = constante de estabilidade ou de formação da espécie ML = $[ML] / [M] \cdot [L]$

Quando não se dispõe de uma estimativa de ϵ_1 , valores preliminares dessa constante e de β_1 são obtidos aplicando-se a equação aproximada:

$$\frac{b \cdot C_M \cdot C_L \cdot K_a}{[A - (\epsilon_0 C_M + \epsilon_L C_L)] [K_a + [H]]} = \frac{1}{\Delta\epsilon_1 \beta_1} + \frac{1}{\Delta\epsilon_1} \left[\frac{(C_M + C_L)K_a}{K_a + [H]} \right] \quad (13)$$

na qual o segundo termo do lado esquerdo da equação (12) é provisoriamente desprezado. A representação gráfica do primeiro membro da equação (13) em função de $(C_M + C_L)K_a / (K_a + [H])$ deve fornecer, para coeficiente angular $1/\Delta\epsilon_1$ e para ordenada na origem, $1/\Delta\epsilon_1 \beta_1$. Tendo em vista os cálculos, alcança-se maior exatidão submetendo-se os dados experimentais ao tratamento pelo método dos mínimos quadrados. Esse procedimento foi sistematicamente adotado no presente trabalho, em todas as etapas de cálculo. Os valores de ϵ_0 e ϵ_L são facilmente determinados

através de experiências independentes, aplicando-se procedimentos usuais. A partir dos valores preliminares de ϵ_1 e β_1 , obtidos conforme especificado acima, os valores refinados dessas constantes foram determinados através de aproximações sucessivas, aplicando-se a equação (12). Os ciclos de aproximação foram repetidos até a convergência para as referidas constantes.

A faixa de $p[H]$ em que os sistemas são submetidos à investigação deve ser criteriosamente escolhida. Conforme anteriormente ressaltado [131], valores elevados de $p[H]$ proporcionam a hidrólise dos cátions, dando origem a hidróxos complexos, além de outras perturbações. Por outro lado, elevada acidez traz o inconveniente de que mesmo diminutos erros ou incertezas na medida da concentração hidrogeniônica afetam sensivelmente o valor determinado de β_1 ; esse efeito é tanto mais pronunciado quanto mais baixo o $p[H]$ em que se opera [131].

III.2. SISTEMA PERCLORATO DE COBRE(II)-2-CLORO-4-DIMETILAMINOBENZAL PIRUVATO.

O estudo da estabilidade foi realizada em meio aquoso, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e força iônica 0,100M, ajustada com perclorato de sódio. Os espectros de absorção de misturas contendo $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e 2Cl-DMBP, com C_M/C_L variando de 0 a 741 ($C_L = \text{constante}$), cobrindo o intervalo espectral 280-700 nm, encontram-se na Figura 17. A solução de ligante apresenta máximo de absorção a 410 nm. O exame do conjunto de espectros revela o aparecimento e crescente intensificação de um máximo de absorção situado a 535 nm à medida que eleva-se a relação C_M/C_L e o simultâneo decréscimo de outro máximo, situado a 410 nm, atribuível, predominantemente, ao ligante livre. Esses fatos mostram claramente a ocorrência de equilíbrio(s) com formação de complexo(s). A faixa espectral mais

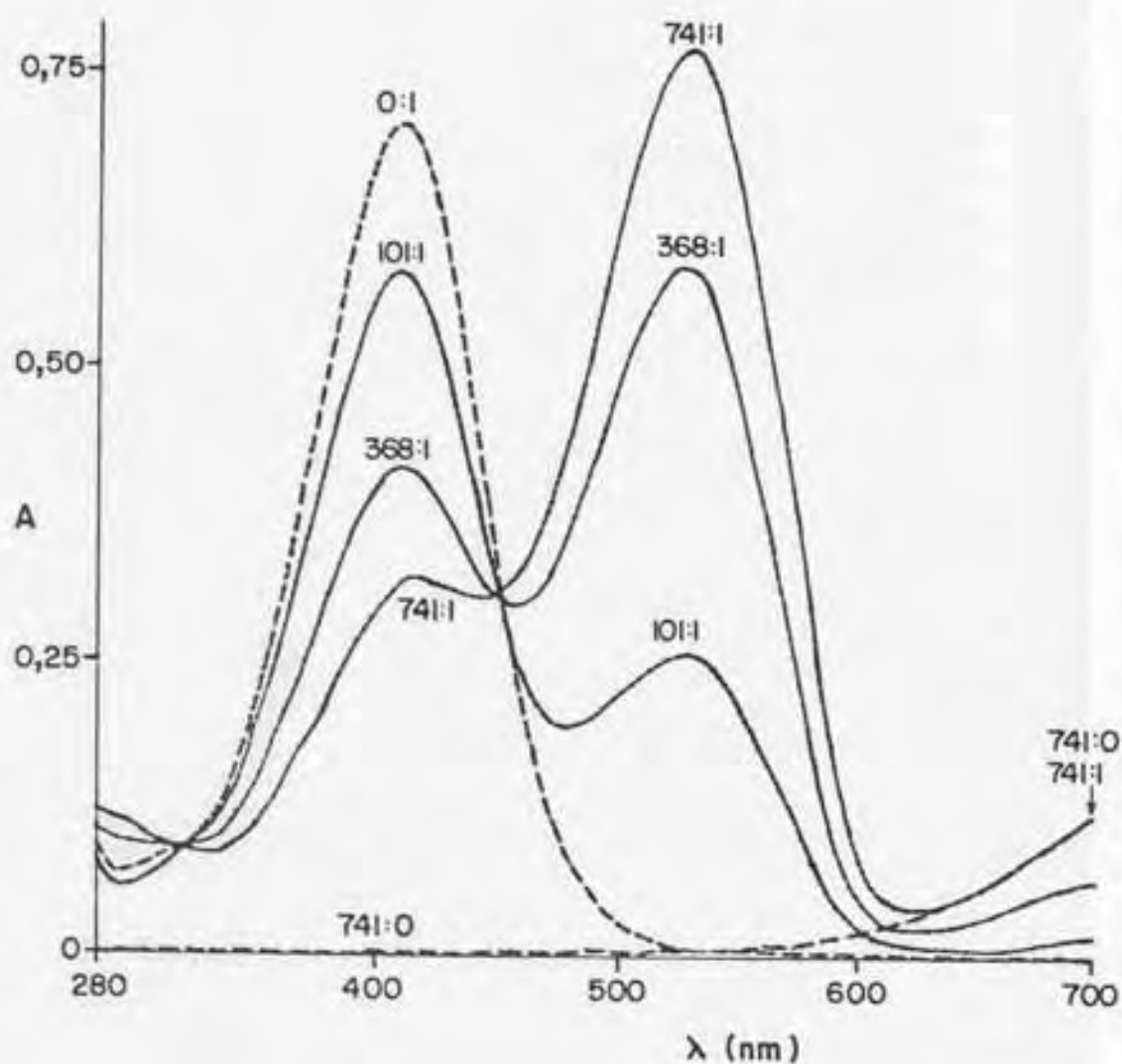


FIGURA 17 - Espectros de Absorção de misturas $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{-2Cl-DMBP}$. Relações $\text{Cu(II)} : 2\text{Cl-DMBP}$. $\text{pH} = 4,95\text{-}5,44$. $I = 0,100\text{ M}$ (NaClO_4), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1\text{ cm}$. $C_L = 2,43 \times 10^{-5}\text{ M}$. Absorções registradas relativamente a $\text{NaClO}_4\ 0,100\text{M}$.

favorável para um estudo quantitativo da complexação situa-se no intervalo 520-570 nm. A incidência de dois pontos isosbéticos (318 e 450 nm) indica a presença de pelo menos duas espécies absorventes nas condições experimentais estabelecidas [129,135].

Aplicou-se à matriz de absorbâncias contida na Tabela XV o procedimento desenvolvido por Coleman e colab. [135,136] visando-se determinar o número de espécies absorventes em solução. A representação gráfica dos valores, no teste para apenas uma espécie absorvente, fornece retas passando pela origem dos eixos coordenados para todos os comprimentos de onda, exceto para $\lambda=520$ nm; nesse caso a relação é também linear mas desvia-se ligeiramente da origem, sugerindo a presença de uma segunda espécie, que apresentaria absorção de radiação no comprimento de onda citado. A principal espécie absorvente no sistema, para $C_M/C_L > 1$, é, sem dúvida, a espécie complexa 1:1; a segunda espécie seria o 2Cl-DMBP que revela significativa absorvidade molar a 520 nm (Tabela XV). A contribuição do excesso de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ presente para a absorbância total é praticamente desprezível (as absorvidades molares desse sal, nas condições da experiência, situam-se entre 0,017 e 0,30 $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, no intervalo 520-570 nm).

O estudo da estabilidade do sistema foi realizado medindo-se as absorbâncias em nove comprimento de onda (faixa espectral: 520-570 nm) de soluções nas quais a concentração total de 2Cl-DMBP foi mantida aproximadamente constante, variando-se a concentração de Cu(II), de modo a manter sempre $C_M/C_L > 1$, favorecendo-se, assim, a formação exclusiva do complexo CuL^+ . Constatou-se experimentalmente que o equilíbrio é rapidamente estabelecido e que as soluções resultantes permanecem estáveis por um período mínimo de 30 minutos. Perclorato de sódio 0,100M foi usado como solução de referência para a realização de todas as medidas de absorbância. Os dados experimentais obtidos acham-se reunidos na Tabela XV. Esses dados foram inicialmente processados aplicando-se a equação (13), o que permitiu calcular valores preliminares de ϵ_1 e β_1 . Valores refinados

TABELA XV - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -2-Cloro-4-Dimetilaminobenzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absorvâncias Molares para a Espécie 1:1.

$I = 0,100M (\text{NaClO}_4)$ $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\text{pK}_a = 3,20 [82]$

$C_M \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda (\text{nm})$ p[H]	Absorvância ($b = 1 \text{ cm}$)								
			520	530	535	540	545	550	560	565	570
1,513	2,437	5,61	0,1658	0,1715	0,1714	0,1681	0,1631	0,1512	0,1256	0,1130	0,0982
2,457	2,436	5,47	0,2429	0,2533	0,2536	0,2489	0,2391	0,2244	0,1870	0,1678	0,1492
3,016	2,430	5,44	0,2820	0,2948	0,2951	0,2902	0,2792	0,2625	0,2187	0,1963	0,1711
4,246	2,433	5,39	0,3582	0,3753	0,3765	0,3701	0,3565	0,3349	0,2798	0,2508	0,2185
5,414	2,428	5,33	0,4166	0,4374	0,4387	0,4317	0,4157	0,3910	0,3273	0,2919	0,2555
8,978	2,437	5,20	0,5503	0,5795	0,5819	0,5729	0,5517	0,5191	0,4345	0,3890	0,3395
12,04	2,425	5,10	0,6291	0,6634	0,6660	0,6555	0,6312	0,5942	0,4977	0,4446	0,3894
15,06	2,427	5,04	0,6868	0,7244	0,7273	0,7162	0,6902	0,6496	0,5443	0,4877	0,4262
18,00	2,430	4,95	0,7292	0,7690	0,7722	0,7601	0,7322	0,6897	0,5788	0,5169	0,4525
ϵ_o			0,0166	0,0720	0,0886	0,1160	0,1831	0,1722	0,1768	0,2660	0,3041
ϵ_L			378,4	131,6	111,1	69,90	32,90	4,101	0	0	0
$\beta_1 (\text{prel.})^*$			112,2	113,9	113,5	113,7	114,0	113,8	112,3	113,7	112,8
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4} (\text{prel.})^*$			4,5028	4,7304	4,7569	4,6798	4,4985	4,2408	3,5702	3,1656	2,7709
$\beta_1 (\text{ref.})^{**}$			112,2	113,9	113,6	113,7	114,1	113,8	112,3	113,8	112,9
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4} (\text{ref.})^{**}$			4,4995	4,7286	4,7534	4,6763	4,4951	4,2377	3,5676	3,1632	2,7688

* Equação (13)

$$\beta_1 (\text{prel.}) = 113,3 \pm 0,7$$

$$\beta_1 (\text{ref.}) = 113,4 \pm 0,7$$

** Equação (12)

$$\log \beta_1 (\text{prel.}) = 2,054 \pm 0,003$$

$$\beta_1 (\text{ref.}) = 2,054 \pm 0,003$$

para essas constantes foram posteriormente calculados através de aproximações sucessivas, aplicando-se a equação (12). Constantes preliminares e finais estão incluídas na Tabela XV.

Na Figura 18 estão representadas algumas das retas obtidas através da aplicação da equação (13) aos dados que se encontram na Tabela XV. A ausência de pontos dispersos fortalece as evidências qualitativas no que tange à exclusiva existência do complexo que apresenta apenas um ligante coordenado ao íon central. A constante β_1 pôde ser obtida com bastante precisão, conforme atestam os resultados contidos na Tabela XV. A constância de β_1 em função dos comprimentos de onda examinados sugere a ausência de espécies polinucleares no sistema.

III.3. SISTEMA NITRATO DE COBRE(II)-BENZALPIRUVATO,

Apesar da reduzida solubilidade do complexo $\text{Cu}(\text{2Cl-DMBP})^+$ [18] torna-se possível o estudo do sistema correspondente, conforme demonstrado em III.2, uma vez que notadamente devido à intensa banda de transferência de carga inerente a esse sistema, com máximo localizado a 535 nm, é possível operar com concentrações de ligante da ordem de 10^{-5}M ; obtêm-se, assim, soluções límpidas. As características dos sistemas que encerram Cu(II) e derivados do benzalpiruvato portando, como substituinte em posição para do anel benzênico, o grupo dimetilamino revelam-se favoráveis a tal ponto que chegou-se a adaptar e propor o sistema Cu(II)-DMBP para fins didáticos [137,138].

No caso do benzalpiruvato, ao misturar solução de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,12M com solução $3 \times 10^{-5}\text{M}$ do ligante não se observa qualquer desenvolvimento de cor avermelhada; há apenas uma ligeira mudança na tonalidade da cor azul originalmente devida ao sal de Cu(II) . Experiências subseqüentes com esse sistema reve-

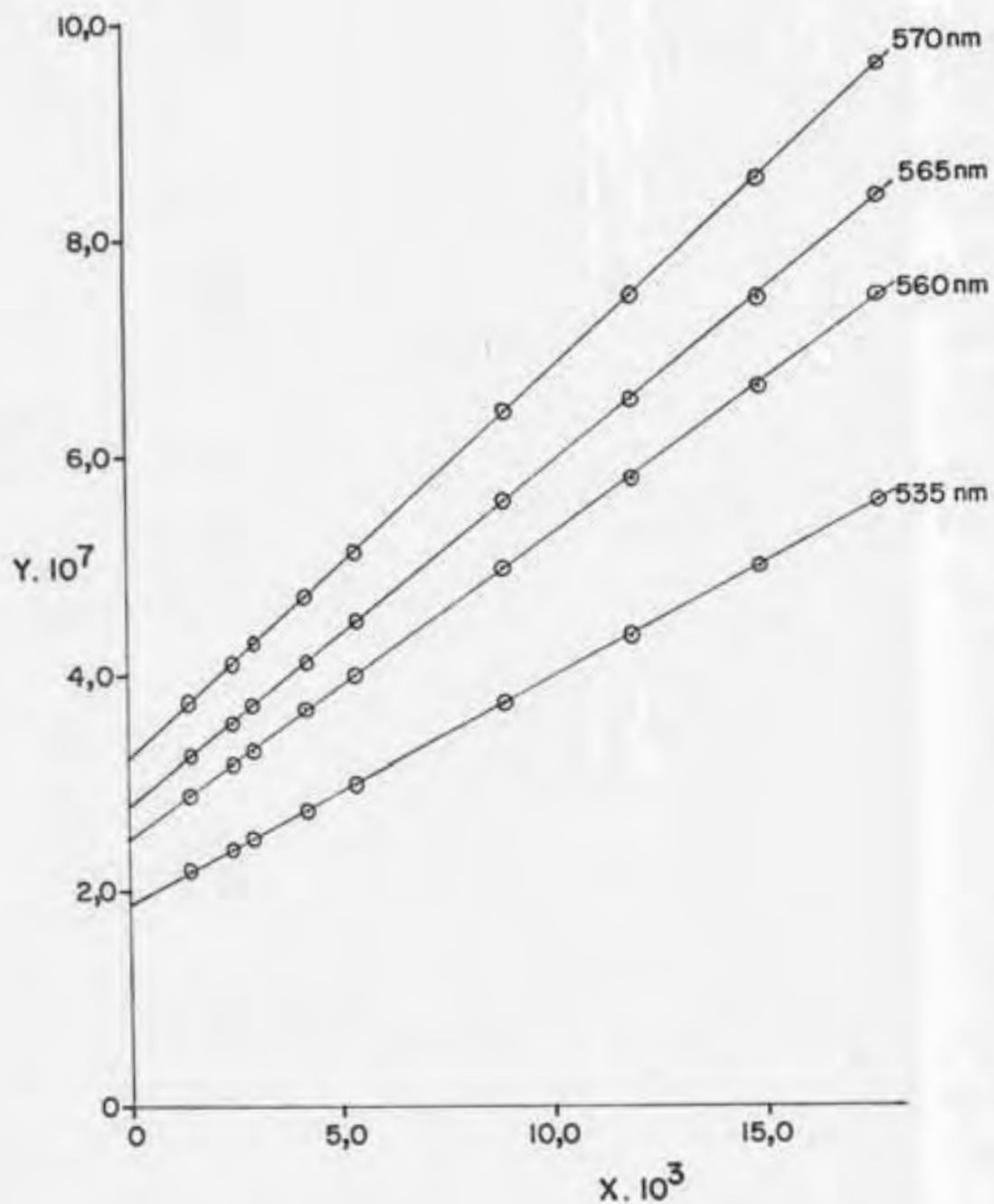


FIGURA 18 - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2-2\text{Cl}-\text{DMBP}$. $I = 0,100\text{M}$ (NaClO_4), $t = 25^\circ\text{C}$.
Verificação da linearidade prevista pela equação (13),
com dados contidos na Tabela XV.

laram que um dos principais obstáculos que deveria ser superado objetivando-se a sua investigação residia na baixa solubilidade proporcionada em meio aquoso, característica que, conforme anteriormente mencionado, também se verifica para os sistemas que encerram íons metálicos e DMBP ou 2Cl-DMBP [17,18]. Assim, quando a concentração final de BP em solução é igual ou superior a 10 mM, a adição de Cu(II) na forma de nitrato, perclorato ou metanosulfonato, de maneira que sua concentração final na solução resultante seja 0,12M, provoca o imediato aparecimento de precipitado levemente amarelado. A adição ao sistema, para fins de ajuste da força iônica a 0,500M, de nitrato de sódio, perclorato de sódio ou metanosulfonato de sódio, respectivamente, antes da adição de Cu(II), ou a variação de $p[H]$ no intervalo 3,20-5,10, não evita o aparecimento desse precipitado. Reduzindo-se a concentração de BP para 5 mM, mantendo-se a concentração de Cu(II) em 0,12M e ajustando-se a força iônica a 0,500M, pela adição de $NaNO_3$, a solução resultante ($p[H] = 3,63$) mantém-se límpida por aproximadamente 40 minutos, período após o qual visualiza-se o início de separação do precipitado supra referido. Os espectros de absorção das soluções de Cu(II), BP e da mistura Cu(II) e BP acham-se reproduzidos na Figura 19. O conjunto de espectros evidencia que a discriminação, na região do máximo situado a 810 nm, é bastante diminuta (i.e., inferior a 0,05 em absorbância), mesmo para $C_L/C_M = 24$, indicando ser inviável o aproveitamento desse máximo para uma abordagem quantitativa da complexação. É possível preparar soluções que permaneçam límpidas por período de tempo superior, reduzindo-se ainda mais a concentração de BP e fixando-se as demais variáveis conforme acima especificado; nesses casos, entretanto, a discriminação, em termos de absorbância, torna-se ainda menos significativa.

Observando-se, entretanto, os espectros contidos na figura 19, constata-se que na região espectral 350-430 nm há sensível discriminação entre as curvas; o sal de Cu(II) praticamente não absorve nessa região. O fato mereceu atenção pois sugere a possibilidade de operar-se com concentrações bastante

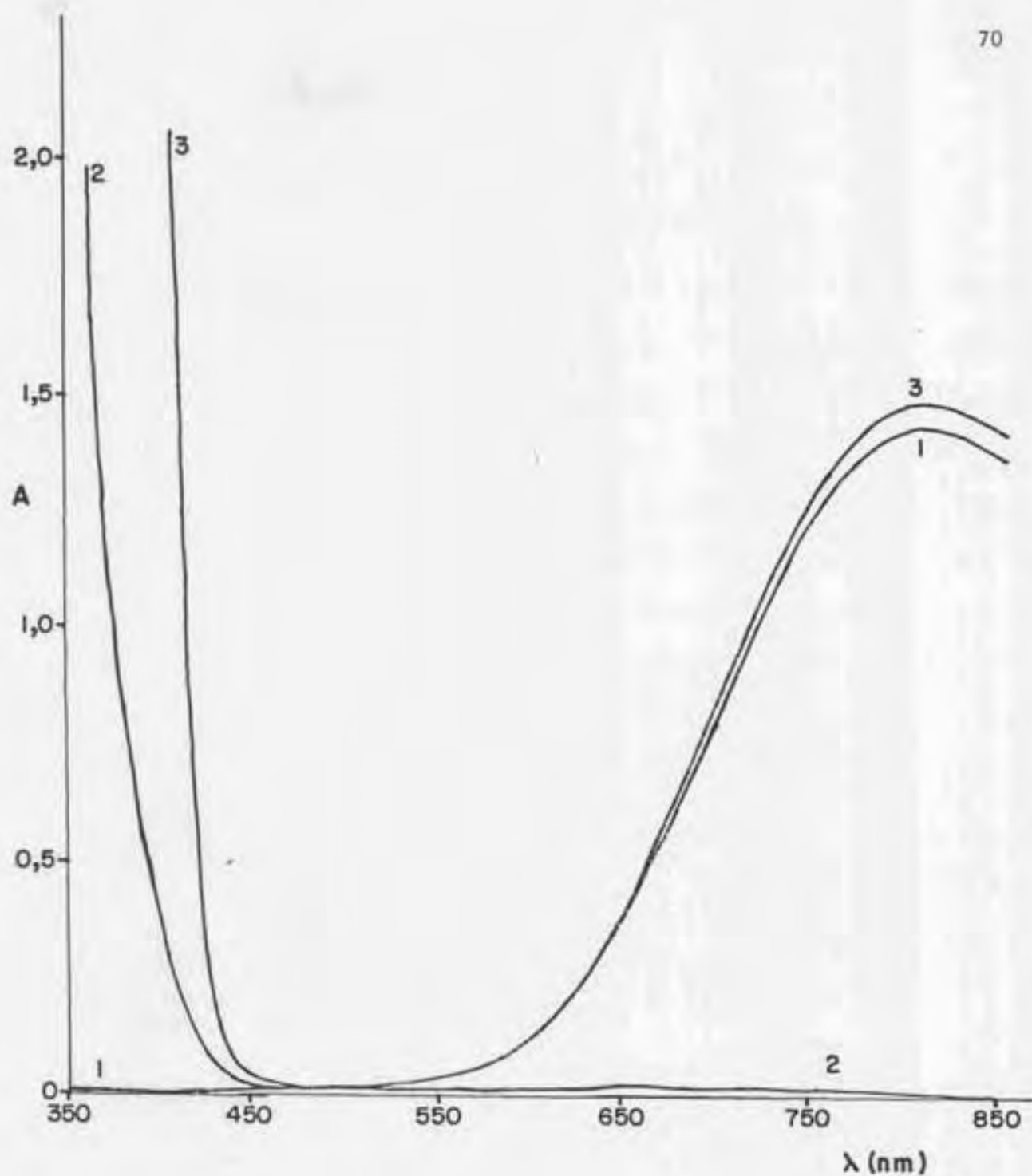


FIGURA 19 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Benzalpiruvato. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,12\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,61$; Curva 2: $C_L = 5 \times 10^{-3}\text{M}$, $C_M = 0$, $p[\text{H}] = 6,05$; Curva 3: $C_L = 5 \times 10^{-3}\text{M}$, $C_M = 0,12\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,93$. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1\text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a NaNO_3 $0,500\text{M}$.

reduzidas de ligante e, conseqüentemente, com elevadas relações C_M/C_L , evitando-se, ao mesmo tempo, o aparecimento de precipitados. A viabilidade de estudo foi confirmada em experiência subsequente, na qual as concentrações finais de ligante e de Cu(II) foram fixadas em $9,20 \times 10^{-5} M$ e $0,1200 M$, respectivamente. O conjunto de espectros de absorção (Figura 20) revela sensível discriminação, indicando o intervalo espectral 350-380 nm como o mais adequado para a abordagem do sistema. Essa abordagem foi efetuada, ajustando-se a força iônica das soluções a $0,500 M$, pela adição de $NaNO_3$. As condições experimentais adotadas, os dados experimentais obtidos e os resultados derivados dos mesmos encontram-se na Tabela XVI. A Figura 21 contém as retas oriundas da aplicação da equação (12) aos dados - previamente processados através da equação (13) - consignados na Tabela XVI.

III.4, SISTEMAS BINÁRIOS DO NITRATO DE COBRE(II) COM 2-CLOROBENZALPIRUVATO, 4-CLOROBENZALPIRUVATO, 4-METILBENZALPIRUVATO, 4-ISOPROPILBENZALPIRUVATO, 4-METÓXIBENZALPIRUVATO OU 4-ACETAMIDOBENZALPIRUVATO,

Todos esses sistemas, que apresentam comportamento espectral semelhante àquele que incorpora o benzalpiruvato, foram investigados em meio aquoso, a $25^\circ C$, e força iônica ajustada a $0,500 M$ pela adição de $NaNO_3$. O sistema que envolve 4-MeO-BP foi, adicionalmente, estudado em forças iônicas $0,100$ e $2,00 M$, ajustadas adicionando-se $NaClO_4$. Os dados experimentais foram obtidos e processados conforme descrito em III.2. Verificou-se, para todos esses sistemas, que os equilíbrios são rapidamente estabelecidos e que as soluções permanecem estáveis por um período mínimo de 30 minutos. Na Tabela XVII acham-se resumidas as condições experimentais adotadas e os resultados obtidos.

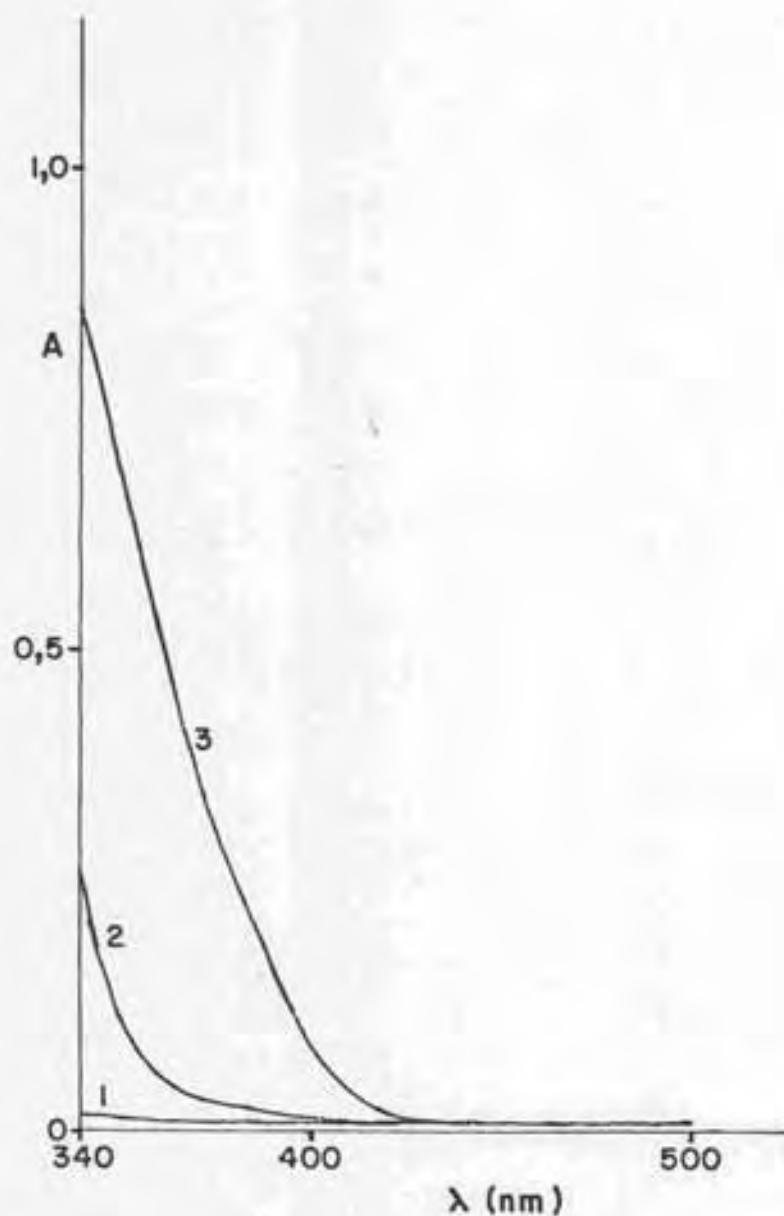


FIGURA 20 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Benzalpiruvato. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,1200M$, $p[\text{H}] = 3,89$; Curva 2: $C_L = 9,20 \times 10^{-5}M$, $C_M = 0$, $p[\text{H}] = 5,23$; Curva 3: $C_L = 9,20 \times 10^{-5}M$, $C_M = 0,1200M$, $p[\text{H}] = 3,93$. $I = 0,500M$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a NaNO_3 $0,500M$.

TABELA XVI - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Benzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1.

$$I = 0,500M(\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$pK_a = 1,394$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda(\text{nm})$ $p[H]$	Absorbância (b = 1 cm)			
			350	360	370	380
1,997	9,190	4,56	0,2985	0,2026	0,1390	0,0969
3,001	9,192	4,45	0,3668	0,2596	0,1821	0,1272
3,999	9,200	4,37	0,4247	0,3080	0,2176	0,1526
6,013	9,206	4,19	0,5209	0,3886	0,2776	0,1951
7,972	9,171	4,11	0,5925	0,4481	0,3219	0,2263
9,975	9,180	4,02	0,6514	0,4980	0,3589	0,2524
11,98	9,189	3,94	0,6982	0,5371	0,3880	0,2728
13,98	9,188	3,88	0,7388	0,5706	0,4128	0,2903
ϵ_o			0,0715	0,0379	0,0200	0,0157
ϵ_L			1340	600,0	309,8	197,8
$\beta_1(\text{prel.})^*$			10,14	10,25	10,14	10,39
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}(\text{prel.})^*$			12,619	10,102	7,380	5,174
$\beta_1(\text{ref.})^{**}$			10,15	10,26	10,14	10,39
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}(\text{ref.})^{**}$			12,615	10,099	7,378	5,172

* - Equação (13)

** - Equação (12)

$$\beta_1(\text{prel.}) = 10,2 \pm 0,1$$

$$\log \beta_1(\text{prel.}) = 1,010 \pm 0,005$$

$$\beta_1(\text{ref.}) = 10,2 \pm 0,1$$

$$\log \beta_1(\text{ref.}) = 1,010 \pm 0,005$$

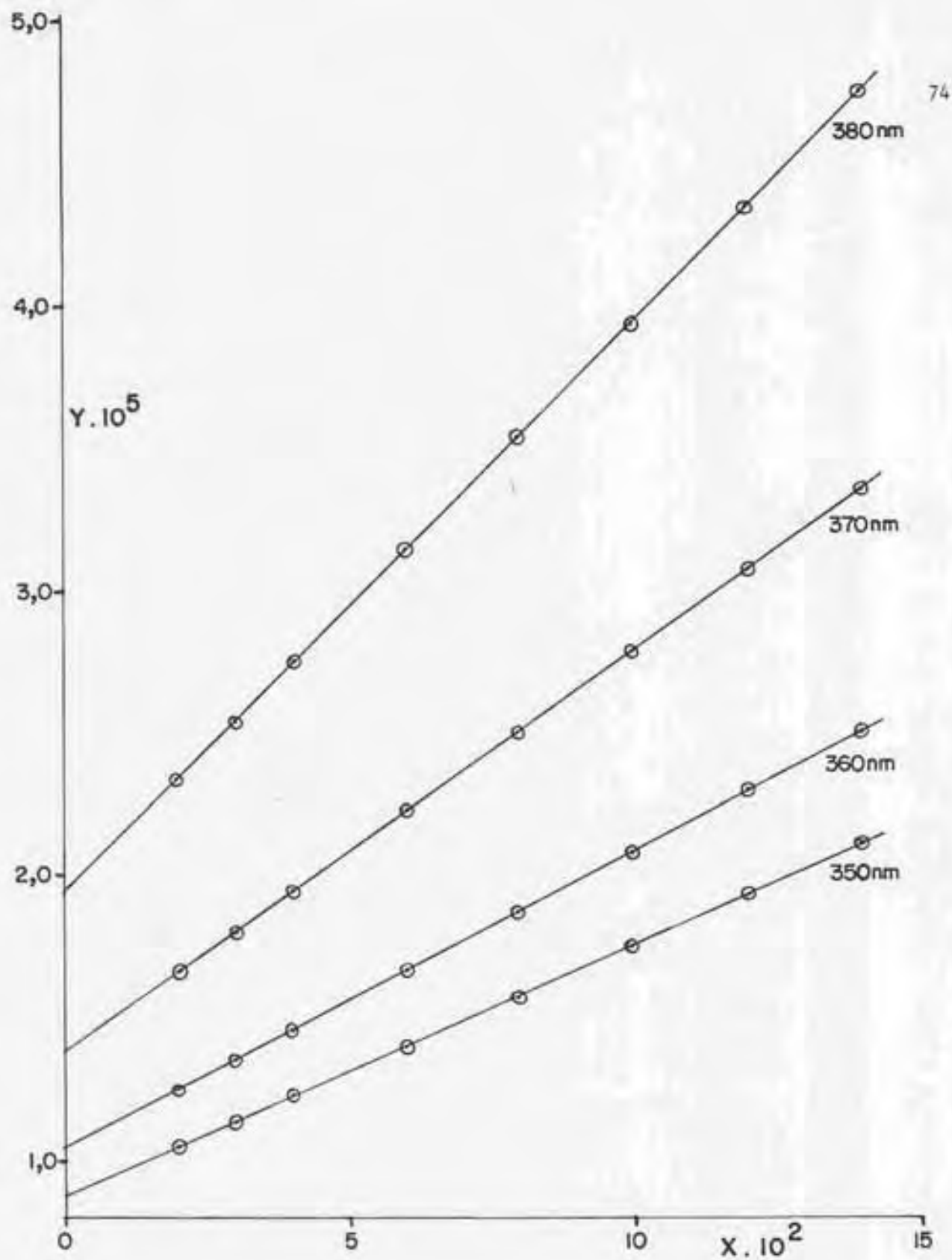


FIGURA 21 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Benzalpiruvato. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabela XVI.

TABELA XVII - Sinótese de Sistemas Cu(II)-Benzalpiruvatos. Condições Experimentais e Localização dos Resultados.

Intervalo espectral investigado: 340 - 500 nm

I = 0,500M (NaNO₃)

t = 25,0 ± 0,1°C

Ligante	Intervalo Espectral Analítico (nm)	Intervalo de p[H]	Intervalo de C _L (M · 10 ⁵)	Intervalo de C _M (M · 10 ²)	$\left(\frac{C_M}{C_L}\right)_{\text{máx.}}$	Resultados	
						Tabela (nº)	Figura(s) (nº)
2Cl-BP	350-380	3,77-4,47	19,94 - 20,04	2,501 - 16,40	822	XVIII	22
4Cl-BP	360-390	3,85-4,52	10,59 - 10,63	2,174 - 14,46	1364	XIX	23
4-MeBP	360-400	3,80-4,46	9,371-9,388	2,001 - 14,00	1493	XX	24
4-IP-BP	360-400	3,85-4,37	8,396-8,415	2,001 - 14,00	1666	XXI	25
4-MeO-BP	400-440	3,97-4,66	7,177-7,210	2,004 - 13,33	1854	XXII	26 e 27
4-MeO-BP*	400-440	4,83-5,43	6,394-6,407	0,4525-3,333	520	XXIII	-
4-MeO-BP**	400-440	4,18-4,71	6,394-6,407	1,782 - 11,86	1853	XXIV	28 e 29
4-AA-BP	380-420	4,46-4,60	11,23 - 11,25	2,001 - 14,00	1246	XXV	30

* I = 0,100M (NaClO₄)

** I = 2,00M (NaClO₄)

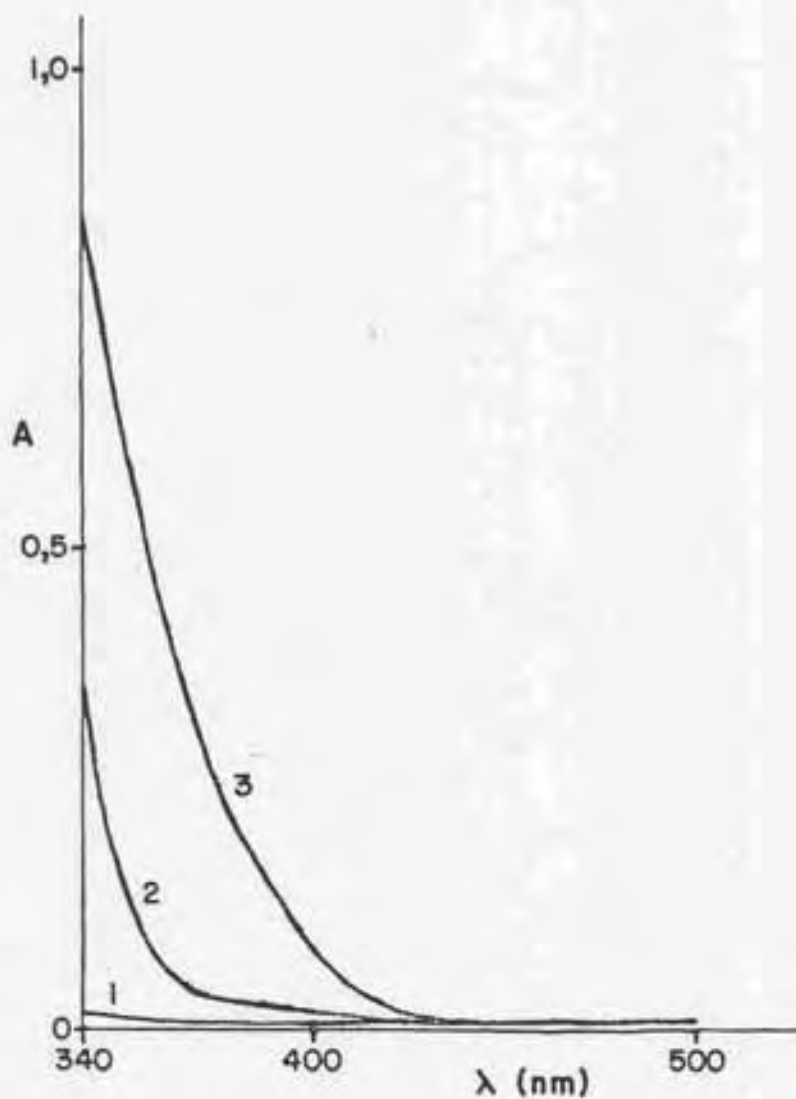


FIGURA 22 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{-2Cl-BP}$. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,1400\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,89$; Curva 2: $C_L = 1,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 0$, $p[\text{H}] = 4,93$; Curva 3: $C_L = 1,00 \times 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 0,1400\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,86$. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1\text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a $\text{NaNO}_3\ 0,500\text{M}$.

TABELA XVIII - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2-Clorobenzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pK}_a = 1,336$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	$\lambda(\text{nm})$ $\text{p}[\text{H}]$	Absorbância (b = 1 cm)			
			350	360	370	380
2,501	2,001	4,47	0,6587	0,4064	0,2615	0,1766
3,498	2,002	4,37	0,7552	0,4852	0,3174	0,2146
4,499	1,998	4,30	0,8397	0,5542	0,3674	0,2485
6,502	2,002	4,20	0,9759	0,6662	0,4487	0,3040
8,501	2,001	4,10	1,0875	0,7553	0,5118	0,3470
10,50	2,004	3,99	1,1823	0,8326	0,5676	0,3846
13,00	1,994	3,87	1,2649	0,8991	0,6156	0,4176
16,40	1,996	3,77	1,3515	0,9717	0,6682	0,4535
ϵ_o			0,0640	0,0323	0,0177	0,0116
ϵ_L			1663	733,4	370,2	240,0
β_1 (prel.)*			9,59	9,29	9,31	9,57
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$ (prel.)*			10,037	7,620	5,327	3,569
β_1 (ref.):**			9,59	9,29	9,32	9,57
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$ (ref.):**			10,031	7,616	5,323	3,567

* - Equação (13)

** - Equação (12)

$$\beta_1 \text{ (prel.)} = 9,4 \pm 0,2$$

$$\log \beta_1 \text{ (prel.)} = 0,975 \pm 0,008$$

$$\beta_1 \text{ (ref.)} = 9,4 \pm 0,2$$

$$\log \beta_1 \text{ (ref.)} = 0,975 \pm 0,008$$

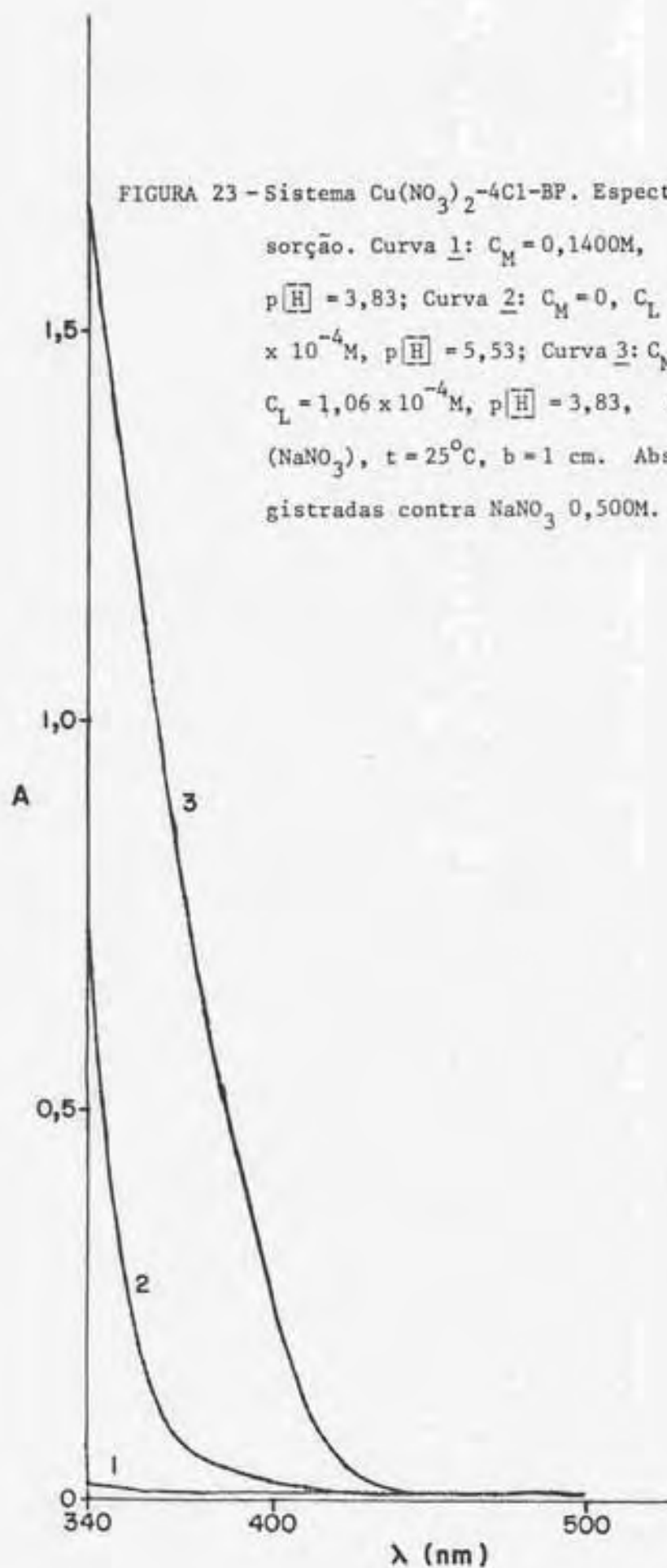


TABELA XIX - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-Clorobenzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pK}_a = 1,374$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	$\lambda(\text{nm})$ p [H]	Absorbância (b = 1 cm)			
			360	370	380	390
2,174	1,063	4,52	0,4495	0,3044	0,2115	0,1467
3,255	1,059	4,37	0,5549	0,3882	0,2736	0,1905
4,349	1,063	4,31	0,6510	0,4654	0,3305	0,2311
6,517	1,061	4,19	0,7959	0,5816	0,4168	0,2917
8,695	1,062	4,05	0,9105	0,6734	0,4852	0,3400
10,88	1,063	3,97	1,0013	0,7460	0,5387	0,3775
13,00	1,059	3,89	1,0680	0,7985	0,5772	0,4058
14,46	1,060	3,85	1,1134	0,8354	0,6045	0,4247
ϵ_0			0,0359	0,0228	0,0131	0,0118
ϵ_1			1581	732,7	402,6	256,8
β_1 (prel)*			9,75	9,79	9,86	9,87
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (prel.)*			1,677	1,289	0,9399	0,6612
β_1 (ref.)*			9,75	9,79	9,87	9,88
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (ref.)*			1,676	1,288	0,9396	0,6609

* Equação (13)

** Equação (12)

$$\beta_1 \text{ (prel.)} = 9,82 \pm 0,06$$

$$\beta_1 \text{ (ref.)} = 9,82 \pm 0,06$$

$$\log \beta_1 \text{ (prel.)} = 0,992 \pm 0,003$$

$$\log \beta_1 \text{ (ref.)} = 0,992 \pm 0,003$$

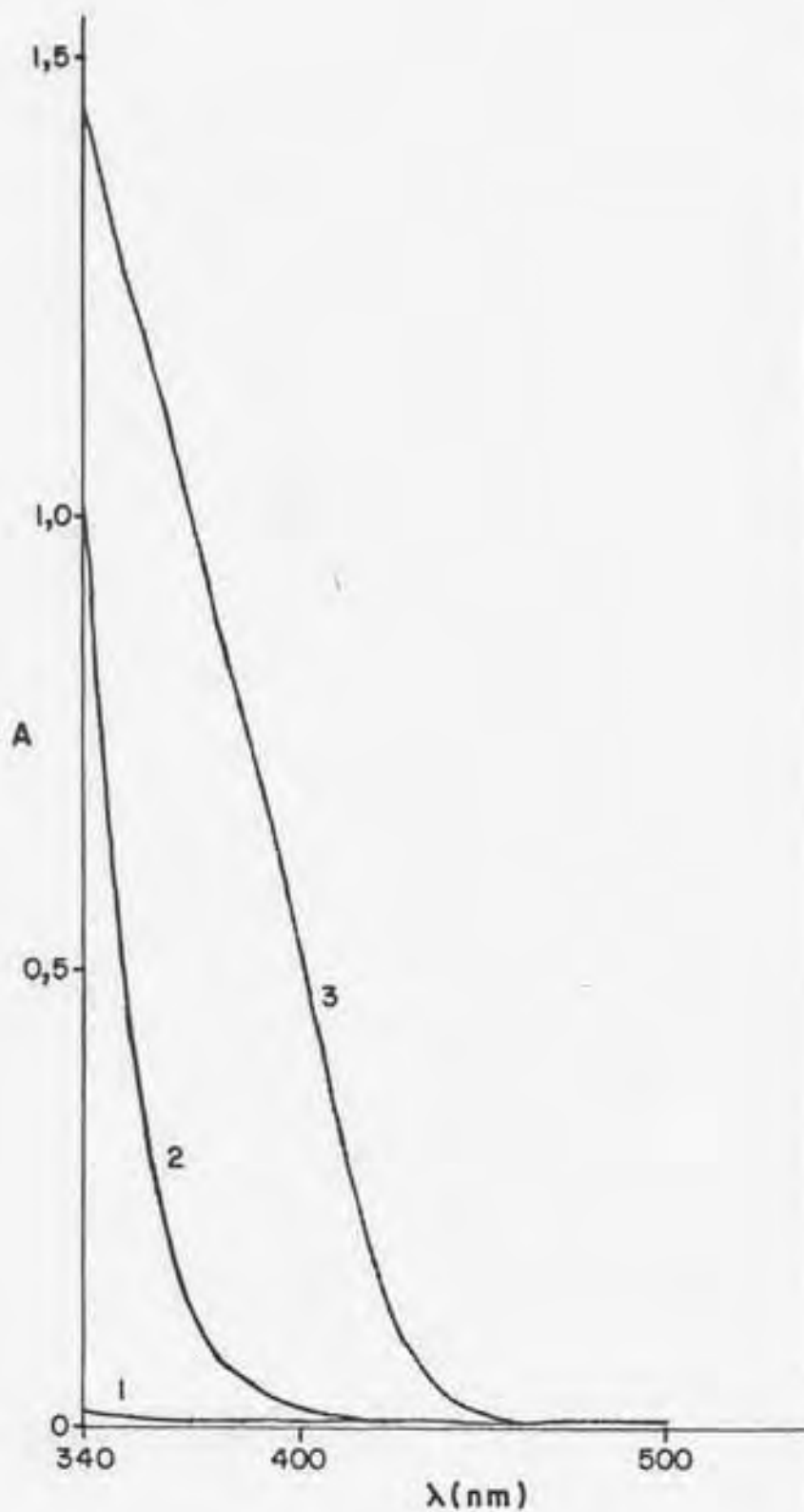


FIGURA 24 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4Me-BP. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,1402\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,76$; Curva 2: $C_L = 9,38 \times 10^{-5}\text{M}$, $C_M = 0$, $p[\text{H}] = 5,45$; Curva 3: $C_L = 9,38 \times 10^{-5}\text{M}$, $C_M = 0,1402$, $p[\text{H}] = 3,80$. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1\text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a NaNO_3 $0,500\text{M}$.

TABELA XX - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-Metilbenzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pK}_a = 1,410$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda(\text{nm})$ $\text{p}[\text{H}]$	Absorbância (b = 1 cm)				
			360	370	380	390	400
2,001	9,371	4,46	0,5260	0,3854	0,2942	0,2291	0,1680
3,001	9,383	4,35	0,6244	0,4828	0,3812	0,3018	0,2239
3,999	9,387	4,26	0,7064	0,5644	0,4532	0,3626	0,2716
6,001	9,391	4,13	0,8398	0,6952	0,5697	0,4605	0,3446
8,002	9,380	4,02	0,9382	0,7922	0,6561	0,5328	0,3999
9,999	9,388	3,93	1,0156	0,8684	0,7237	0,5894	0,4422
12,00	9,387	3,86	1,0813	0,9316	0,7794	0,6365	0,4774
14,00	9,380	3,80	1,1287	0,9792	0,8212	0,6708	0,5043
ϵ_o			0,0300	0,0230	0,0161	0,0148	0,0136
ϵ_L			2771	1308	640,8	336,9	181,3
β_1 (prel.)*			11,80	11,91	11,87	12,17	11,93
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (prel.)*			1,762	1,593	1,362	1,129	0,8431
β_1 (ref.):**			11,80	11,91	11,87	12,18	11,93
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (ref.):**			1,762	1,592	1,362	1,128	0,8428

* Equação (13)

** Equação (12)

$$\beta_1 (\text{prel.}) = 11,9 \pm 0,1$$

$$\beta_1 (\text{ref.}) = 11,9 \pm 0,1$$

$$\log \beta_1 (\text{prel.}) = 1,077 \pm 0,005$$

$$\log \beta_1 (\text{ref.}) = 1,077 \pm 0,005$$

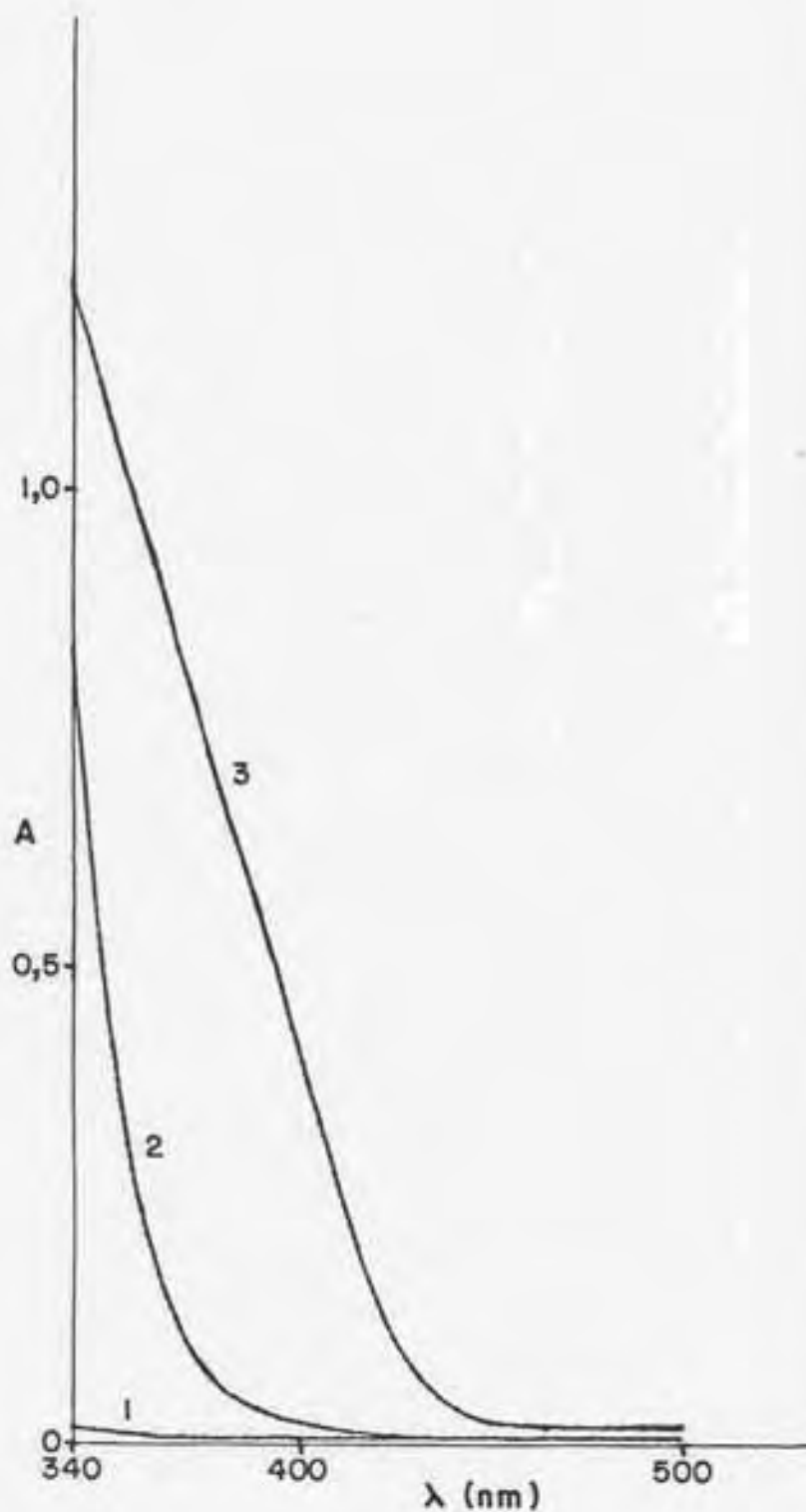


FIGURA 25 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-IP-BP. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_M = 0,1402\text{M}$, $C_L = 0$, $p[\text{H}] = 3,84$; Curva 2: $C_M = 0$, $C_L = 8,40 \times 10^{-5}\text{M}$, $p[\text{H}] = 5,80$; Curva 3: $C_M = 0,1402$, $C_L = 8,40 \times 10^{-5}\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,85$. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1\text{ cm}$. Absorções registradas contra NaNO_3 $0,500\text{M}$.

TABELA XXI - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-Isopropilbenzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pKa} = 1,415$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda(\text{nm})$ p[H]	Absorbância ($b = 1 \text{ cm}$)				
			360	370	380	390	400
2,001	8,396	4,37	0,4698	0,3438	0,2611	0,2027	0,1504
3,001	8,407	4,32	0,5495	0,4221	0,3291	0,2597	0,1954
3,999	8,415	4,26	0,6179	0,4879	0,3888	0,3083	0,2317
6,001	8,414	4,16	0,7219	0,5897	0,4794	0,3851	0,2914
8,002	8,404	4,05	0,7976	0,6638	0,5444	0,4405	0,3324
9,999	8,411	3,96	0,8593	0,7236	0,5961	0,4830	0,3656
12,00	8,410	3,91	0,9123	0,7756	0,6424	0,5209	0,3945
14,00	8,404	3,85	0,9501	0,8112	0,6730	0,5465	0,4133
ϵ_o			0,0314	0,0150	0,0121	0,0100	0,0100
ϵ_L			2769	1342	682,8	374,7	226,0
β_1 (prel.)*			13,82	13,79	13,88	13,88	14,07
$c_1 \cdot 10^{-4}$ (prel.)*			1,562	1,391	1,173	0,9640	0,7291
β_1 (ref.):**			13,82	13,79	13,88	13,88	14,07
$c_1 \cdot 10^{-4}$ (ref.):**			1,561	1,391	1,172	0,9637	0,7289

* Equação (13)

** Equação (12)

$$\beta_1 \text{ (prel.)} = 13,9 \pm 0,1$$

$$\beta_1 \text{ (ref.)} = 13,9 \pm 0,1$$

$$\log \beta_1 \text{ (prel.)} = 1,143 \pm 0,003$$

$$\log \beta_1 \text{ (ref.)} = 1,143 \pm 0,003$$

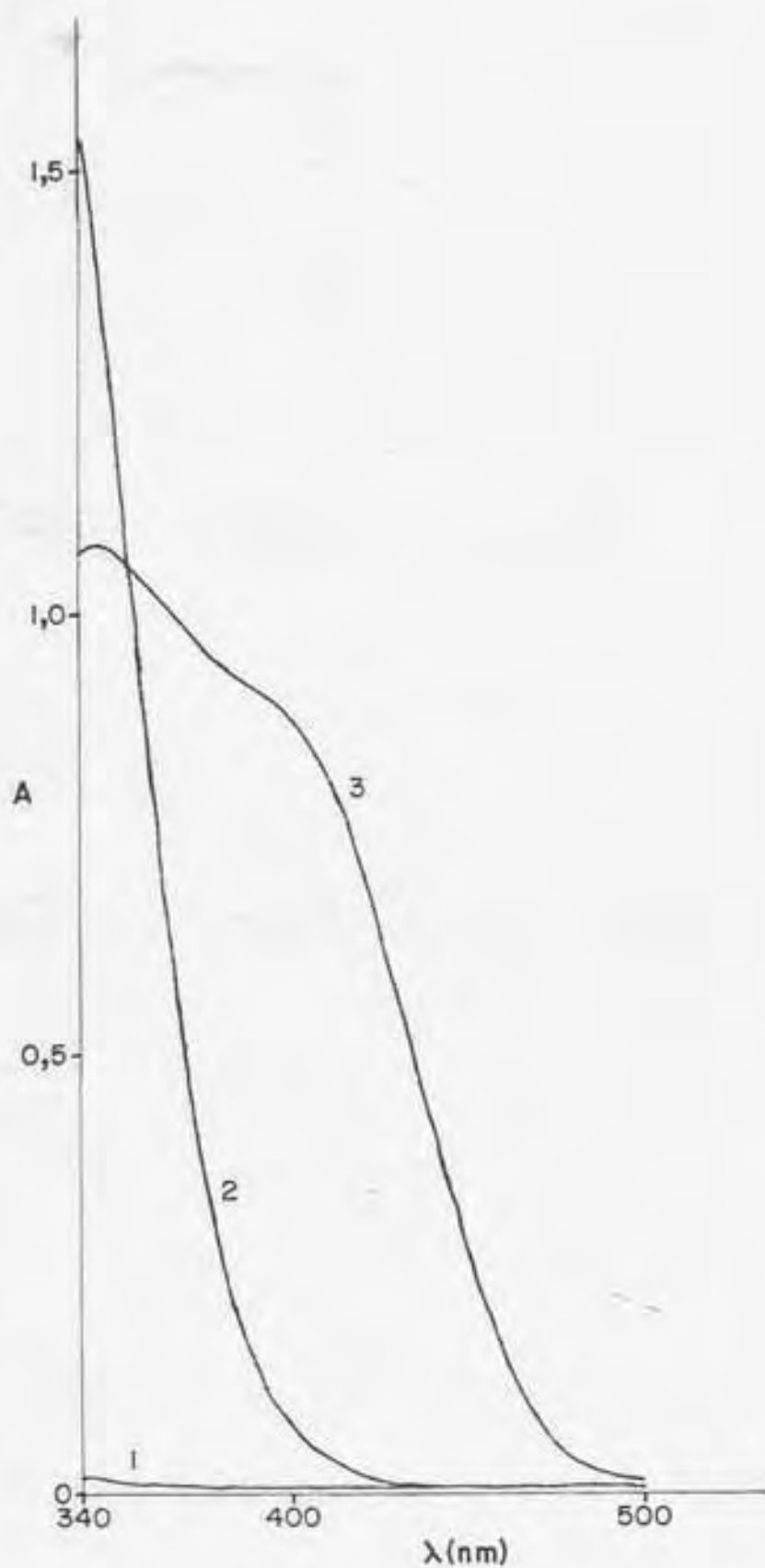


FIGURA 26 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-MeO-BP. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,1400$, $p[\text{H}] = 3,90$; Curva 2: $C_L = 4,80 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_M = 0$, $p[\text{H}] = 5,38$; Curva 3: $C_L = 4,80 \times 10^{-5} \text{ M}$, $C_M = 0,1400 \text{ M}$, $p[\text{H}] = 3,90$. $I = 0,500 \text{ M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ \text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a NaNO_3 $0,500 \text{ M}$.

TABELA XXII - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-Metóxi-benzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécies 1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pK}_a = 1,434$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda(\text{nm})$ $\text{p}[\text{H}]$	Absorbância (b = 1 cm)				
			400	410	420	430	440
2,004	7,210	4,66	0,4999	0,4360	0,3656	0,2859	0,2098
3,007	7,200	4,55	0,6398	0,5703	0,4852	0,3830	0,2814
4,007	7,206	4,45	0,7474	0,6754	0,5790	0,4592	0,3376
5,998	7,192	4,26	0,9194	0,8465	0,7256	0,5772	0,4256
8,007	7,200	4,17	1,0452	0,9625	0,8330	0,6639	0,4895
9,976	7,177	4,10	1,1363	1,0502	0,9109	0,7259	0,5351
11,98	7,184	4,02	1,2093	1,1202	0,9721	0,7752	0,5720
13,33	7,191	3,97	1,2465	1,1559	1,0040	0,8009	0,5904
ϵ_0			0,0187	0,0165	0,0150	0,0127	0,0105
ϵ_L			1495	739,7	346,2	141,8	54,2
β_1 (prel.)*			14,77	15,04	15,11	15,41	15,23
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (prel.)*			2,546	2,381	2,079	1,661	1,222
β_1 (ref.):**			14,77	15,04	15,11	15,41	15,23
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (ref.):**			2,545	2,380	2,079	1,660	1,222

* Equação (13)

** Equação (12)

$$\beta_1 (\text{prel.}) = 15,1 \pm 0,2$$

$$\beta_1 (\text{ref.}) = 15,1 \pm 0,2$$

$$\log \beta_1 (\text{prel.}) = 1,179 \pm 0,007$$

$$\log \beta_1 (\text{ref.}) = 1,179 \pm 0,007$$

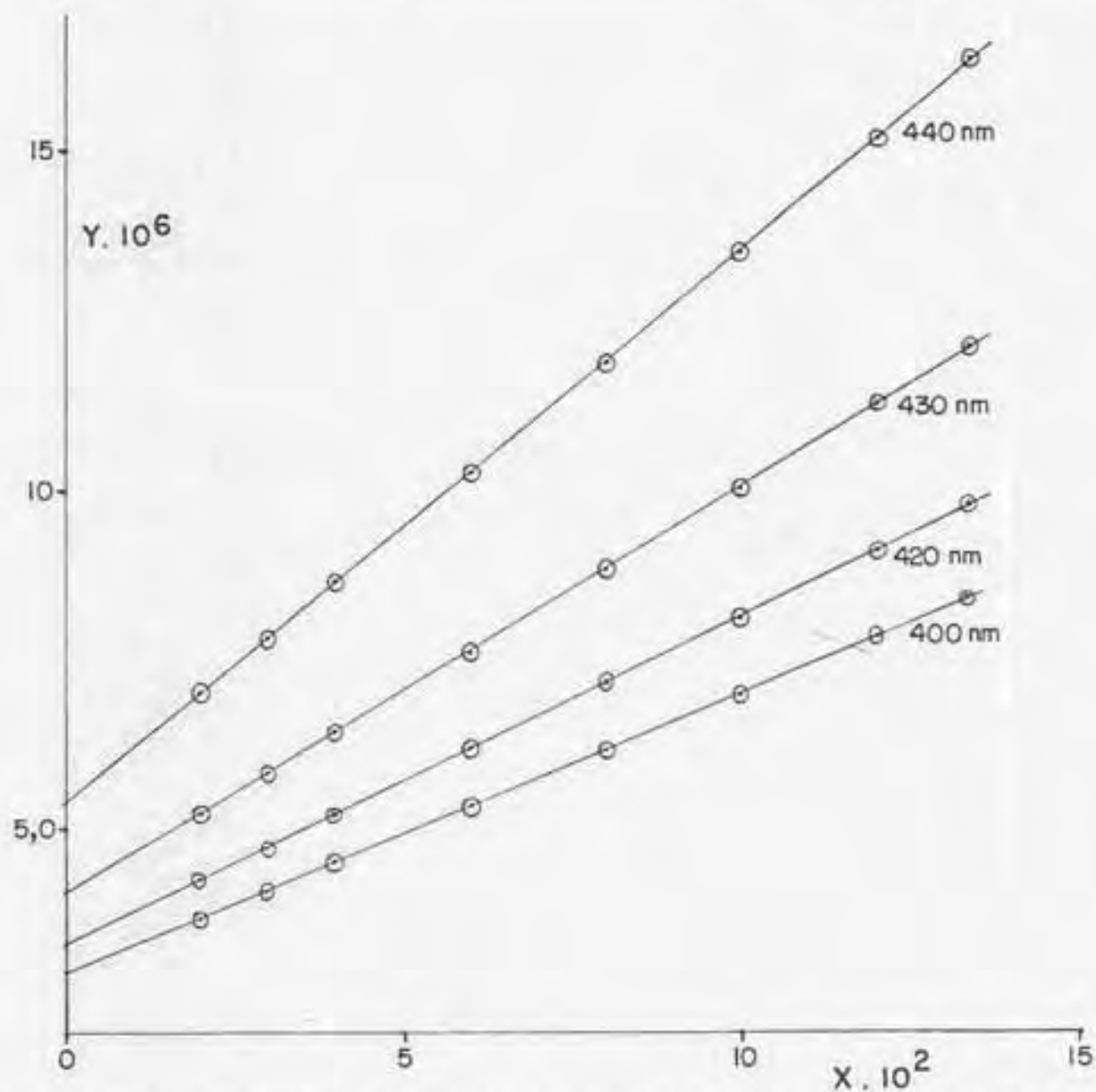
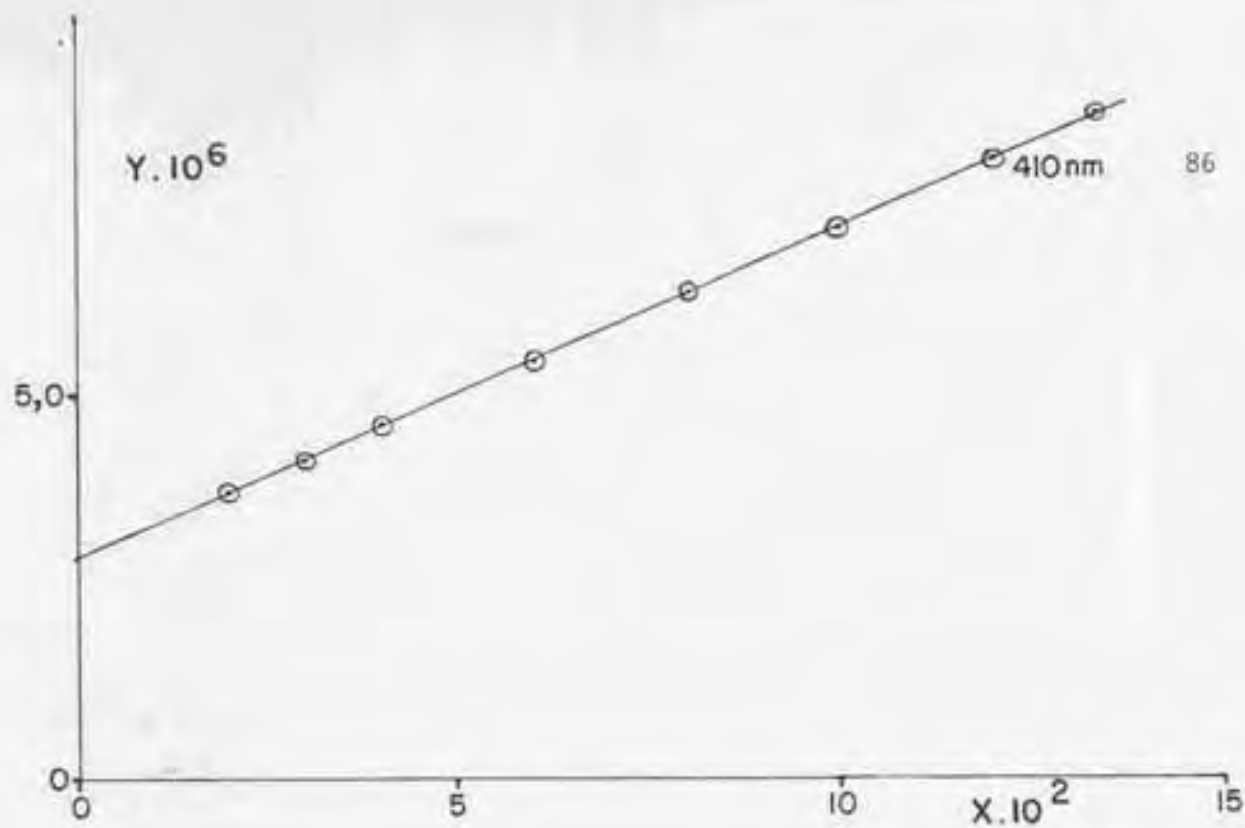


FIGURA 27 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-MeO-BP, $I = 0,500M$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com os dados conti

TABELA XXIII - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -4-Metóxi-benzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1

$$I = 0,100M (\text{NaClO}_4)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\epsilon_0 = 0 (400 - 440 \text{ nm})$$

$$\text{pKs} = 1,493$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda(\text{nm})$ p[H]	Absorbância (b = 1 cm)				
			400	410	420	430	440
0,4525	6,394	5,43	0,2237	0,1746	0,1361	0,1014	0,0719
0,8972	6,406	5,26	0,3361	0,2829	0,2318	0,1781	0,1282
1,246	6,402	5,15	0,4143	0,3578	0,2976	0,2306	0,1668
1,804	6,405	5,05	0,5166	0,4557	0,3841	0,2997	0,2175
2,248	6,407	4,96	0,5930	0,5286	0,4485	0,3510	0,2553
2,699	6,400	4,90	0,6489	0,5827	0,4957	0,3886	0,2824
3,333	6,405	4,83	0,7238	0,6545	0,5581	0,4389	0,3192
ϵ_L			1306	625,1	279,7	109,4	32,8
β_1 (prel)*			23,39	23,52	23,49	23,60	24,06
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (prel.)*			2,420	2,253	1,957	1,548	1,120
β_1 (ref.):**			23,41	23,53	23,50	23,61	24,07
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (ref.):**			2,418	2,252	1,956	1,547	1,119

* Equação (13)

** Equação (12)

$$\beta_1 (\text{prel.}) = 23,6 \pm 0,3$$

$$\beta_1 (\text{ref.}) = 23,6 \pm 0,3$$

$$\log \beta_1 (\text{prel.}) = 1,373 \pm 0,005$$

$$\log \beta_1 (\text{ref.}) = 1,373 \pm 0,005$$

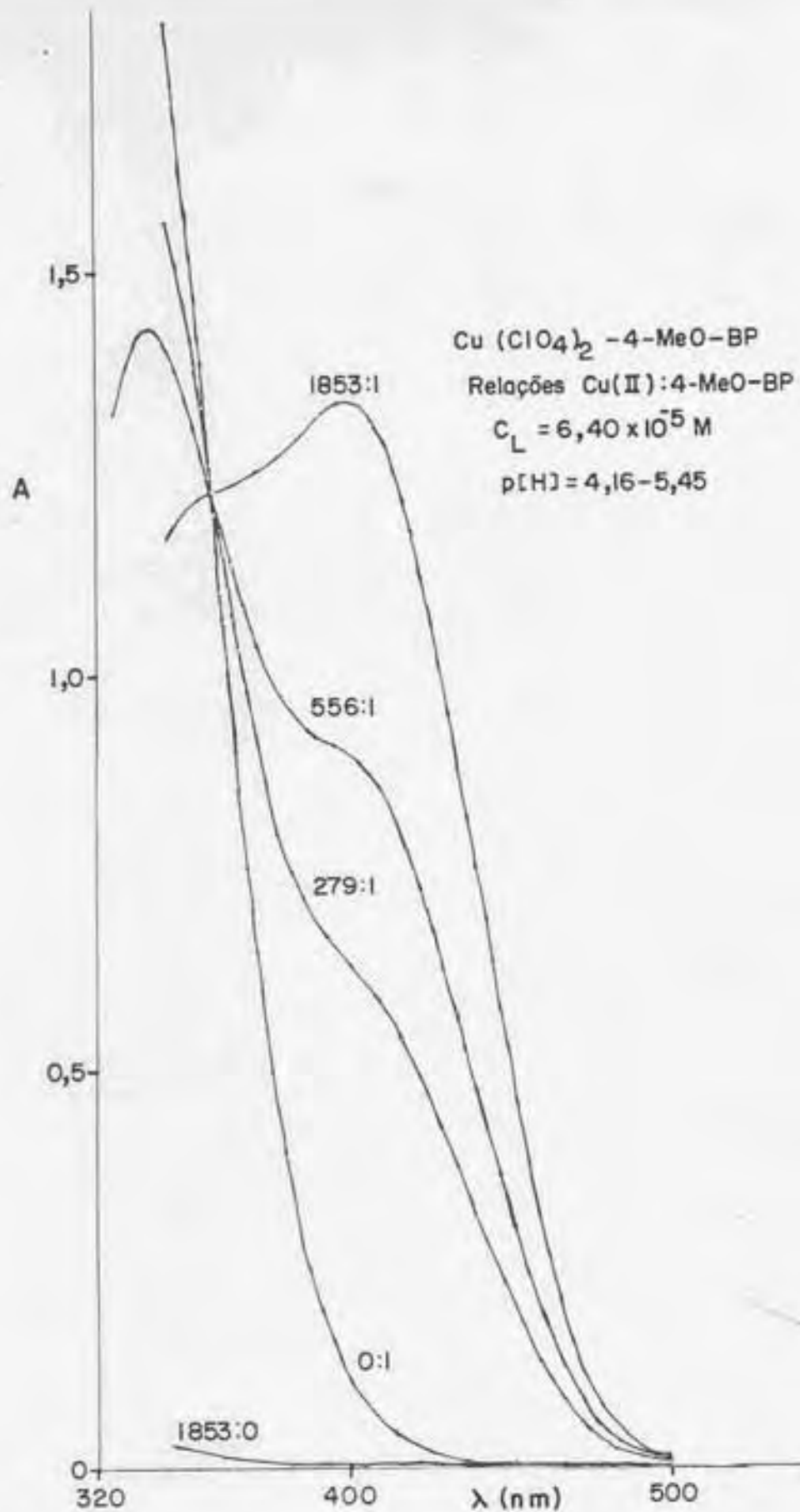


FIGURA 28 - Espectros de Absorção de Misturas $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - 4\text{-MeO-BP}$.

$I = 2,00\text{M} (\text{NaClO}_4)$, $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a NaClO_4 2,00M.

TABELA XXIV - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -4-Metóxi-benzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1

$$I = 2,00M (\text{NaClO}_4)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pK}_a = 1,728$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\lambda(\text{nm})$ $\text{p}[\text{H}]$	Absorbância ($b = 1 \text{ cm}$)				
			400	410	420	430	440
1,782	6,394	4,71	0,6452	0,5947	0,5236	0,4298	0,3285
2,673	6,406	4,58	0,7945	0,7488	0,6671	0,5506	0,4216
3,559	6,402	4,53	0,9059	0,8609	0,7703	0,6376	0,4882
5,340	6,405	4,44	1,0734	1,0308	0,9280	0,7708	0,5907
7,123	6,407	4,35	1,1853	1,1437	1,0321	0,8580	0,6581
8,899	6,400	4,28	1,2641	1,2246	1,1070	0,9204	0,7057
10,68	6,405	4,23	1,3293	1,2896	1,1671	0,9718	0,7460
11,86	6,400	4,18	1,3599	1,3212	1,1964	0,9959	0,7642
ϵ_o			0,0557	0,0523	0,0548	0,0557	0,0565
ϵ_L			2008	1072	561,0	306,3	209,4
B_1 (prel.)*			25,98	26,11	26,29	26,25	26,21
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (prel.)*			2,737	2,685	2,441	2,035	1,558
B_1 (ref.):**			25,98	26,11	26,29	26,26	26,21
$\epsilon_1 \cdot 10^{-4}$ (ref.):**			2,736	2,685	2,440	2,034	1,558

* Equação (13)

** Equação (12)

$$B_1 \text{ (prel.)} = 26,2 \pm 0,1$$

$$\log B_1 \text{ (prel.)} = 1,418 \pm 0,002$$

$$B_1 \text{ (ref.)} = 26,2 \pm 0,1$$

$$\log B_1 \text{ (ref.)} = 1,418 \pm 0,002$$

admetta
 B_1 c/- I?

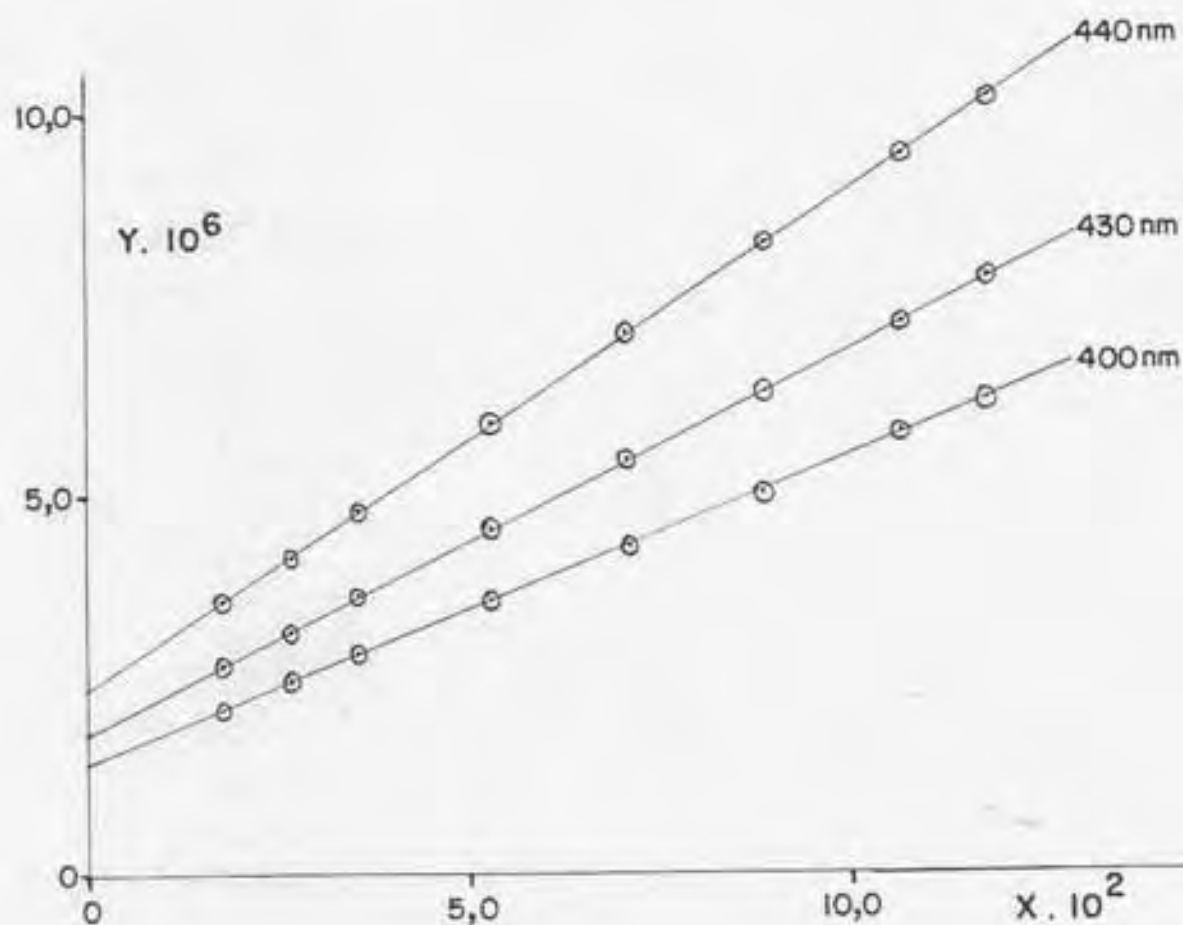
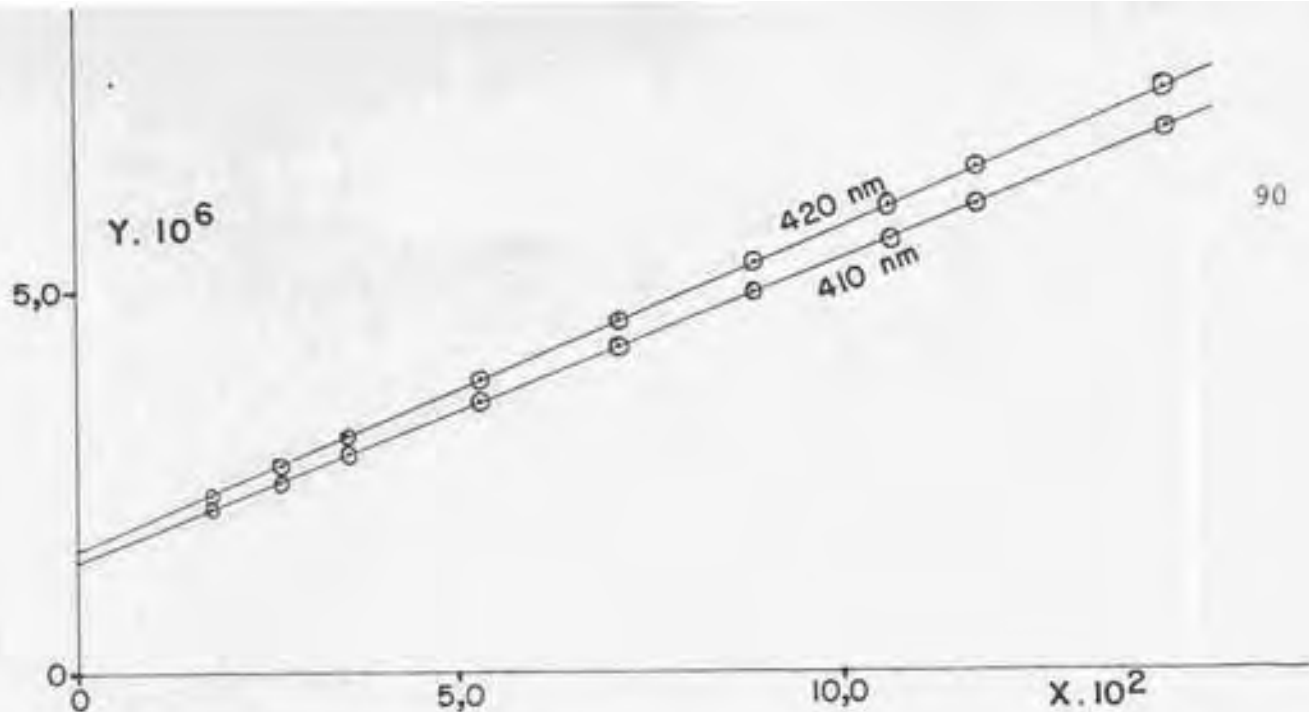


FIGURA 29 - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -4-MeO-BP. $I = 2,00\text{M}$ (NaClO_4), $t = 25^\circ\text{C}$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabela XXIV.

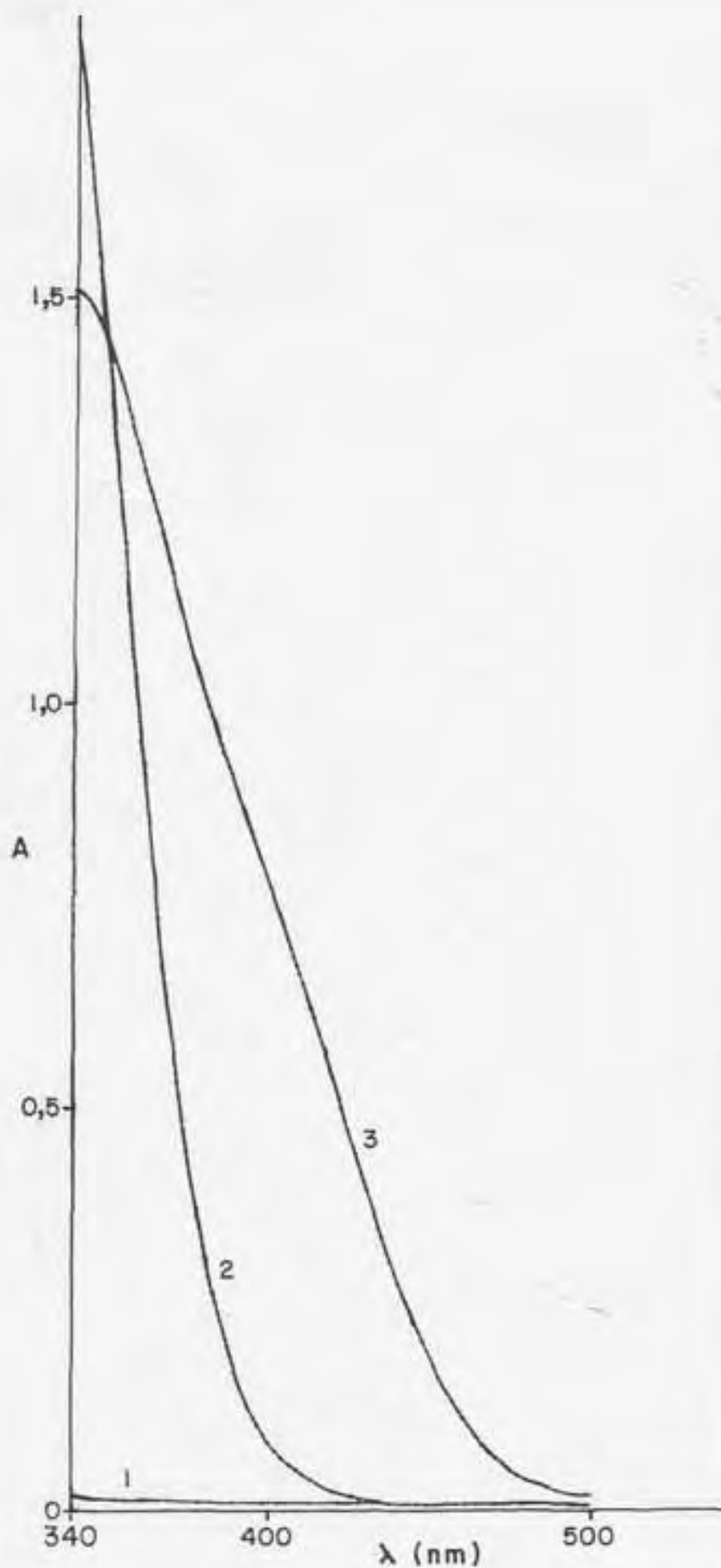


FIGURA 30 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-AA-BP. Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,1402\text{M}$, $p[\text{H}] = 3,95$; Curva 2: $C_L = 1,12 \times 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 0$, $p[\text{H}] = 5,49$; Curva 3: $C_L = 1,12 \times 10^{-4}\text{M}$, $C_M = 0,1402\text{M}$, $p[\text{H}] = 4,46$. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1\text{ cm}$. Absorções registradas rela-

TABELA XXV - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -4-Acetamidobenzalpiruvato. Dados Experimentais, Constantes de Estabilidade e Absortividades Molares para a Espécie 1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$\text{pKa} = 1,397$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	$\lambda(\text{nm})$ p [H]	Absorbância (b = 1 cm)				
			380	390	400	410	420
2,001	1,123	4,56	0,5319	0,3831	0,2908	0,2270	0,1742
3,001	1,125	4,55	0,6070	0,4628	0,3678	0,2961	0,2315
3,999	1,125	4,59	0,6663	0,5267	0,4300	0,3518	0,2779
6,001	1,126	4,60	0,7702	0,6363	0,5363	0,4471	0,3574
8,002	1,124	4,57	0,8394	0,7098	0,6074	0,5109	0,4097
9,999	1,125	4,56	0,8971	0,7716	0,6669	0,5644	0,4538
12,00	1,125	4,52	0,9452	0,8214	0,7150	0,6068	0,4885
14,00	1,124	4,46	0,9811	0,8590	0,7514	0,6395	0,5165
ϵ_0			0,0190	0,0170	0,0136	0,0157	0,0150
ϵ_L			2986	1531	752,5	363,8	168,1
β_1 (prel.)*			12,04	12,18	11,79	12,39	12,33
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$ (prel.)*			12,190	11,262	10,162	8,767	7,126
β_1 (ref.):**			12,04	12,18	11,79	12,39	12,33
$\epsilon_1 \cdot 10^{-3}$ (ref.):**			12,186	11,258	10,158	8,763	7,123

* Equação (13)

** Equação (12)

$$\beta_1 (\text{prel.}) = 12,2 \pm 0,2$$

$$\beta_1 (\text{ref.}) = 12,2 \pm 0,2$$

$$\log \beta_1 (\text{prel.}) = 1,085 \pm 0,008$$

$$\log \beta_1 (\text{ref.}) = 1,085 \pm 0,008$$

III.5. SISTEMA COBRE(II)-PIRUVATO

Esse sistema foi também investigado a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e força iônica 0,500M, obtida através da adição de NaNO_3 . Os espectros de absorção, na região do visível, de soluções do ligante, íon metálico e de misturas metal-ligante estão reproduzidos na Figura 31. Observa-se boa discriminação entre as curvas, notadamente na região espectral 700-850 nm, quando se emprega relações $C_L/C_M > 1$. O estudo, exclusivamente para relações $C_L/C_M < 1$, é praticamente impossibilitado devido à relativamente elevada absorção do sal de Cu(II) nessa região e diminuta diferenciação entre as curvas, mesmo quando se variam convenientemente as concentrações e proporções das espécies participantes, tomando-se, simultaneamente, precauções para que as contribuições do piruvato e do sal metálico não ultrapassem a força iônica estabelecida. Investigações anteriores abordando esse sistema revelaram que para determinadas condições experimentais forma-se tão somente a espécie 1:1, mesmo quando se emprega moderado excesso de ligante relativamente ao íon metálico. Assim, Chandour e colab. [106] constataram que para relações $C_L/C_M = 6$ ($C_M = 5$ mM), somente a primeira espécie pôde ser detectada, operando-se na faixa de pH 1,4-5,0. Medancić e colab. [104], acompanhando espectrofotometricamente a complexação, com $C_L/C_M = 3,3 - 10,0$ ($C_M = 5 - 30$ mM) e $p[H]$ variando de 2,6 a 3,5, só conseguiram determinar o valor de β_1 para o sistema.

Ao contrário do que se constata para os sistemas Cu(II)-benzalpiruvatos, nos quais as soluções examinadas mantêm absorbância e $p[H]$ estáveis por considerável período de tempo, no sistema Cu(II)-piruvato tanto a absorbância como o $p[H]$ elevam-se contínua e significativamente em função do tempo de repouso das soluções. Esse fato é demonstrado comparando-se os espectros de absorção contidos na Figura 31, com os seus correspondentes, reproduzidos na Figura 32; em ambos os casos, os espectros referem-se às mesmas soluções: os da Figura 31

foram traçados imediatamente após o seu preparo e os da figura seguinte após, aproximadamente, 21 horas de repouso das soluções. Essas ocorrências, para o sistema em apreço, já foram registradas na literatura [104,139], tendo sido atribuídas principalmente à dimerização do piruvato catalisada pelo Cu(II) e subsequente formação do complexo Cu(II)-dímero, além de espécies binucleares, cujas absorvidades molares são superiores ao do complexo Cu(piruvato)⁺ [139].

Os fatos relatados salientam a importância, para o estudo espectrofotométrico do sistema, de acompanhamento da variação da absorbância em função do tempo e determinação da absorbância extrapolada para tempo zero; esta última é a que deverá ser efetivamente utilizada nos cálculos. Com relação ao p[H], afirma-se que as variações tornam-se perceptíveis após 1 minuto de repouso das soluções [104], o que recomenda a realização das medidas de concentração hidrogeniônica tão rápido quanto possível após a mistura dos reagentes.

Fixando-se a concentração total de Cu(II) em ca. 0,015M e variando-se a concentração de piruvato de maneira a ter-se $C_L/C_M = 0,5-7,5$, com valores de p[H] situados no intervalo 3,250 - 3,531, tornou-se possível acompanhar a variação das absorbâncias (medidas a 800 nm) em função do tempo (Figuras 33 e 34). Verifica-se linearidade nessa variação, até um período de aproximadamente 12 minutos, independentemente da relação C_L/C_M , facilitando a extrapolação para tempo zero. As condições experimentais adotadas e os dados colhidos visando-se fundamentalmente a determinação da constante de estabilidade da espécie Cu(piruvato)⁺ encontram-se resumidos na Tabela XXVI. Os dados foram processados conforme descrito em III.1. Esse procedimento tem sido seguido em diversas outras determinações de β_1 [4,83,112,140], mesmo para $C_L/C_M > 1$, sempre que observações independentes evidenciam praticamente a ausência de espécies complexas superiores à 1:1, nas condições vigentes.

A Tabela XXVI contém os resultados obtidos. Na Figura 35 acha-se representada a reta proporcionada através da aplicação da equação (12) aos da

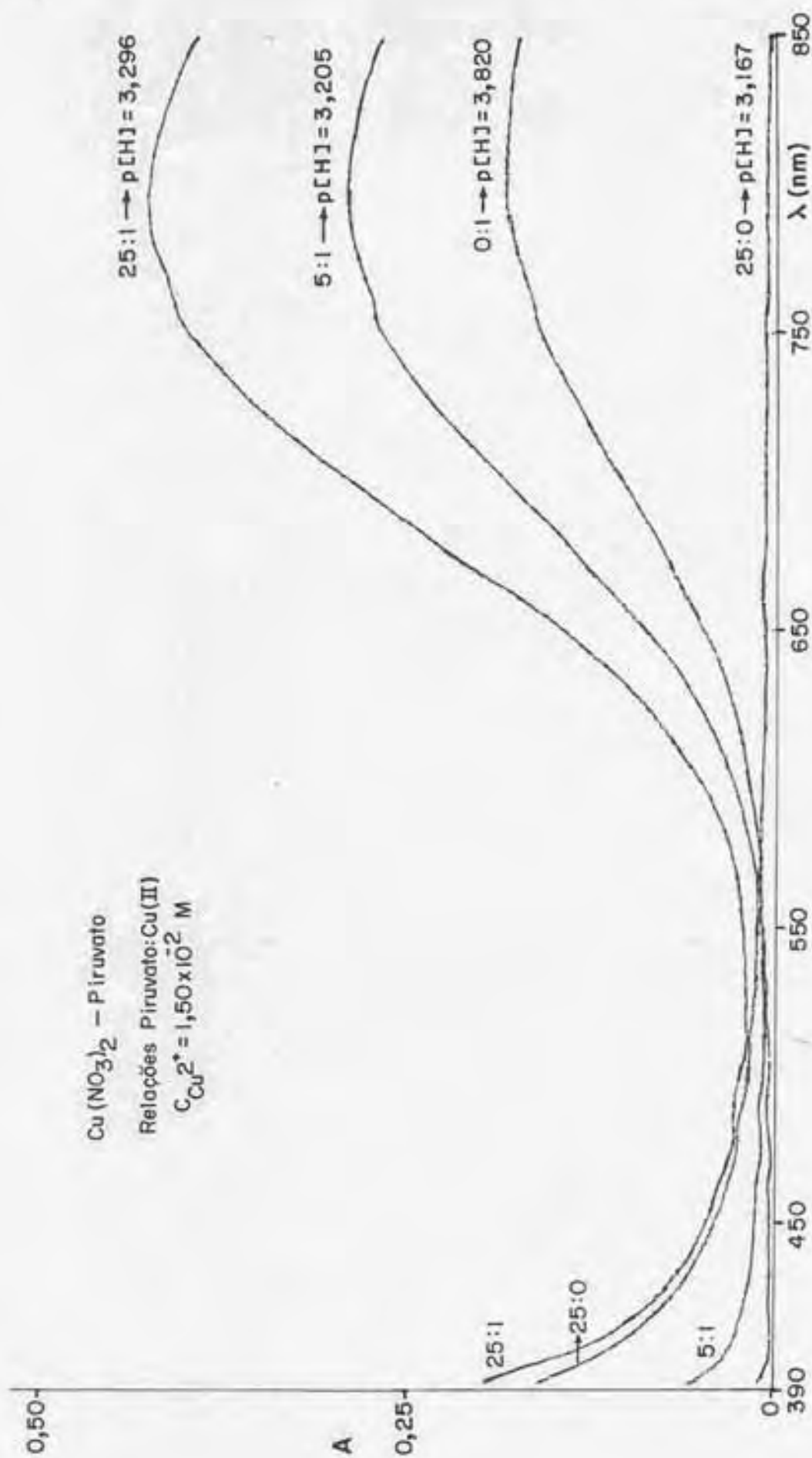


FIGURA 31 - Espectros de Absorção de Misturas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Piruvato. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3),

$t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a NaNO_3 $0,500\text{M}$.

Espectros obtidos imediatamente após o preparo das soluções.

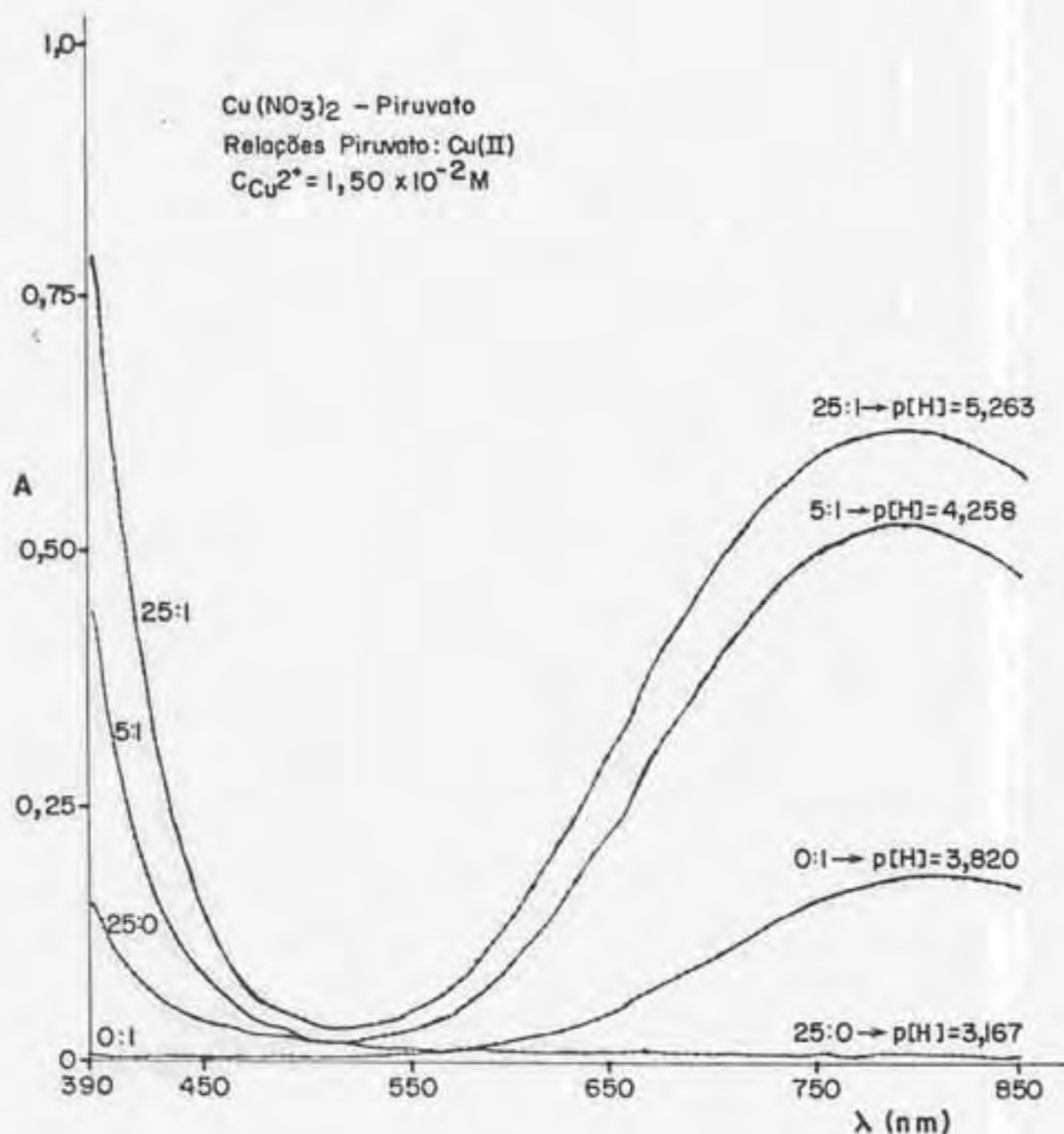


FIGURA 32 - Espectros de Absorção de misturas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Piruvato. $I = 0,500 \text{ M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ \text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas contra NaNO_3 $0,500 \text{ M}$. Espectros obtidos 21 horas após o preparo das soluções.

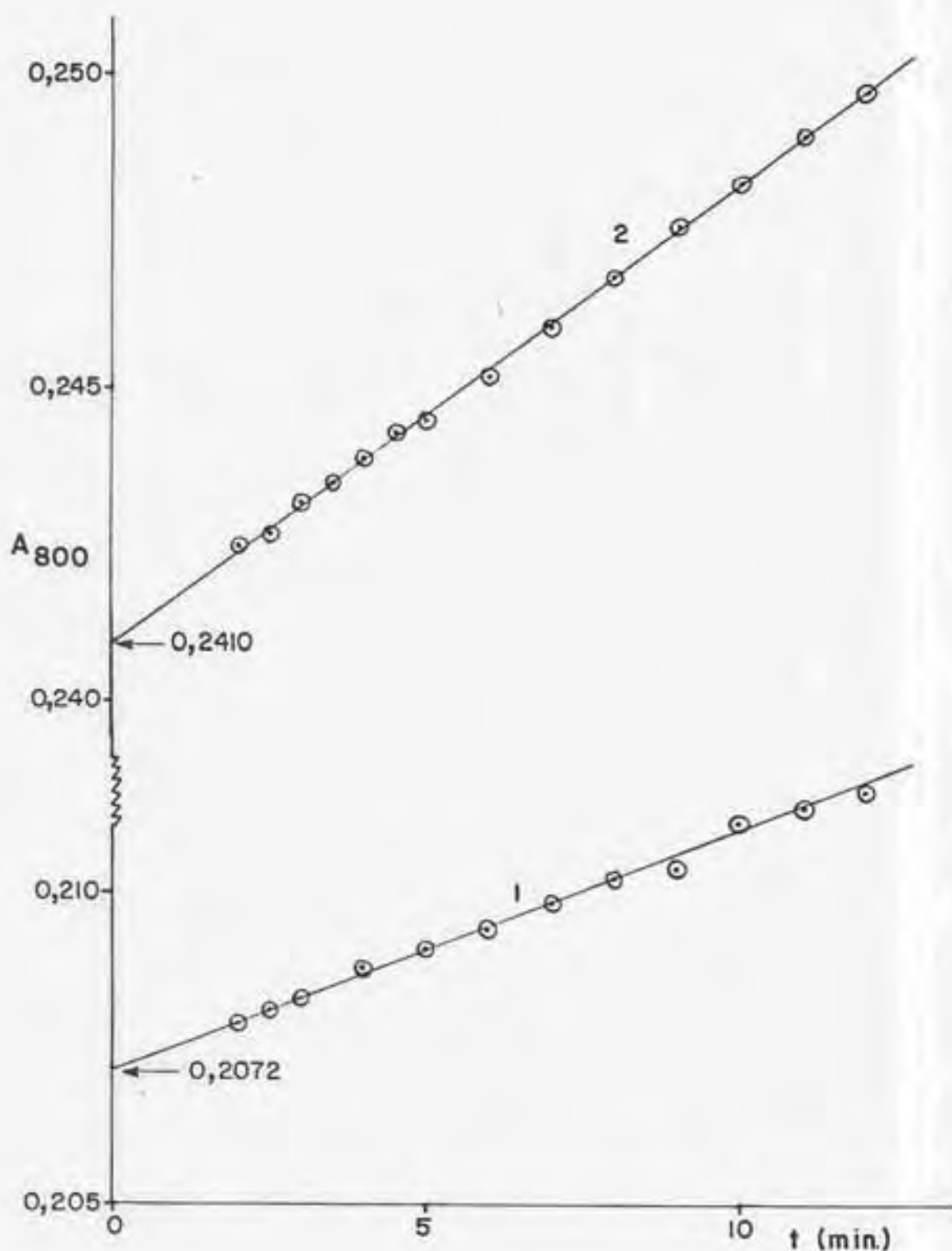


FIGURA 33 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Piruvato. Variação de Absorbância em função de tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = C_L = 1,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 3,301$; Curva 2: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_L = 3,75 \times 10^{-2} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 3,340$, $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,500 \text{ M}$ (NaNO_3).

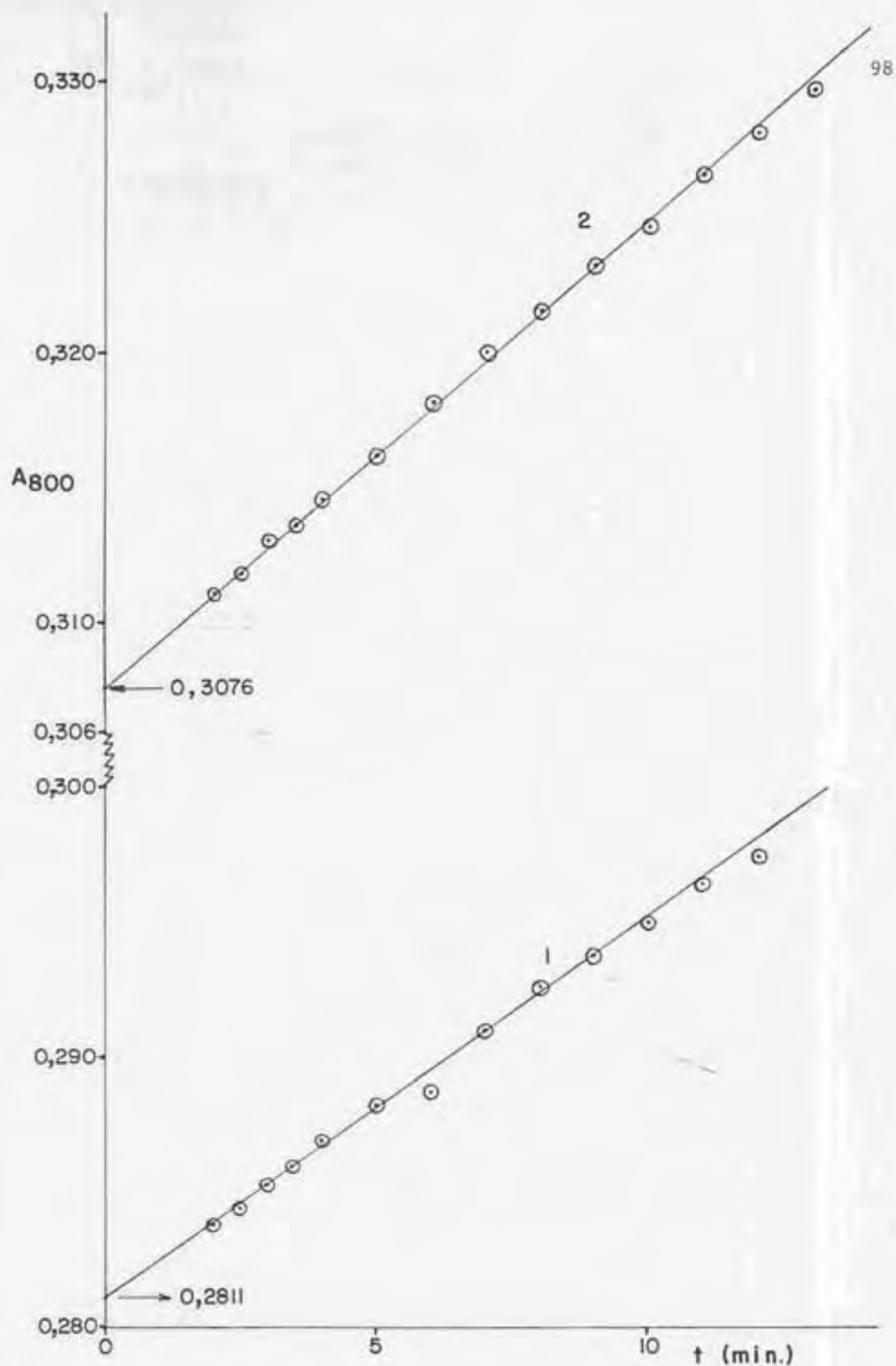


FIGURA 34 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Piruvato. Variação da Absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 7,50 \times 10^{-2} \text{M}$, $p[\text{H}] = 3,453$; Curva 2: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L =$

dos [anteriormente processados via equação (13)] contidos na mencionada Tabela. É oportuno salientar que para relações $C_L/C_M > 7,5$, mantendo-se $C_M = 0,0150M$, verifica-se crescente desvio da relação linear mostrada na Figura 35 à medida em que eleva-se a concentração de piruvato, obtendo-se valores de $\bar{Y}$ inferiores aos esperados. Essa constatação sugere, muito provavelmente, que a partir da relação citada torna-se significativa a presença da espécie $Cu(\text{piruvato})_2$, cuja absorvidade molar seria superior à da espécie 1:1, sendo sua constante de formação, a partir da espécie $Cu(\text{piruvato})^+(K_2)$, inferior a β_1 ; essa hipótese é respaldada por dados registrados na literatura [104,139] e por resultados adicionais, obtidos no presente trabalho, que serão oportunamente relatados.

O sistema foi também investigado à mesma temperatura e força iônica 2,00M, mantida através da adição de $NaClO_4$. Trata-se, na realidade, de uma re-investigação, uma vez que resultados pertinentes, obtidos nas condições experimentais especificadas, encontram-se na literatura [104]. Foram adotadas essencialmente as condições experimentais do estudo anterior [104], i.e., acompanhou-se a complexação espectrofotometricamente, a 760 nm, com C_M fixado em 0,0150M, $C_L/C_M = 0,5-7,5$ e $p[H]$ variando no intervalo 2,600-2,761. Confirma-se, também nesse caso, elevação das absorbâncias em função do tempo de repouso das soluções (Figuras 36 e 37). Os dados experimentais obtidos e os valores das constantes estão contidos na Tabela XXVII. A relação linear demonstrada na Figura 38 origina-se da aplicação da equação (12) aos dados - previamente processados através da equação (13) - que constam da referida Tabela.

TABELA XXVI - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Piruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividade Molar.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 800 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pK}_a = 2,29;$$

$$\epsilon_o = 11,886;$$

$$\epsilon_L = 0,0104.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^2$	p[H]	$A_{800}^{(a)}$
1,502	0,7508	3,250	0,1937
1,500	1,501	3,301	0,2072
1,500	2,635	3,319	0,2254
1,501	3,754	3,340	0,2410
1,499	5,622	3,400	0,2625
1,501	7,500	3,453	0,2811
1,502	9,380	3,490	0,2957
1,500	11,25	3,531	0,3076
β_1 (prel.)*			10,26
ϵ_1 (prel.)*			29,43
β_1 (ref.):**			10,98
ϵ_1 (ref.):**			28,28

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

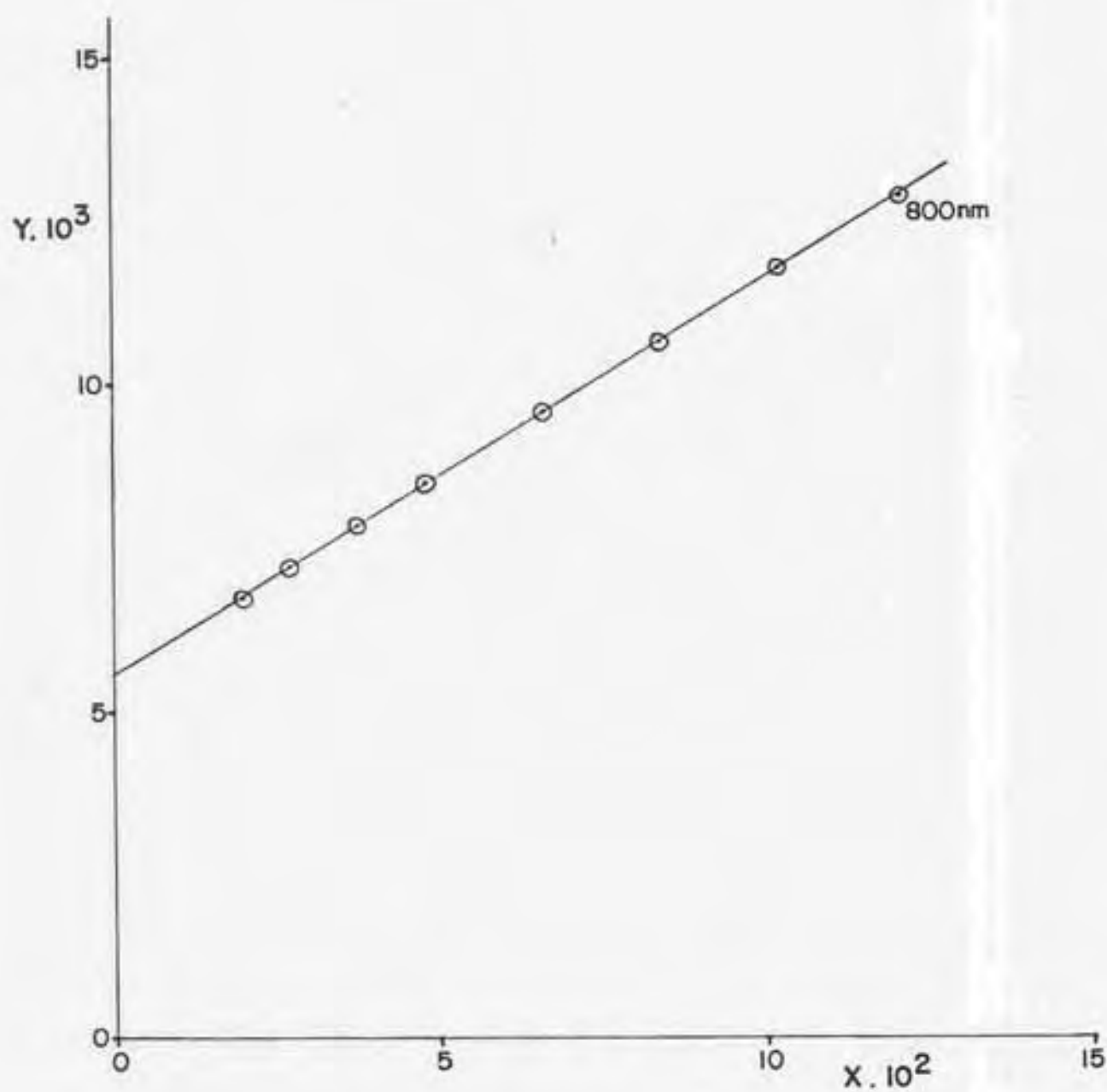


FIGURA 35 - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Piruvato. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12) com dados contidos na Tabela XXVI.

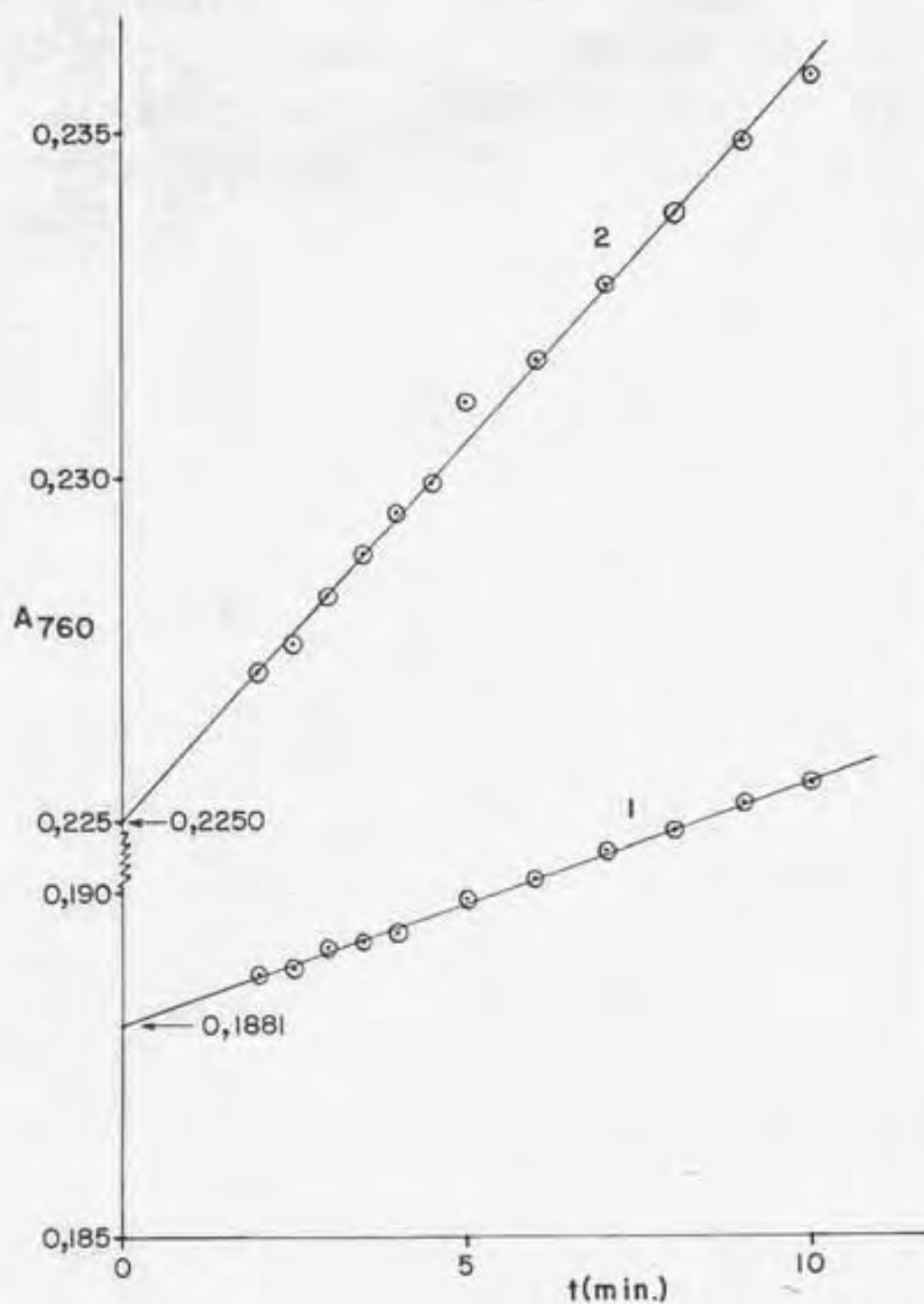


FIGURA 36 - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Piruvato. Variação da Absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = C_L = 1,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 2,630$; Curva 2: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_L = 3,75 \times 10^{-2} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 2,700$, $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 2,00 \text{ M}$ (NaClO_4).

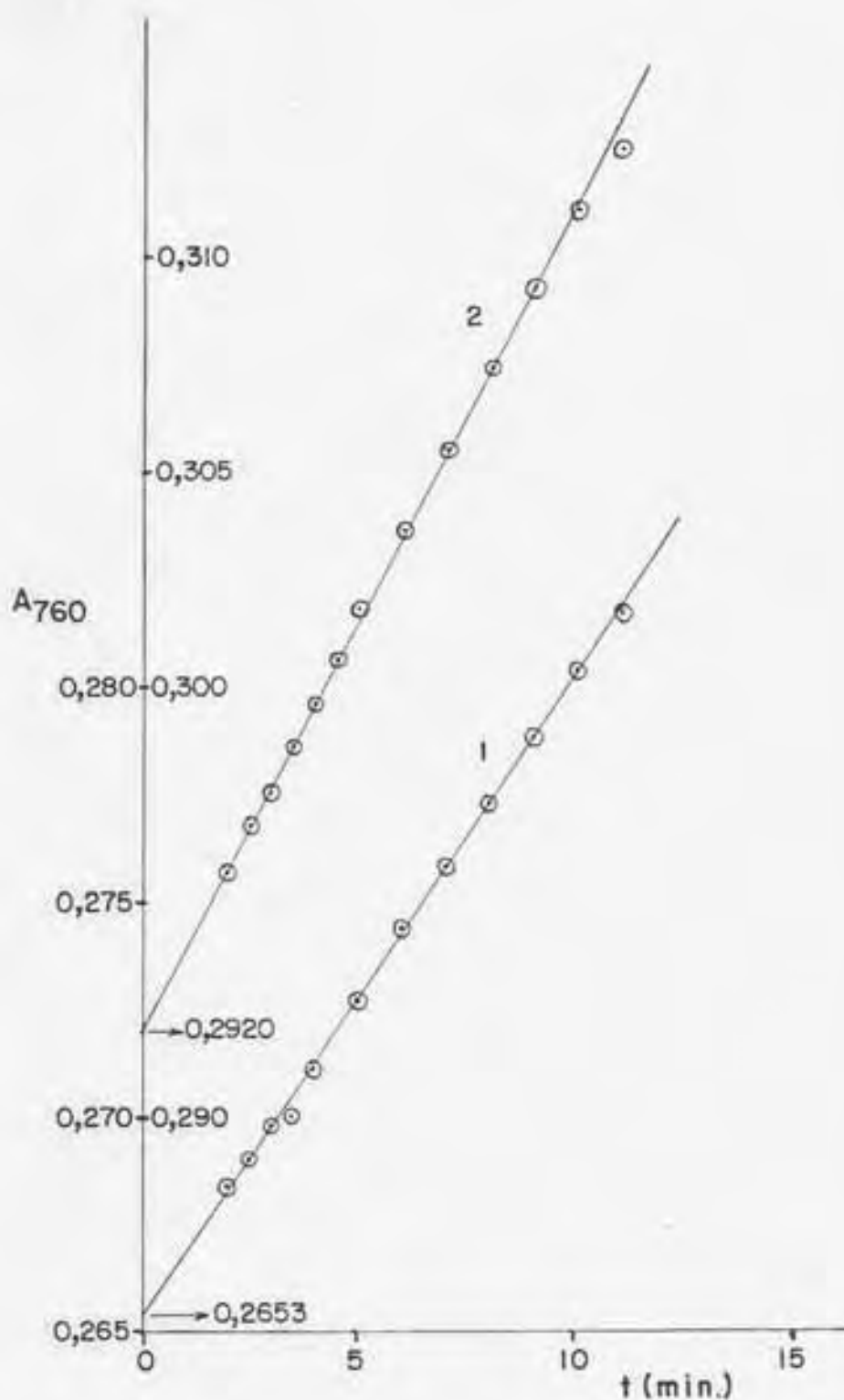


FIGURA 37 - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Piruvato. Variação da Absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 7,50 \times 10^{-2} \text{M}$, $p[\text{H}] = 2,729$; Curva 2: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 0,1125 \text{M}$, $p[\text{H}] = 2,761$, $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 2,00 \text{M}$ (NaClO_4).

TABELA XXVII - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Piruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade e Absortividade Molar.

$$I = 2,00M \text{ (NaClO}_4\text{)};$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 760 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm}$$

$$\text{pK}_a = 2,27 [104];$$

$$\epsilon_o = 10,435;$$

$$\epsilon_L = 0.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^2$	p[H]	$A_{760}^{(a)}$
1,499	0,7502	2,600	0,1730
1,501	1,501	2,630	0,1881
1,500	2,625	2,659	0,2074
1,502	3,754	2,700	0,2250
1,501	5,629	2,713	0,2469
1,502	7,500	2,729	0,2653
1,503	9,391	2,740	0,2799
1,502	11,25	2,761	0,2920
$B_1 \text{ (prel.)}^*$			15,80
$\epsilon_1 \text{ (prel.)}^*$			27,32
$B_1 \text{ (ref.)}^{**}$			16,98
$\epsilon_1 \text{ (ref.)}^{**}$			26,12

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

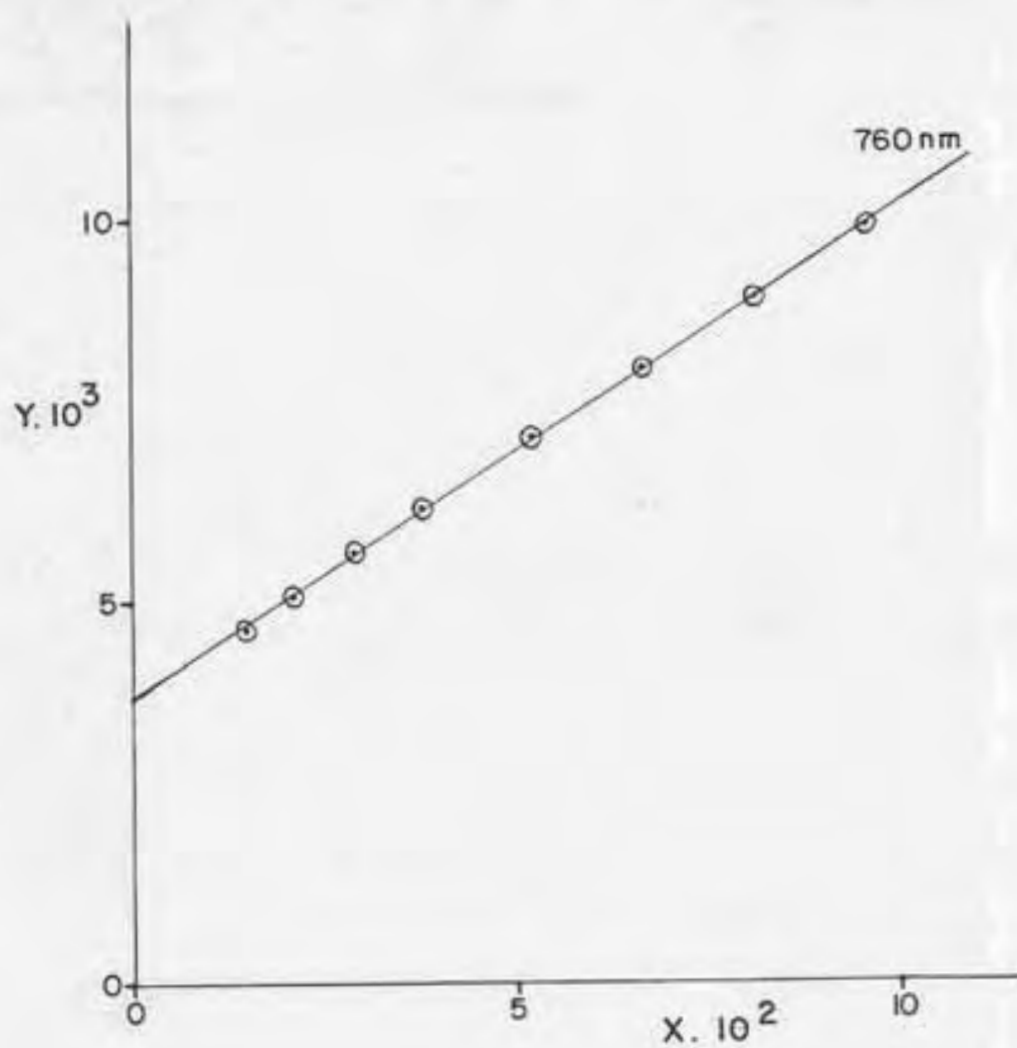
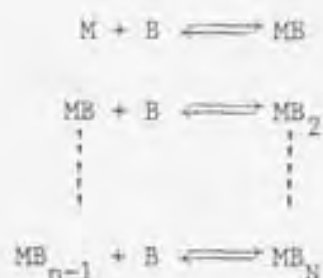


FIGURA 38 - Sistema $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -Piruvato. $I = 2,00\text{M}$ (NaClO_4), $t = 25^\circ\text{C}$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabela XXVII.

III.6, FORMAÇÃO SUCESSIVA DE ESPÉCIES COMPLEXAS EM SISTEMAS BINÁRIOS E MONONUCLEARES. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE CONSTANTES DE ESTABILIDADE TERMODINÂMICAS E ESTEQUIOMÉTRICAS.

Quando se adicionam quantidades crescentes de uma solução de ligante, B, a uma solução que contém o centro metálico, M, formam-se diferentes espécies complexas, sucessivamente, de acordo com as seguintes equações (as cargas iônicas e efeitos de solvatação são omitidos, para fins de clareza e simplicidade de exposição):



As respectivas constantes (termodinâmicas) sucessivas de estabilidade são definidas por:

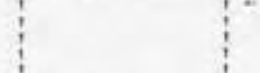
$$T_{K1} = \frac{a_{MB}}{a_M \cdot a_B}$$

$$T_{K2} = \frac{a_{MB_2}}{a_{MB} \cdot a_B}$$

e, de forma genérica:

$$T_{Kn} = \frac{a_{MB_n}}{a_{MB_{n-1}} \cdot a_B}$$

Os equilíbrios acumulativos são dados por:



A esses equilíbrios associam-se constantes (termodinâmicas) acumulativas de estabilidade, definidas pelas expressões:

$$T_{B1} = \frac{a_{MB}}{a_M \cdot a_B}$$

$$T_{B2} = \frac{a_{MB_2}}{a_M \cdot a_B^2}$$

e, de forma genérica:

$$T_{Bn} = \frac{a_{MB_n}}{a_M \cdot a_B^n}$$

para o valor particular $n = 0$,

$$T_{B0} = \frac{a_{MB_0}}{a_M \cdot a_B^0} = 1$$

uma vez que $a_{MB_0} = a_M$.

Das equações anteriormente escritas, demonstra-se facilmente a relação entre as constantes sucessivas e acumulativas de estabilidade:

$$T_{\beta_1} = T_{K_1}$$

$$T_{\beta_2} = T_{K_1} \cdot T_{K_2}$$

$$T_{\beta_N} = T_{K_1} \cdot T_{K_2} \cdot \dots \cdot T_{K_N} = \prod_{n=1}^N T_{K_n}$$

Substituindo-se, nas equações acima, as atividades pelos respectivos produtos $[i] \cdot \gamma_i$, obtêm-se as equações:

$$T_{K_n} = K_n \cdot Q_n$$

$$T_{\beta_n} = \beta_n \cdot Q'_n$$

onde K_n e β_n são respectivamente as constantes (estequiométricas) sucessivas e acumulativas de estabilidade, definidas pelas equações:

$$K_n = \frac{[MB_n]}{[MB_{n-1}][B]}$$

$$\beta_n = \frac{[MB_n]}{[M][B]^n} \quad (14)$$

e Q_n e Q'_n são os quocientes de atividades, γ_i , das espécies envolvidas nos equilíbrios considerados.

A constante termodinâmica iguala-se à estequiométrica quando os valores Q_n e Q'_n forem unitários, o que ocorre, na prática, em soluções bastante diluídas ($I < 10^{-3}M$) [123] ou quando todas as espécies participantes dos equilíbrios forem não carregadas. Mesmo nesse último caso existem limitações uma vez que os sais exercem significativa influência sobre os coeficientes de atividade de não-eletrólitos [141].

A constante de estabilidade termodinâmica, para determinado equilíbrio, pode ser obtida determinando-se as constantes estequiométricas em diferentes forças iônicas e extrapolando-se para diluição infinita. O mesmo objetivo pode ser alternativamente alcançado determinando-se os coeficientes de atividade das diversas espécies envolvidas no equilíbrio. Esse último procedimento tem se revelado de difícil execução, mesmo para sistemas que encerram poucas espécies complexas.

Na grande maioria das investigações sobre complexos em solução, determinaram-se constantes de estabilidade estequiométricas. Essas constantes são válidas para uma situação particular, definida pela composição do sistema, notadamente no que se refere à força iônica e natureza dos íons. De acordo com o princípio da força iônica constante [142,143], empregando-se suficiente excesso de eletrólito inerte, os valores de Q_n e Q'_n só dependerão da concentração e natureza do eletrólito usado. Em condições de força iônica constante, ajustada com um determinado eletrólito, os coeficientes de atividade das espécies envolvidas tornam-se constantes, quando estas participam apenas como pequenas frações da concentração total de eletrólitos. Nessas condições, tanto o meio como a força iônica podem ser considerados constantes.

Para que um sal seja utilizado visando-se manter constante a força iônica das soluções de medida, torna-se necessário que esse sal preencha alguns requisitos básicos, tais como [123,135]:

- 1) ser eletrólito forte no solvente empregado,
- 2) não reagir com o centro metálico, com o ligante ou com as espécies complexas formadas,
- 3) apresentar elevada solubilidade no solvente empregado,
- 4) a contribuição do sal, relativamente às propriedades físicas ou químicas medidas, deve ser desprezível.

Entre o número reduzido de sais que satisfazem os requisitos acima enunciados, o perclorato de sódio é o mais freqüentemente empregado. A formação de complexos ou pares iônicos entre diversos íons metálicos e o perclorato foi constatada experimentalmente [143]; as interações são, entretanto, muito fracas, não se observando, na maioria dos casos, complexação apreciável, mesmo quando se opera com soluções de elevada concentração em perclorato de sódio.

Voltando a considerar a formação de complexos MB_n em solução, se estes forem lábeis, suas respectivas constantes de estabilidade serão determinadas por via indireta, basicamente a partir de valores das concentrações totais (analíticas) de centro metálico e de ligante (C_M e C_B , respectivamente) e da(s) propriedade(s) física(s) medida(s). Em sistemas homogêneos, as referidas concentrações estão distribuídas entre as diferentes espécies participantes dos equilíbrios, conforme segue:

$$C_B = [B] + [MB] + 2[MB_2] + \dots + N[MB_N] \quad (15)$$

$$C_M = [M] + [MB] + [MB_2] + \dots + [MB_N] \quad (16)$$

Combinando-se a equação (14) com as equações (15) e (16) tem-se:

$$C_B = [B] + [M] \sum_{n=0}^{n=N} n\beta_n [B]^n \quad (17)$$

$$C_M = [M] \sum_{n=0}^{n=N} \beta_n [B]^n \quad (18)$$

O "número médio de ligantes coordenados ao centro metálico" ou "função de formação do sistema", $\bar{n}$, e o "grau de formação do complexo MB_c ", α_c , onde c é um valor particular de n , foram conceitos introduzidos por N. Bjerrum [144] e definidos como:

$$\bar{n} = \frac{[\text{ligante complexado}]}{C_M} = \frac{C_B - B}{C_M} \quad (19)$$

$$\alpha_c = \frac{[MB_c]}{C_M} \quad (20)$$

Combinando-se, de um lado, as equações (17), (18) e (19) e, de outro, as equações (14), (18) e (20), obtêm-se:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[B] + 2\beta_2[B]^2 + \dots + N\beta_N[B]^N}{1 + \beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \dots + \beta_N[B]^N} = \frac{\sum_{n=0}^N n\beta_n[B]^n}{\sum_{n=0}^N \beta_n[B]^n} \quad (21)$$

$$\alpha_c = \frac{\beta_c[B]^c}{1 + \beta_1[B] + \beta_2[B]^2 + \dots + \beta_N[B]^N} = \frac{\beta_c[B]^c}{\sum_{n=0}^N \beta_n[B]^n} \quad (22)$$

As equações (21) e (22) revelam que as variáveis secundárias de concentração, $\bar{n}$ e α_c , são independentes das concentrações analíticas do centro metálico e do ligante, sendo funções exclusivas da concentração de ligante livre no equilíbrio, já que os parâmetros β_n são constantes, por definição. Uma vez obtido um número suficiente de pares de valores ($\bar{n}$, $[B]$) ou (α_c , $[B]$), as constantes de estabilidade do sistema podem, em princípio, ser determinadas a partir das referidas equações.

A representação gráfica dos valores de α_c em função de pB ($pB = -\log[B]$) origina as curvas de distribuição do sistema, nas quais se visualiza a distribuição do centro metálico entre as diferentes espécies em solução, à medida em que se aumenta a concentração do ligante.

III.7. SISTEMAS TERNÁRIOS: DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE ESPÉCIES COMPLEXAS 1:1:1.

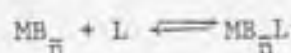
Foram abordados, a 25°C e $I = 0,500M$ (ajustada com $NaNO_3$) os equilíbrios:



cuja constante de estabilidade é dada por:

$$K_{11} = \frac{[CuBL^+]}{[CuB^{2+}][L^-]} \quad (23)$$

onde $B = 2,2'$ dipiridila e $L^- =$ piruvato ou benzalpiruvatos. Empregou-se, nessa investigação, o método espectrofotométrico desenvolvido por Neves e Peters [145, 146] para o estudo do sistema $Cu(II)$ -piridina-azoteto. Esses autores partiram das seguintes considerações: o íon metálico, M , complexado com um ligante B a um certo nível de $\bar{n}$, apresenta uma tendência à reação com um segundo ligante, L , que pode ser definida pela constante condicional, $K_{\bar{n},1}$ (as cargas iônicas são omitidas para maior clareza na exposição):



$$K_{\bar{n},1} = \frac{[MB_{\bar{n}}L]}{[MB_{\bar{n}}][L]} \quad (24)$$

Essa constante explica satisfatoriamente o comportamento de um sistema contendo uma concentração total de centro metálico em excesso relativamente à concentração de L. No equilíbrio acima, $MB_{\bar{n}}$ corresponde a todo centro metálico do sistema - não complexado com L - contendo número variável de ligante B, mas que, no conjunto, apresenta um determinado número médio de ligante B, $\bar{n}$. Assim, por exemplo, $MB_{\bar{3}}$ refere-se não apenas ao centro metálico coordenado com 3 moléculas de B mas significa um comportamento global de M, distribuído em várias espécies complexas sucessivas, podendo haver predominância da espécie com 3 ligantes. A constante condicional $K_{\bar{n},1}$ reflete efetivamente a tendência de reação de L, numa condição experimental bem definida. Tem-se, assim:

$$K_{\bar{1},1} = \frac{[MB_{\bar{1}}L]}{[MB_{\bar{1}}][L]} \quad \text{para } \bar{n} = 1$$

$$K_{\bar{2},1} = \frac{[MB_{\bar{2}}L]}{[MB_{\bar{2}}][L]} \quad \text{para } \bar{n} = 2$$

$$K_{\bar{3},1} = \frac{[MB_{\bar{3},5}L]}{[MB_{\bar{3},5}][L]} \quad \text{para } \bar{n} = 3,5$$

e assim sucessivamente.

A concentração total de M em equilíbrio com os complexos binários desse mesmo centro metálico com o ligante B (considerando-se a formação sucessiva de até quatro espécies) pode ser expressa por:

$$C_M = [MB_n] = [M] + [MB] + \dots + [MB_4] \quad (25)$$

Para os complexos ternários que encerram a coordenação de apenas uma molécula de L, tem-se:

$$[MB_nL] = [ML] + [MBL] + \dots + [MB_4L] \quad (26)$$

Os equilíbrios correspondentes à adição de uma molécula de L aos complexos MB_n são representados genericamente por:



sendo as constantes de equilíbrio expressas por

$$K_{n1} = \frac{[MB_nL]}{[MB_n][L]}$$

ou:

$$[MB_nL] = K_{n1} [MB_n] [L] \quad (27)$$

Substituindo-se na equação (24) as expressões fornecidas pelas equações (25) e (26) chega-se a:

$$K_{n,1} = \frac{[ML] + [MBL] + [MB_2L] + [MB_3L] + [MB_4L]}{C_M \cdot [L]} \quad (28)$$

Substituindo-se na equação (28) as expressões $MB_n L$ fornecidas pela equação (27):

$$K_{\bar{n},1} \cdot C_M \cdot [L] = K_{01} [M] [L] + K_{11} [MB] [L] + K_{21} [MB_2] [L] + \\ + K_{31} [MB_3] [L] + K_{41} [MB_4] [L] \quad (29)$$

Dividindo-se ambos os membros da equação (29) por $C_M \cdot [L]$ e tendo-se em conta que

$$\frac{[M]}{C_M} = \alpha_0 \quad \text{e} \quad \frac{[MB_n]}{C_M} = \alpha_n \quad [\text{ver equação (20)}]$$

tem-se:

$$K_{\bar{n},1} = \alpha_0 K_{01} + \alpha_1 K_{11} + \dots + \alpha_4 K_{41} = \sum_{n=0}^{n=4} \alpha_n K_{n1} \quad (30)$$

Tendo-se em conta que $K_{01} = \beta_1$, tem-se:

$$K_{\bar{n},1} - \alpha_0 \beta_1 = \alpha_1 K_{11} + \alpha_2 K_{21} + \alpha_3 K_{31} + \alpha_4 K_{41} \quad (31)$$

Verifica-se, assim, que a equação (31) relaciona o valor $K_{\bar{n},1}$ com as variáveis α_n do sistema M-B, para um valor pré-fixado de $\bar{n}$.

A constante $K_{\bar{n},1}$ é obtida aplicando-se os procedimentos experimental e de cálculo descritos em III.1. No presente caso, utiliza-se soluções de centro metálico, a um determinado número médio de ligante $\underline{B}$, em concentração sempre superior à do ligante $\underline{L}$. Nas equações (12) e (13), C_M ainda representa a concentração analítica de metal, mas a um determinado $\bar{n}$ com relação a $\underline{B}$. A constante $K_{\bar{n},1}$ substitui β_1 e $\Delta \epsilon_1$ corresponde, no caso, a:

$$\Delta\epsilon_1 = \epsilon_{\text{MB-}\bar{n}\text{-L}} - (\epsilon_{\text{MB-}\bar{n}} + \epsilon_{\text{L}}) \quad (32)$$

sendo $\epsilon_{\text{MB-}\bar{n}\text{-L}}$ a absorptividade molar média de uma mistura de complexos mistos em que o centro metálico encontra-se ligado a apenas uma molécula (ou íon) L e a um número variável de moléculas (ou íons) B , correspondente a um $\bar{n}$ pré-fixado. O valor $\epsilon_{\text{MB-}\bar{n}}$ correspondente à absorptividade molar média das espécies que incorporam M (inclusive o centro metálico livre), na ausência de L .

Os valores de $\alpha_{\bar{n}}$ são calculados com o auxílio da equação (22), dispondo-se das constantes acumulativas $\beta_{\bar{n}}$ para o sistema M-B e da concentração de ligante livre, $[\text{B}]$, para um $\bar{n}$ pré-fixado. O valor de $[\text{B}]$ pode ser convenientemente calculado, através da equação (21); um rearranjo de termos permite escrever a referida equação sob a forma:

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)\beta_1[\text{B}] + (\bar{n} - 2)\beta_2[\text{B}]^2 + \dots + (\bar{n} - N)\beta_N[\text{B}]^N = 0 \quad (33)$$

Calculados os valores de $\alpha_{\bar{n}}$ e dispondo-se de um número adequado de valores de $K_{\bar{n},1}$, as constantes K_{nl} são as únicas incógnitas na equação (31). Neves e Peters [145,146] elaboraram um programa que permitiu montar equações simultâneas para a solução matricial de até 4 incógnitas.

No estudo do sistema Cu(II)-piridina (py)-azoteto, os autores em apreço obtiveram experimentalmente 5 valores de constantes $K_{\bar{n},1}$ ($\bar{n} = 0, 1, 0, 2, 0, 3, 0$ e $3, 5$); outros 27 valores foram obtidos por interpolação gráfica da curva $K_{\bar{n},1}$ vs. $\bar{n}(\text{py})$.

Em trabalho anterior desenvolvido neste laboratório procurou-se aplicar o método desenvolvido por Neves e Peters, acima descrito, à investigação dos sistemas Cu(II)-B-L⁻, onde B = 2,2'-dipiridila, etilenodiamina ou glicinato e L⁻ = DMBP ou 2Cl-DMBP. Os sistemas binários do Cu(II) com os citados ligantes B são todos de elevada estabilidade [121,147-149] e, em vista desse fa

to, um valor determinado de $\bar{n}$ para esses sistemas, em larga faixa de $p[H]$, é dado praticamente pela relação C_B/C_M , uma vez que a concentração de ligante livre na equação,

$$\bar{n} = \frac{C_B - [B]}{C_M}$$

é muito baixa e desprezível relativamente aos valores de C_B e C_M .

Os sistemas envolvendo etilenodiamina ou glicinato e DMBP ou 2Cl-DMBP puderam ser estudados em meio aquoso, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e $I = 0,500\text{M}$, ajustada pela adição de NaClO_4 sem maiores dificuldades [99,100]. Entretanto, aqueles que incorporam a 2,2'-dipiridila e qualquer um dos dois benzalpiruvatos em apreço revelaram dificuldades, notadamente no que diz respeito à solubilidade. Assim, em experiências preliminares [18] levadas a cabo para o sistema Cu(II) -dipy-2Cl-DMBP, com força iônica $0,500\text{M}$, mantida pela adição de NaClO_4 , tendo-se $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$ ($C_{\text{dipy}}/C_{\text{Cu}} = 1,00$; $C_{\text{Cu}} = 0,706 - 5,87 \text{ mM}$); concentração total de 2Cl-DMBP $2,00 \times 10^{-5}\text{M}$ e $p[H]$ variando no intervalo $4,40 - 5,15$, verificou-se, imediatamente após a adição de 2Cl-DMBP às soluções contendo Cu(II) -dipy, desenvolvimento de cor vermelho-violeta, tanto mais intensa quanto mais elevada a concentração total em Cu(II) . Constatou-se, porém, que as absorvâncias, a 540 nm , das soluções assim preparadas decresciam continuamente em função do tempo de repouso. Com efeito, 30 minutos após a adição do 2Cl-DMBP as soluções em que $C_{\text{Cu}} = 0,706; 1,88 \text{ e } 5,88 \text{ mM}$ apresentaram absorvâncias cerca de 2,9 e 38%, respectivamente, inferiores às medidas quando decorridos 2 minutos da adição do cetoácido. Após cerca de 40 minutos, verificou-se a presença de precipitado marrom-avermelhado em todas as soluções. O aparecimento de precipitado azul-claro foi constatada para solução equimolar Cu(II) -dipy ($C_{\text{Cu}} = 5,88 \text{ mM}$), em ausência de 2Cl-DMBP.

Em experiências subseqüentes nas quais reduziu-se progressivamente o valor de $\bar{n}_{\text{dipy}}$, mantendo-se as concentrações de Cu(II), 2Cl-DMBP e ajuste da força iônica conforme especificado, constatou-se que as perturbações refletidas no aparecimento de precipitados e instabilidade nas medidas de absorbância tornavam-se menos pronunciadas à medida que $C_{\text{dipy}}/C_{\text{Cu}}$ decrescia. Entretanto, somente para $\bar{n}_{\text{dipy}} \leq 0,200$ tornou-se possível obter soluções límpidas, cujas absorbâncias mantinham-se constantes por tempo suficiente para o preparo de soluções e realização das medidas fotométricas. Observações análogas aplicam-se também ao sistema Cu(II)-dipy-DMBP.

A investigação desses sistemas foi posteriormente retomada [101], empregando-se Cu(II) na forma de nitrato e ajustando-se a força iônica do meio a 0,500M com NaNO_3 . Observou-se para $C_{\text{dipy}}/C_{\text{Cu}} = 1,00 - 400$ ($C_{\text{Cu}} = 0,70 - 10,0\text{mM}$) e concentração final de DMBP $5,0 \times 10^{-5}\text{M}$ obtinham-se soluções límpidas, que assim permaneciam por um período mínimo de 2 horas. O estudo da estabilidade óptica dessas soluções revelou, apenas para $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$, lento decréscimo da absorbância, medida a 540 nm, em função do tempo de repouso. Observações posteriores mostraram que esse decréscimo não é devido à separação de compostos pouco solúveis, mas principalmente à lenta decomposição do α -cetoácido, catalizada por complexos $\text{Cu}(\text{dipy})_n^{2+}$, particularmente $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$. Para o sistema que envolve 2Cl-DMBP verifica-se ocorrência análoga.

Os fatos relatados mostram que o nitrato de sódio revela-se adequado para o ajuste da força iônica, pelo menos no que diz respeito à manutenção dos complexos catiônicos formados em solução. Antes, porém, de empreender uma abordagem quantitativa desses sistemas, resolveu-se verificar o que ocorreria substituindo-se a dipy por 1,10 fenantrolina (phen), principalmente do ponto de vista da solubilidade dos complexos formados, uma vez que planejava-se estudá-los, em etapa posterior, nas mesmas condições experimentais vigentes para os sistemas que incorporam dipy, permitindo assim comparações e correlações di-

retas entre os mesmos. Operou-se com $C_{phen}/C_{Cu} = 1,00 - 4,00$ ($C_{Cu} = 3,3 - 10,0$ mM) e força iônica ajustada a 0,500M com $NaNO_3$. Observou-se, no sistema binário Cu(II)-phen, que a partir de $\bar{n} = 2,00$ ($C_{Cu} = 6,5$ mM; $C_{phen} = 13,0$ mM), obtinha-se imediata e abundante formação de precipitado verde-azulado. Para o sistema ternário com $\bar{n}_{phen} = 1,00$ ($C_{Cu} = C_{phen} = 5,00$ mM) e concentração final de DMBP $2,0 - 4,4 \times 10^{-5}$ M constatou-se o desenvolvimento de cor vermelho-violeta intensa e rápido esmaecimento da mesma, acompanhado de turvação e posterior aparecimento de precipitado. É interessante salientar que sem a adição de $NaNO_3$ para ajuste da força iônica, a coloração persiste e não há formação de precipitado. Para $\bar{n}_{phen} = 2,00$ ($C_{Cu} = 5,0$ mM) e $C_L = 2,0 - 4,4 \times 10^{-5}$ M, constata-se também o desenvolvimento de cor vermelho-violeta (bem menos intensa do que para $\bar{n}_{phen} = 1,00$) a qual esmaece rapidamente separando-se, em seguida, um precipitado de cor verde. Também neste caso, quando não se adiciona $NaNO_3$, a cor persiste e não se observa formação de precipitado. Experiências análogas, nas quais se substituiu o DMBP por 2Cl-DMBP indicaram o mesmo tipo de comportamento.

Tendo em conta as dificuldades encontradas no tocante à solubilidade dos sistemas que encerram perclorato e nitrato e o interesse em fixar-se a força iônica em 0,500M, a qual havia sido previamente selecionada para a maior parte dos estudos envolvendo íons metálicos e benzalpiruvatos [18,93,96,98-100] cogitou-se da possibilidade de utilizar-se metanosulfonato de sódio como eletrólito para ajuste da força iônica nos sistemas em consideração. O ácido metanosulfônico é um ácido forte [119,146], sabendo-se, por outro lado, que a capacidade coordenante do metanosulfonato não é muito pronunciada [146]. O metanosulfonato de sódio foi empregado, com sucesso, por Peters [146] para a finalidade cogitada, investigando os sistemas Cu(II)- N_3^- , Cu(II)-piridina e Cu(II)-piridina- N_3^- ; este último apresentou problemas de solubilidade em meios de perclorato, nitrato ou sulfato, com força iônica igual ou superior a 0,5M [146].

Experiências preliminares referentes aos sistemas mistos Cu(II)-B-L, onde B = dipy ou phen, L = DMBP ou 2Cl-DMBP, com $C_B/C_{Cu} = 1,00 - 4,00$ e concentrações totais de Cu(II) similares às de experiências acima relatadas, não evidenciaram a formação de precipitados quando a força iônica das soluções era ajustada a 0,500M com metanosulfonato de sódio. O estudo da estabilidade óptica desses sistemas, executado medindo-se as absorbâncias a 540 nm em função do tempo de repouso das soluções (que permanecem límpidas por, no mínimo, 3 horas) evidenciou ligeiro e contínuo decréscimo da absorbância; esse efeito, conforme anteriormente assinalado, deve-se principalmente a uma lenta decomposição dos ligantes, catalisada pelos complexos de Cu(II) com as aminas heterocíclicas em apreço.

Passou-se, em seguida, à abordagem quantitativa dos sistemas. Nos casos considerados o estudo espectrofotométrico é facilitado em vista da incidência de banda de transferência de carga com máximo situado em torno de 540 nm. As figuras 39-41 mostram os espectros de absorção para o sistema binário Cu(II)-DMBP e para o correspondente sistema ternário envolvendo a 2,2'dipiridila, com $\bar{n}_{dipy} = 1,00$ e 2,00. Espectros de absorção semelhantes são obtidos para os sistemas que encerram 2Cl-DMBP. As Tabelas XXVIII e XXIX consignam resumidamente as condições experimentais adotadas e os resultados alcançados.

Partiu-se, então, no presente trabalho, para o estudo dos sistemas ternários envolvendo Cobre(II), 2,2'dipiridila e os demais benzalpiruvatos considerados. Planejava-se manter a força iônica pela adição de metanosulfonato de sódio, a exemplo de sistemas anteriormente investigados. Entretanto, a escassez desse produto (e, também, do ácido correspondente), a sua não disponibilidade no mercado nacional, a grande dificuldade de adquiri-lo a médio prazo via importação e, sobretudo, a constatação, em experiências independentes, de que frente ao Cu(II) a capacidade coordenante do metanosulfonato é bastante próxima à do nitrato, conduziram à decisão de utilizar-se nitrato de sódio como eletrólito.

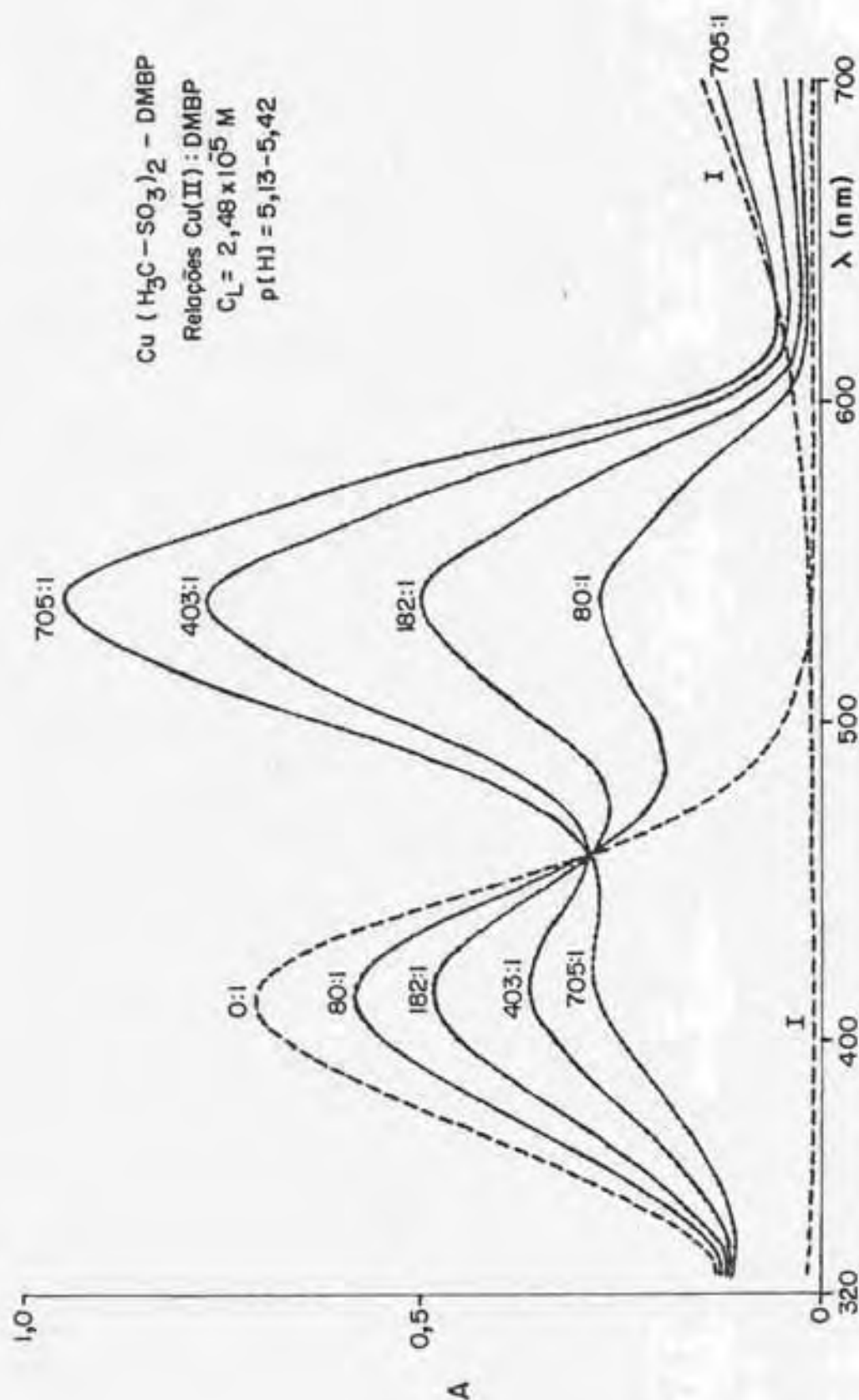


FIGURA 39 - Espectros de Absorção de misturas $\text{Cu}(\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3)_2$ -DMBP. $I = 0,500\text{M}$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{Na}$), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Curva I: $\text{Cu}(\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3)_2$ $2,00 \times 10^{-2}\text{M}$. Absorções registradas relativamente a $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{Na}$ $0,500\text{M}$ [101].

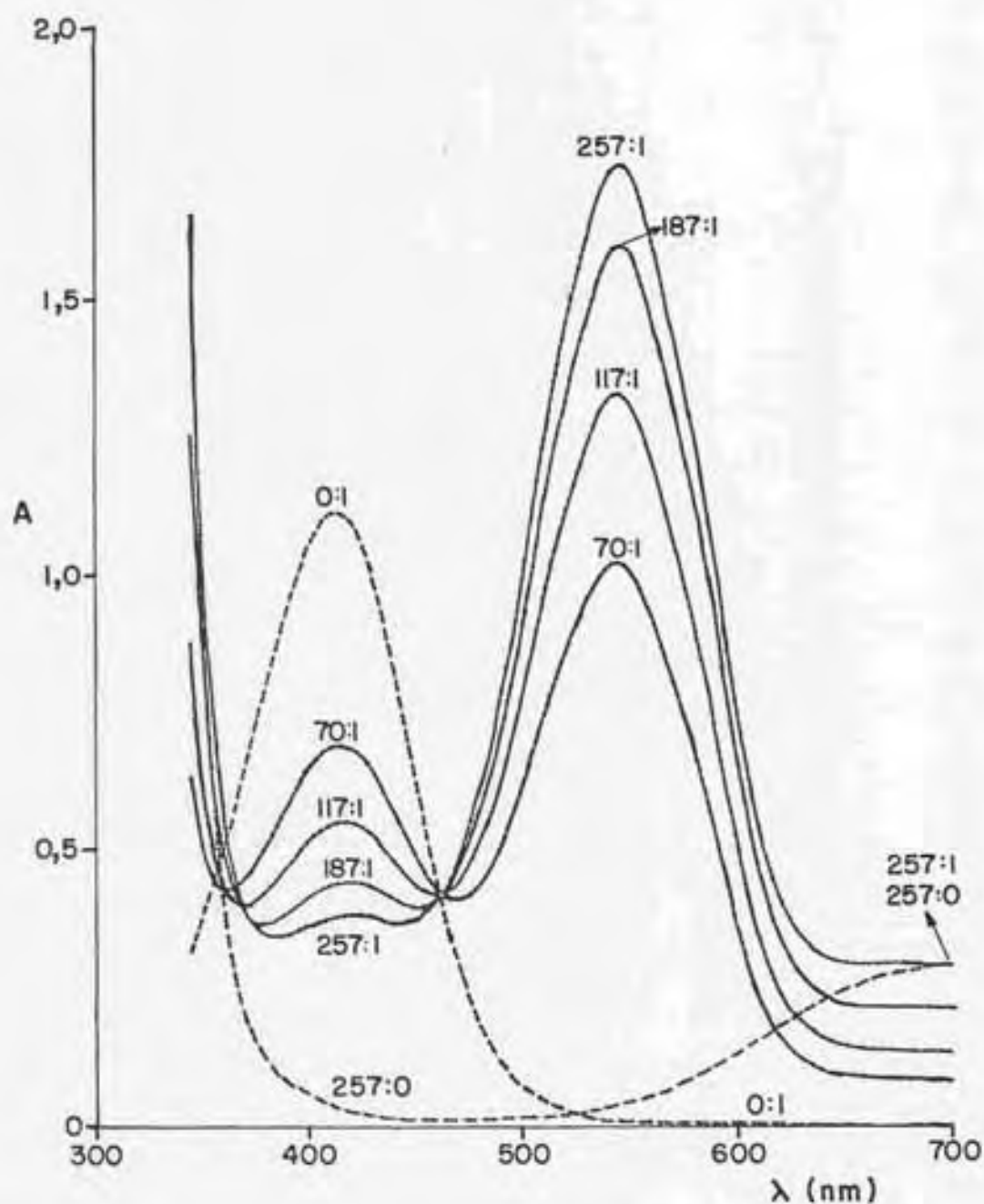


FIGURA 40 - Espectros de Absorção de misturas $\text{Cu}(\text{H}_3\text{C-SO}_3)_2$, 2,2'-dipiridina ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$) e DMBP. Relações molares Cu(II):DMBP . $C_L = 3,74 \times 10^{-5} \text{M}$, $p[\text{H}] = 5,48-5,53$. $I = 0,500 \text{M}$ ($\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas relativamente a $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$ $0,500 \text{M}$ [101].

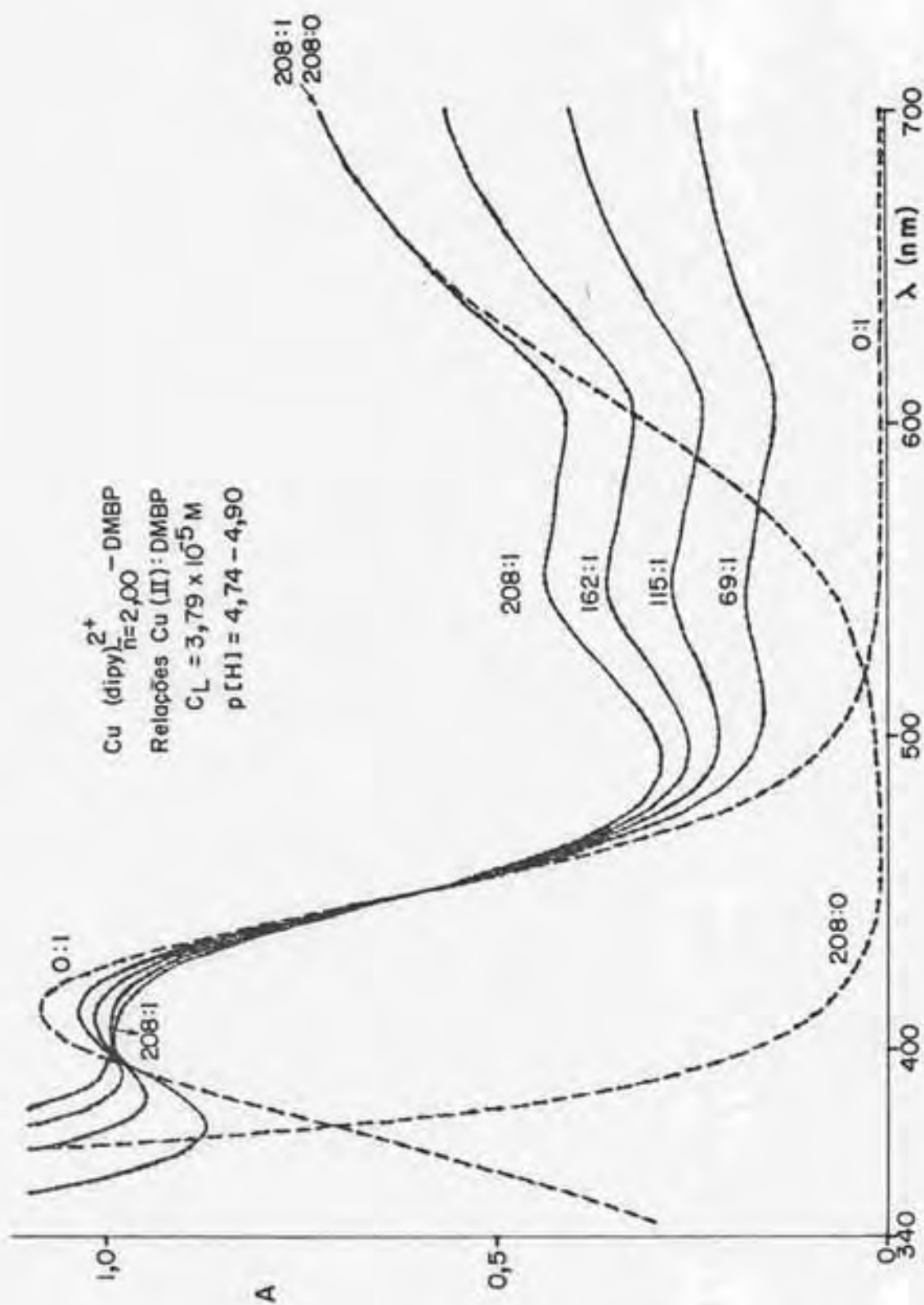


TABELA 41 - Espectros de Absorção de misturas $\text{Cu(H}_3\text{C-SO}_3)_2$, 2,2'-dipiridila ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 2,00$) e DMBP. $I = 0,500\text{M}$ ($\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas contra $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na } 0,500\text{M}$ [101].

TABELA XXVIII - Sistema $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-SO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-2Cl-DMBP. Sí-
nópe dos Dados Experimentais e Resultados [101].

$$C_L = 3,48 - 3,51 \times 10^{-5} \text{M};$$

$$C_M = 0,700 - 10,5 \times 10^{-3} \text{M};$$

$$p[\text{H}] = 4,82 - 5,34;$$

$$\lambda = 540 \text{ nm};$$

$$I = 0,500 \text{M } (\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{Na});$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C};$$

$$\beta_1 = 64,6.$$

$\bar{n}_{\text{dipy}}$	$K_{\bar{n},1}$	α_o^{**}	α_1^{**}	α_2^{**}	α_3^{**}	$[\text{dipy}]^*$
0,250	76,3	0,7504	0,2492	$3,872 \times 10^{-4}$	$2,394 \times 10^{-9}$	$6,184 \times 10^{-10}$
0,500	89,3	0,5023	0,4954	$2,286 \times 10^{-3}$	$4,198 \times 10^{-8}$	$1,837 \times 10^{-9}$
0,750	99,9	0,2596	0,7308	$9,621 \times 10^{-3}$	$5,042 \times 10^{-7}$	$5,241 \times 10^{-9}$
1,00	108,6	$6,018 \times 10^{-2}$	0,8797	$6,014 \times 10^{-2}$	$1,637 \times 10^{-5}$	$2,722 \times 10^{-8}$
1,35	81,6	$5,413 \times 10^{-3}$	0,6399	0,3539	$7,789 \times 10^{-4}$	$2,201 \times 10^{-7}$
1,70	51,4	$6,319 \times 10^{-4}$	0,3049	0,6883	$6,185 \times 10^{-3}$	$8,986 \times 10^{-7}$

$$K_{11} = 113,7$$

$$K_{21} = 24,2$$

* - Valores calculados através da equação (33), com as seguintes constantes de estabilidade associadas ao sistema Cu(II)-dipy ; $\log \beta_1 = 8,73$, $\log \beta_2 = 15,13$; $\log \beta_3 = 19,13$ ($I = 0,500 \text{M}$, NaClO_4 , $t = 25^\circ \text{C}$) [147].

** - Valores calculados através da equação (22), empregando-se os correspondentes valores de $[\text{dipy}]$ e as constantes β_n referentes ao sistema [147].

TABELA XXIX - Sistema $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{-SO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-DMBP. Sinópsese dos Dados Experimentais e Resultados [101].

$$C_L = 3,48 - 3,79 \times 10^{-5} \text{ M};$$

$$C_M = 2,63 - 9,66 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$p[\text{H}] = 4,63 - 4,90$$

$$\lambda = 545 \text{ nm};$$

$$I = 0,500 \text{ M } (\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{Na});$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ \text{C};$$

$$\beta_1 = 123,0$$

$\bar{n}_{\text{dipy}}$	$K_{n,1}^-$	α_o^{**}	α_1^{**}	α_2^{**}	α_3^{**}	$[\text{dipy}]^*$
0,350	182,3	0,6509	0,3483	$8,716 \times 10^{-4}$	$8,684 \times 10^{-8}$	$9,963 \times 10^{-10}$
0,700	260,6	0,3072	0,6857	$7,159 \times 10^{-3}$	$2,976 \times 10^{-7}$	$4,157 \times 10^{-9}$
1,00	315,4	$6,018 \times 10^{-2}$	0,8797	$6,014 \times 10^{-2}$	$1,637 \times 10^{-5}$	$2,722 \times 10^{-8}$
1,35	222,7	$5,413 \times 10^{-3}$	0,6399	0,3539	$7,789 \times 10^{-4}$	$2,201 \times 10^{-7}$
2,00	45,9	$1,652 \times 10^{-5}$	$5,601 \times 10^{-2}$	0,8879	$5,604 \times 10^{-2}$	$6,311 \times 10^{-6}$

$$K_{11} = 325,7$$

$$K_{21} = 31,7$$

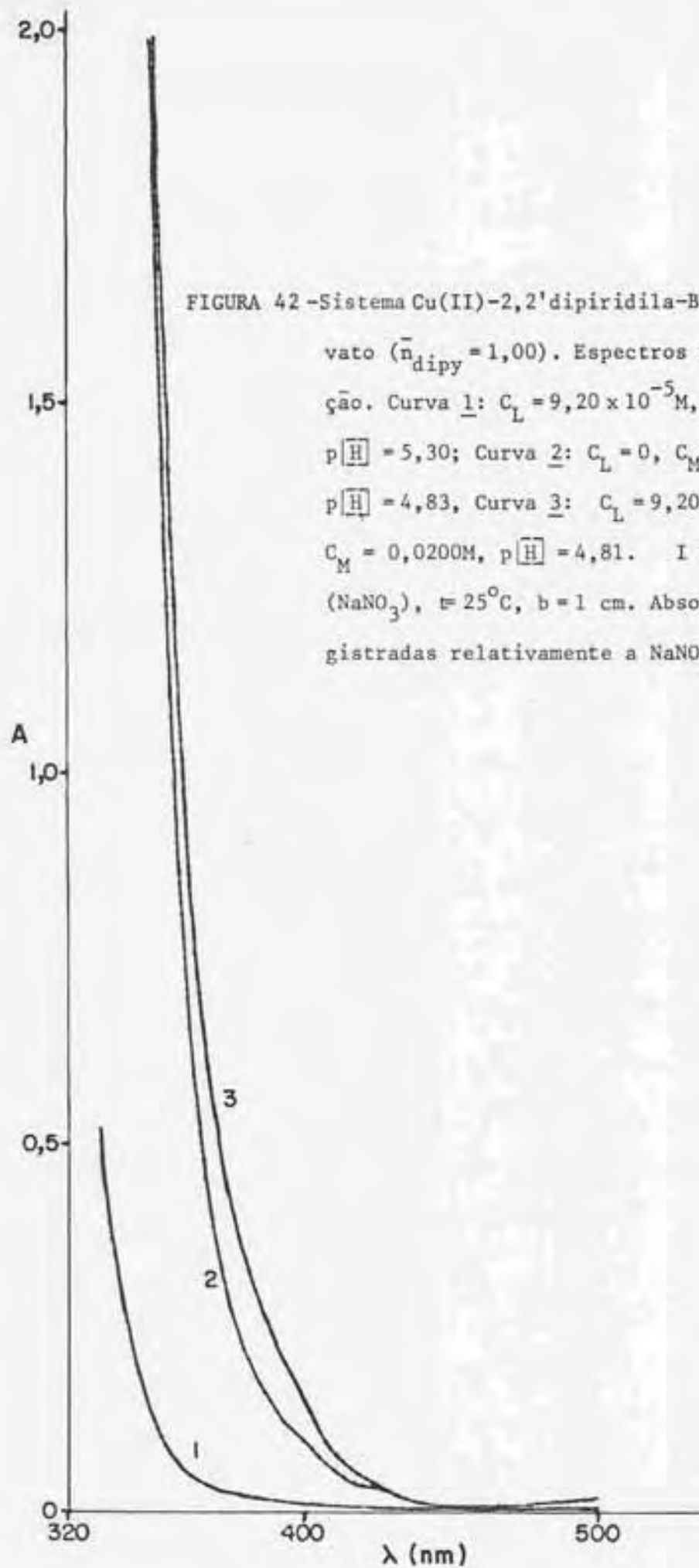
* - Valores calculados através da equação (33), empregando-se as constantes β_n associadas ao sistema Cu(II)-dipy (Tabela XXVIII).

** - Valores calculados através da equação (22), empregando-se os correspondentes valores de $[\text{dipy}]$ e as constantes β_n referentes ao sistema (Tabela XXVIII).

lito para ajuste de força iônica; a sua conveniência no que diz respeito à manutenção dos 2,2'-dipiridil-complexos de Cu(II) em solução já havia sido demonstrada. Tendo em conta que os valores das constantes de formação associadas aos sistemas binários são requeridos visando-se o processamento dos dados referentes aos correspondentes sistemas ternários e que as citadas constantes de formação devem ser determinadas, tanto quanto possível, nas mesmas condições experimentais em que se opera com os sistemas ternários, o NaNO_3 foi também utilizado, com a finalidade explicitada, na investigação das espécies binárias abordadas no atual trabalho.

Iniciou-se o estudo dos sistemas ternários através daquele que incorpora o benzalpiruvato. Verificou-se que a adição do ligante (concentração final: $5 \times 10^{-5} \text{ M}$) a uma solução de Cu(II)-dipy, $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$ ($C_{\text{Cu}} = C_{\text{dipy}} = 5,0 \text{ mM}$) não proporciona o aparecimento de intensa coloração, i.e., a exemplo do que ocorre no sistema binário correspondente, não se contar com a propriedade favorável de ter-se uma banda de transferência de carga na região espectral em torno de 540 nm, conforme se constata em sistemas análogos envolvendo DMBP (Figura 40) ou 2Cl-DMBP. A Figura 42 contém os espectros de absorção do ligante, do centro metálico e de mistura Cu(II)-dipy-BP, com $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$. A solução 3 permanece limpa por largo período de tempo mas, como se pode notar, a diferenciação entre as curvas é bastante reduzida; existe ainda o inconveniente de que a mistura Cu(II)-dipy apresenta considerável absorção na região de interesse, o que não ocorre com o $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, conforme relatado em III.3.

Mesmo considerando os inconvenientes citados, tentou-se determinar a constante condicional $K_{1,1}$, fixando-se $C_L = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ e variando-se C_M no intervalo $0,40 - 2,00 \times 10^{-2} \text{ M}$; o $p[\text{H}]$ das soluções resultantes situou-se no intervalo $4,71 - 4,95$, fixou-se $I = 0,500 \text{ M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ \text{C}$ e as medidas espectrofotométricas foram realizadas a 375, 380 e 385 nm. Constatou-se considerável decréscimo das absorbâncias em função do tempo de repouso das soluções. A



extrapolação das absorbâncias a tempo zero e a subsequente utilização dos valores extrapolados nos cálculos não conduziu a bons resultados. Os dados, após o processamento usual, forneceram pontos bastante dispersos, inviabilizando a determinação de $K_{1,1}$ com margem de segurança aceitável. As soluções preparadas permaneceram límpidas por um período de pelo menos 24 horas; o contínuo decréscimo das absorbâncias foi atribuído à decomposição do α -cetoácido, catalisada pelo sistema Cu(II)-dipy; essa decomposição é bem mais pronunciada do que a que se verifica para os sistemas análogos, que envolvem DMBP ou 2Cl-DMBP. É importante salientar que misturas dipy-benzalpiruvato e Cu(II)-benzalpiruvato são opticamente estáveis.

Tentativas de elevar-se a relação C_M/C_L de modo a obter-se maior discriminação esbarram na baixa solubilidade da 2,2'-dipiridila em água. Assim, não é possível preparar soluções dessa substância com concentração superior a aproximadamente 0,033M, mesmo com prévio aquecimento do sistema. Torna-se, então, muito difícil preparar soluções de Cu(II)-dipy, $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$, cuja concentração exceda a 0,03M, ainda que empregando soluções concentradas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ na referida preparação. Nessas condições extremas, operando-se com $C_L = 1,00 \times 10^{-4} \text{M}$, tem-se uma relação máxima $C_M/C_L = 300$, o que ainda proporciona discriminação in suficiente para um estudo quantitativo do sistema. A possibilidade de manter $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$ ($C_{\text{Cu}} = C_{\text{dipy}} = 0,030\text{M}$), elevando-se a concentração de ligante, conduzindo a maior concentração de complexo em solução, foi também explorada, sem sucesso. Nessas condições, operando-se com $C_L = 3,00 \times 10^{-4} \text{M}$ e $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), observa-se turvamento da solução em período de tempo inferior a 30 segundos após a adição do ligante, seguindo-se a separação de precipitado.

Canalizaram-se as experiências posteriores no sentido de reduzir $\bar{n}_{\text{dipy}}$, mantendo-se $C_L = 1,00 \times 10^{-4} \text{M}$ e $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3). Os inconvenientes acima descritos foram sendo progressivamente superados pois, 1) a redução da concentração de dipy é acompanhada de uma diminuição da absorção da mistura Cu(II)-dipy, na região espectral de interesse, 2) proporciona a possibilidade de elevar-se a concentração do centro metálico, conduzindo à viabilidade de em-

prego de maiores relações C_M/C_L , 3) o efeito de contínuo decréscimo das absorvâncias em função do tempo de repouso das soluções torna-se cada vez menos pronunciado à medida que reduz-se $\bar{n}_{\text{dipy}}$.

Após um considerável número de experiências conclui-se que a fixação de $\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$ ($C_{\text{dipy}} = 0,0250M$ e $C_{\text{Cu}} = 0,100M$, na solução matriz), $C_L \approx 1 \times 10^{-4}M$, relações $C_M/C_L = 100 - 950$ e $p[H] = 4,2 - 4,7$ proporciona uma razoável discriminação entre os componentes da série de soluções, no intervalo 365 - 380 nm, conduzindo a absorvâncias cujos valores incidem numa faixa de erros fotométricos aceitáveis. A Figura 43 reproduz os espectros de absorção de soluções do ligante, centro metálico e mistura centro metálico-ligante, em proporção $C_M/C_L = 870$. É oportuno salientar que mesmo com baixo valor de $\bar{n}_{\text{dipy}}$, constata-se sensível decréscimo das absorvâncias em função do tempo de repouso das soluções (Figuras 44 e 45).

Para os demais sistemas ternários que incorporam benzalpiruvatos observa-se comportamento semelhante ao supra descrito, exceto, como já mencionado, para os que envolvem DMBP e 2Cl-DMBP. Sabe-se que a formação dos complexos Cu(dipy)^{2+} e Cu(phen)^{2+} , com $\bar{n}_B \leq 1,00$ é praticamente completa a $p[H] \geq 2,5$ [112, 150].

Tendo em conta que a aplicação do método potenciométrico baseado em medidas de concentração hidrogeniônica não é usualmente adequado para o estudo de sistemas binários ou ternários, quando o pK_a dos ligantes é inferior a 3 [95,151] e que nos sistemas em consideração o decréscimo das absorvâncias é também acompanhado por contínuas variações de $p[H]$, decidiu-se prosseguir com o estudo dos sistemas empregando-se a técnica espectrofotométrica [146], medindo-se os $p[H]$ de cada uma das soluções em estudo o mais rapidamente possível após a sua preparação, acompanhando-se, simultaneamente, a variação das absorvâncias em função do tempo, de modo a permitir a determinação das mesmas a tempo zero, por extrapolação.

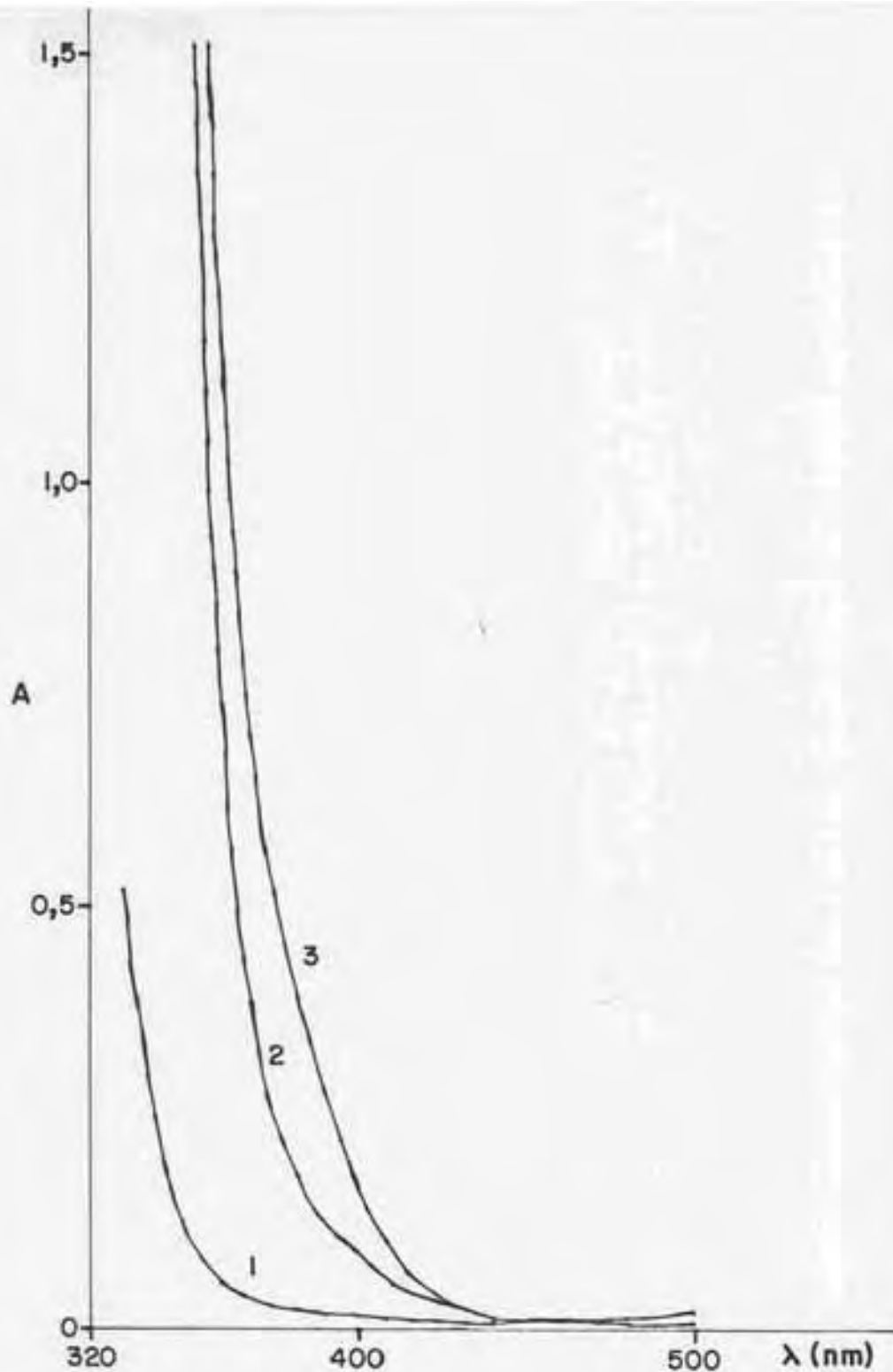


FIGURA 43 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-Benzalpiruvato ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$).
 Espectros de absorção. Curva 1: $C_L = 9,20 \times 10^{-5} M$, $C_M = 0$, $p[H] = 5,44$; Curva 2: $C_L = 0$, $C_M = 8,00 \times 10^{-2} M$, $p[H] = 4,25$; Curva 3: $C_L = 9,20 \times 10^{-5} M$, $C_M = 8,00 \times 10^{-2} M$, $p[H] = 4,23$. $I = 0,500 M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ $0,500 M$.

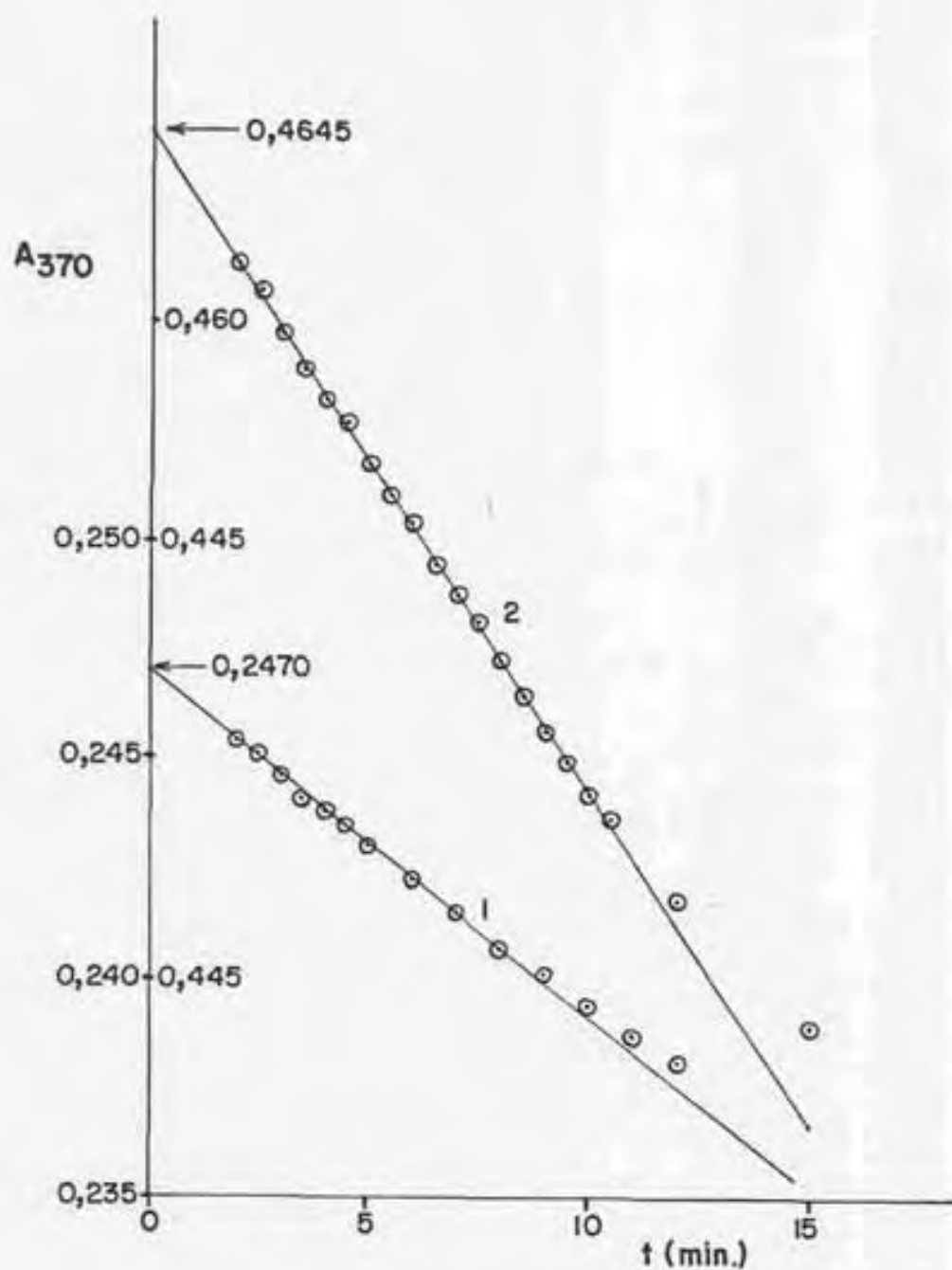


FIGURA 44 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-Benzalpiruvato ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Variação da absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 2,00 \times 10^{-2} M$, $C_L = 9,20 \times 10^{-5} M$, $p[H] = 4,69$; Curva 2: $C_M = 4,50 \times 10^{-2} M$, $C_L = 9,20 \times 10^{-5} M$, $p[H] = 4,44$, $t = 25^\circ C$, $I = 0,500 M$ ($NaNO_3$).

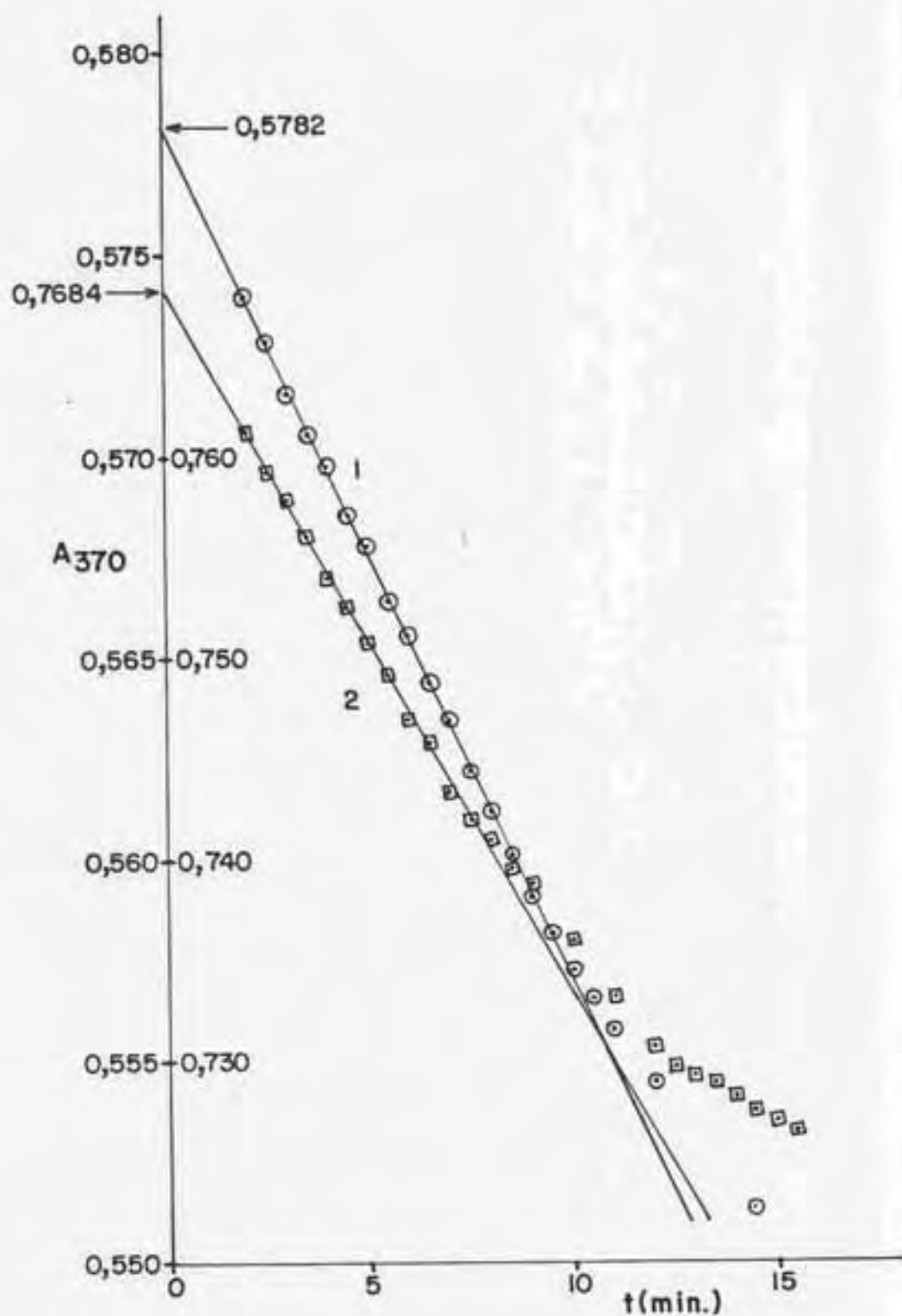


FIGURA 45 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-Benzalpiruvato ($\bar{n}_{dipy} = 0,25$).
 Variação da absorbância em função do tempo de repouso das
 soluções. Curva 1: $C_M = 5,99 \times 10^{-2} M$, $C_L = 9,19 \times 10^{-5} M$, $p[H] =$
 $= 4,33$; Curva 2: $C_M = 8,78 \times 10^{-2}$, $C_L = 9,18 \times 10^{-5} M$, $p[H] =$
 $= 4,18$. $I = 0,500 M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$.

As diversas propriedades apresentadas pelo Cu(II) e seus complexos têm sido extensivamente estudadas [152,153]; a esfera de coordenação desse íon é lábil, alcançando-se rapidamente o equilíbrio com os ligantes em solução [153]. Para $\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$, o sistema binário Cu(II)-dipy encerra praticamente as espécies Cu(II) e Cu(dipy)^{2+} (Tabela XXVIII). Assim, pode-se admitir, nessas condições, que para os sistemas ternários Cu(II)-dipy- L^- presentemente abordados, com $C_{\text{Cu}} \gg C_{\text{L}}$, deverão estar presentes apenas as espécies complexas Cu(dipy)^{2+} , CuL^+ e Cu(dipy)L^+ . A equação (31), para esses casos, reduz-se a,

$$K_{n,1}^- - \alpha_0 \beta_1 = \alpha_1 K_{11} \quad (34)$$

bastando, em princípio, a determinação de apenas um valor de $K_{n,1}^-$ ($n > 0$) para o cálculo de K_{11} desde que β_1 (associado ao sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{L}^-$) seja conhecido. Estimativas de K_{11} para os complexos ternários supra mencionados foram experimentalmente obtidos através dessa abordagem simplificada.

III.8. SISTEMAS TERNÁRIOS DO NITRATO DE COBRE(II), 2,2'DIPYRIDILA E BENZALPIRUVATO, 2-CLOROBENZALPIRUVATO, 4-CLOROBENZALPIRUVATO, 4-METILBENZALPIRUVATO, 4-ISOPROPILBENZALPIRUVATO, 4-ACETAMIDOBENZALPIRUVATO OU 4-METÓXIBENZALPIRUVATO.

Esses sistemas apresentam comportamento espectral semelhante ao acima descrito, que envolve o benzalpiruvato. O estudo da estabilidade termodinâmica dos sistemas em apreço foi executada medindo-se as absorvâncias, em comprimentos de onda convenientemente escolhidos, de soluções nas quais a concentração de cada um dos benzalpiruvatos foi mantida aproximadamente constante, variando-se a concentração total de Cu(II) de modo a manter sempre $C_{\text{Cu}}/C_{\text{L}} > 1$ e

$\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$. A força iônica do meio foi ajustada a 0,500M, adicionando-se NaNO_3 . A solução de referência empregada para a realização de todas as medidas de absorvância foi a de NaNO_3 0,500M. Os dados experimentais obtidos foram processados conforme descrito em III.7. Verificou-se, para todos os sistemas, que os equilíbrios são rapidamente estabelecidos, mas as absorvâncias sofrem apreciável decréscimo em função do tempo, motivo pelo qual tornou-se necessária a extrapolação para tempo zero; os valores extrapolados foram utilizados nos cálculos de constantes de formação. A Tabela XXX resume as condições experimentais adotadas e os resultados obtidos.

III.9. SISTEMA NITRATO DE COBRE(II)-2,2'DIPYRIDILA-PIRUVATO.

Esse sistema foi também investigado a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ e força iônica 0,500M, mantida com NaNO_3 . A literatura não registra dados a respeito dos equilíbrios que se estabelecem nesse sistema. Os espectros de absorção, na região do visível, de soluções do ligante, do centro metálico ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$) e de misturas Cu(II)-dipy-piruvato estão contidos na Figura 62. Constata-se que a região espectral compreendida entre 610 e 730 nm é a mais favorável para a abordagem quantitativa do sistema. O estudo, exclusivamente para relações $C_L/C_M < 1$, apresenta os mesmos inconvenientes sobre os quais discorreu-se em III.5, ao considerar o sistema binário Cu(II)-piruvato.

As elevadas solubilidades do piruvato de sódio e dos complexos formados, além da miscibilidade do ácido pirúvico no meio reagente permitem operar com $\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$, conduzindo, portanto, às condições mais propícias para a formação preferencial do complexo $\text{Cu}(\text{dipy})(\text{piruvato})^+$; esse tem sido precisamente o valor de $\bar{n}_B$ empregado na investigação, por via potenciométrica ou espectrofotométrica, dos sistemas Cu(II)-B-L onde B = dipy ou phen e L = alquil-, aril-carboxilatos ou fenolatos [112-115, 140, 150, 154].

TABELA XXX - Sinótese de Sistemas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,2'$ Dipiridila-Benzalpiruvatos. Condições Experimentais e Localização dos Resultados.

$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$ $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$

Ligante	λ analítico (nm)	Intervalo de $p[H]$	Intervalo de $C_L (M \cdot 10^5)$	Intervalo de $C_M (M \cdot 10^2)$	$\left(\frac{C_M}{C_L}\right)_{\text{máx.}}$	Resultados	
						Tabela (nº)	Figura(s) (nº)
BP	370	4,18-4,72	9,180 - 9,204	0,9913-8,781	957	XXXI	43 a 46
2Cl-BP	370	4,16-4,85	19,96 - 20,03	0,7603-8,389	420	XXXII	47 a 49
2Cl-BP*	370	4,13-4,83	18,44 - 18,55	0,7607-8,781	476	XXXIII	50
4Cl-BP	370	4,10-4,78	10,58 - 10,62	0,7512-8,789	829	XXXIV	51
4-Me-BP	380	4,11-4,80	9,371-9,391	0,7593-8,806	938	XXXV	52
4-IP-BP	380	4,07-4,74	8,396-8,415	0,7593-8,806	1047	XXXVI	53
4-MeO-BP	420	4,10-4,75	7,177-7,210	0,7506-8,789	1222	XXXVII	54 a 57
4-AA-BP	390	4,07-4,77	11,23 - 11,26	0,7593-8,806	783	XXXVIII	58 a 61

* - Repetição.

TABELA XXXI - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-Benzalpiruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 370 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pK}_a = 1,394;$$

$$\epsilon_o = 4,554;$$

$$\epsilon_L = 317,7$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$\text{p}[\text{H}]$	$A_{370}^{(a)}$
0,9913	9,203	4,72	0,1436
2,001	9,204	4,69	0,2470
3,494	9,201	4,39	0,3822
4,500	9,200	4,44	0,4645
5,993	9,189	4,33	0,5782
7,500	9,200	4,25	0,6843
8,781	9,180	4,18	0,7684
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			11,46
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (prel.)}^*$			7,703
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			11,47
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (ref.)}^{**}$			7,700
K_{11}^{***}			15,19

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

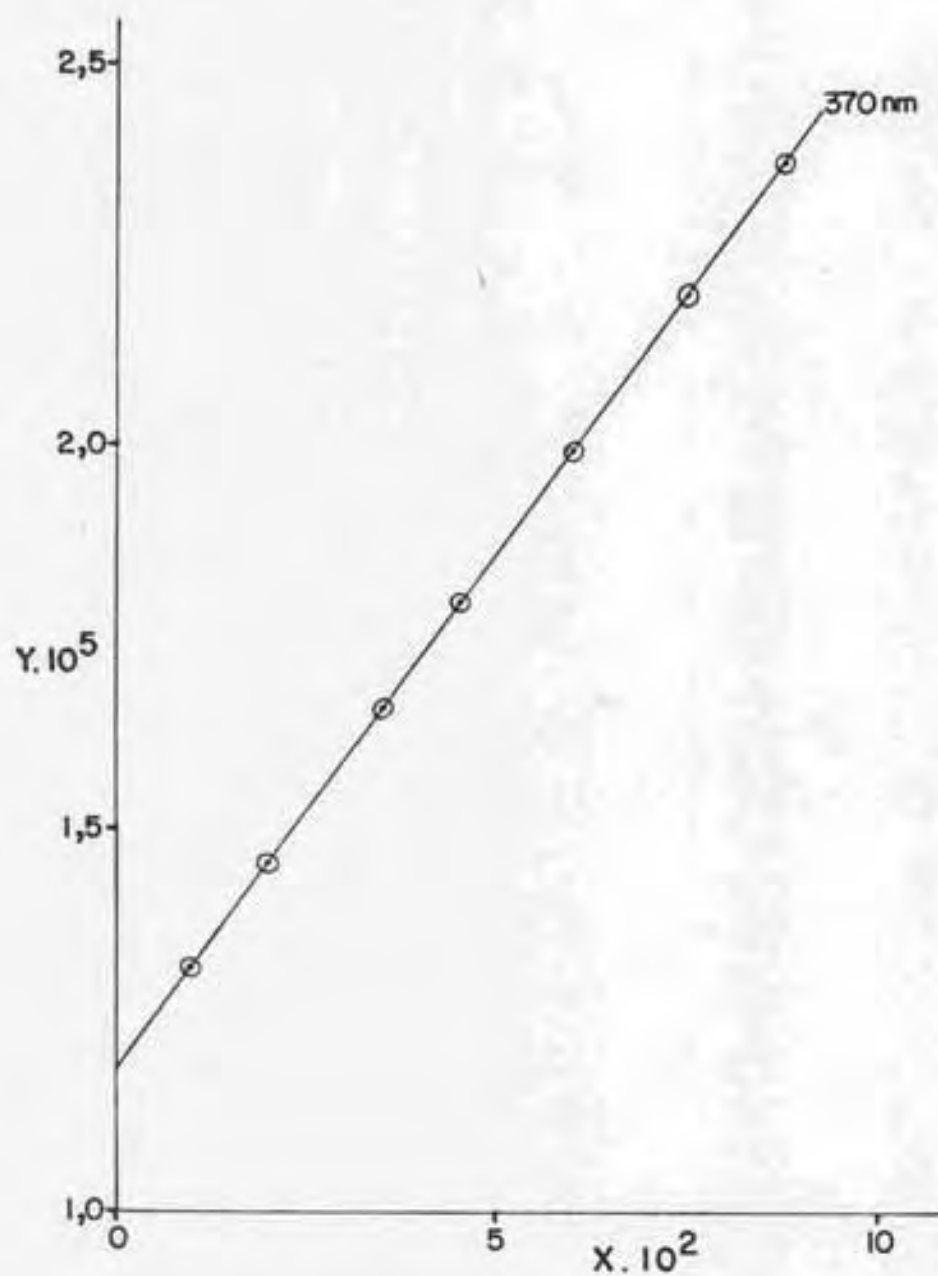
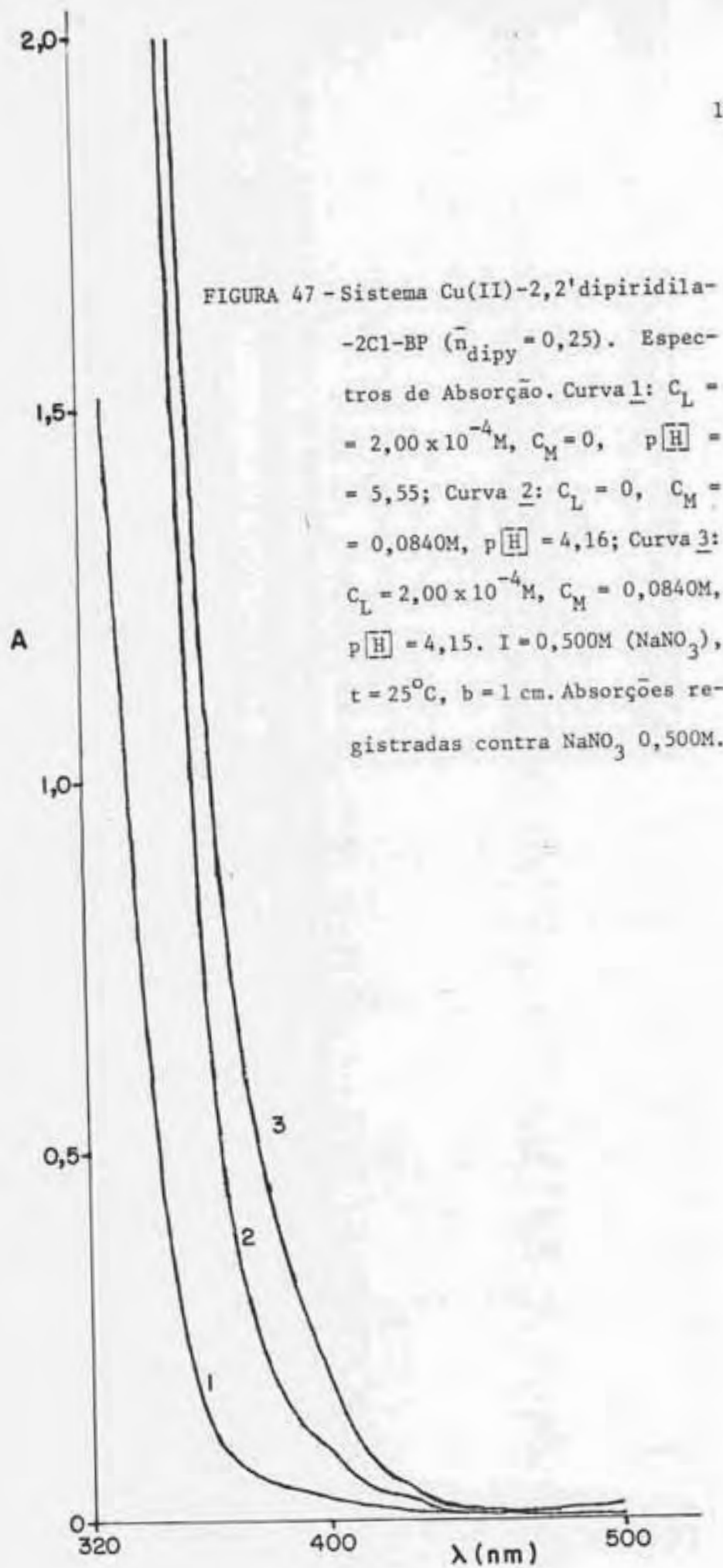


FIGURA 46 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-Benzalpiruvato ($\bar{n}_{dipy} = 0,25$).
 $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12) com os dados contidos na Tabela XXXI.



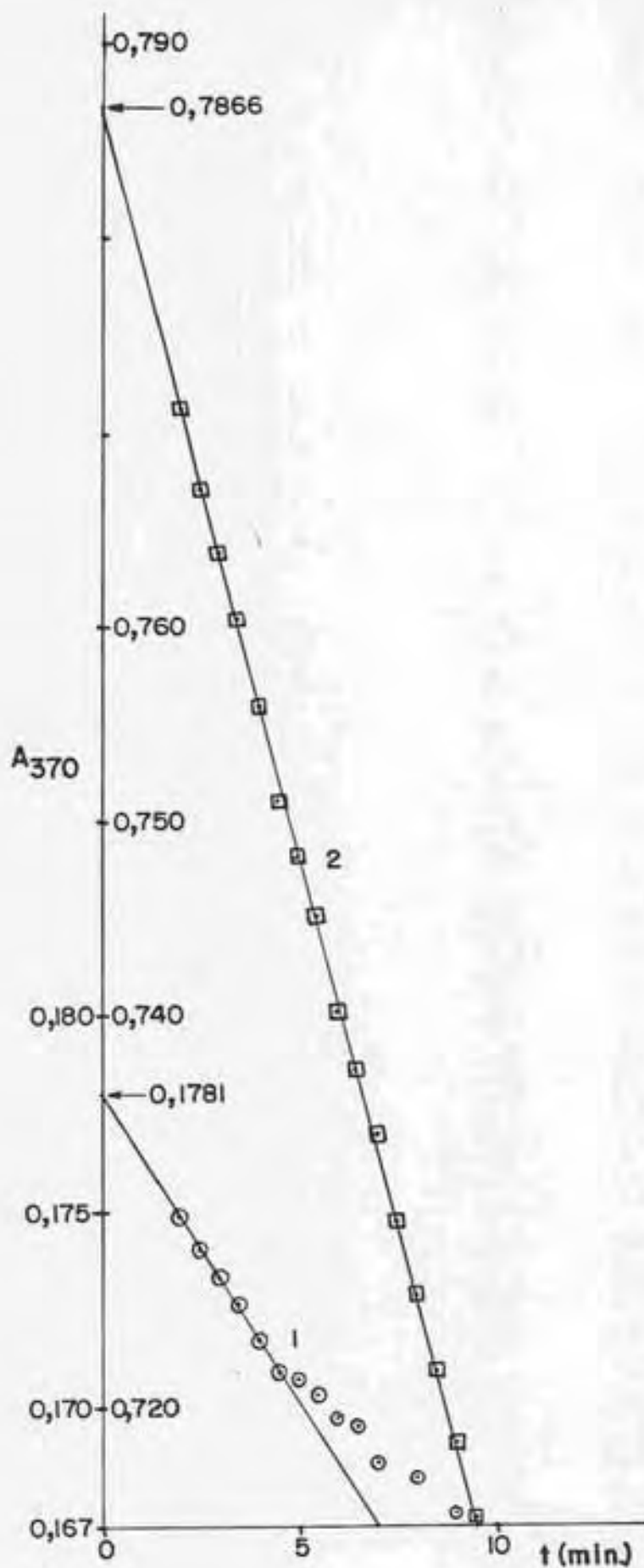


FIGURA 48 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-2Cl-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Variação da absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 7,60 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_L = 2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 4,85$; Curva 2: $C_M = 7,49 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_L = 2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 4,16$. $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,500 \text{ M}$ (NaNO_3).

TABELA XXXII - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-2Cl-BP. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 370 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pK}_a = 1,336;$$

$$\epsilon_0 = 4,601;$$

$$\epsilon_L = 373,0.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	$\text{p}[\text{H}]$	$A_{370}^{(a)}$
0,7603	2,001	4,85	0,1781
1,501	2,001	4,67	0,2677
3,004	2,003	4,46	0,4221
4,490	1,996	4,36	0,5874
6,006	2,002	4,26	0,7034
7,491	1,998	4,19	0,7866
8,389	1,997	4,16	0,8660
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			13,71
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (prel.)}^*$			4,016
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			13,72
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (ref.)}^{**}$			4,012
K_{11}^{***}			26,63

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores

de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

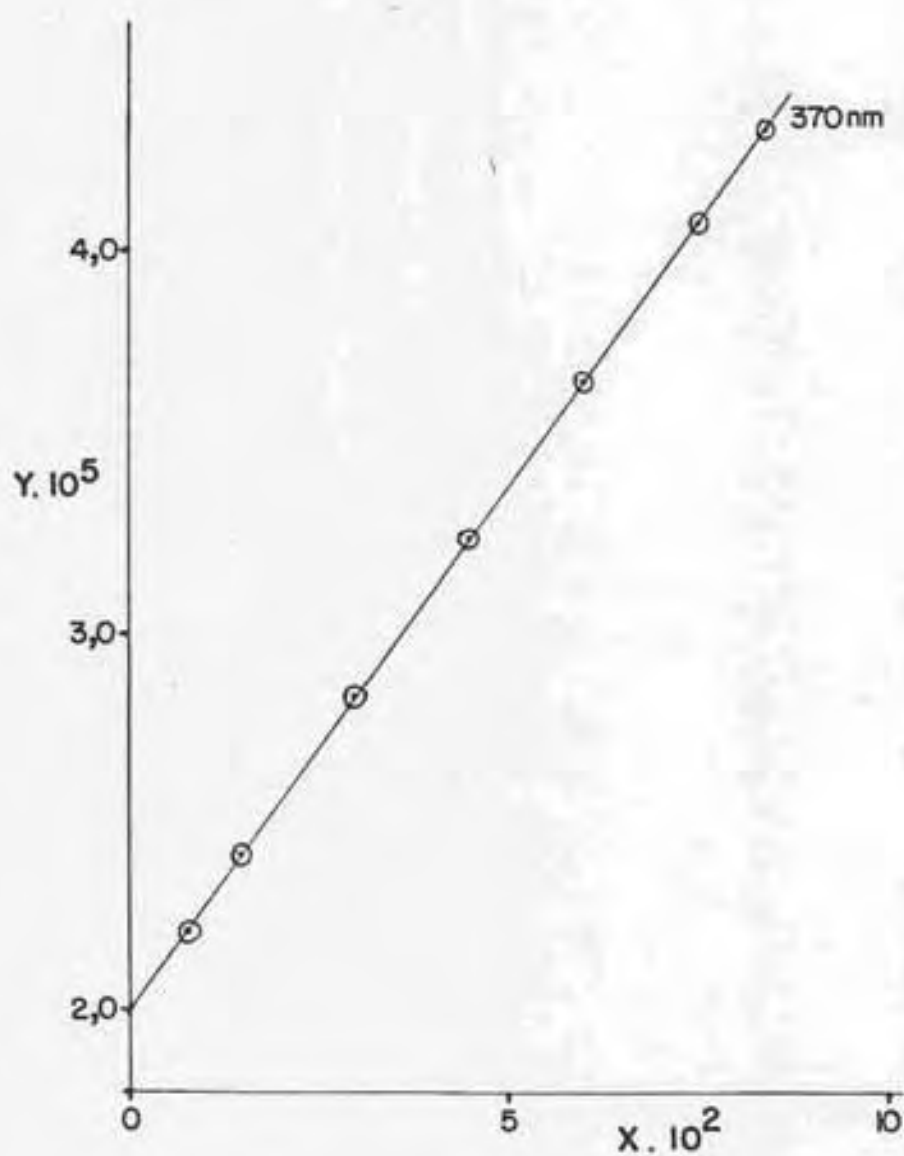


FIGURA 49 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-2Cl-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). $I = 0,500M$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12) com os dados contidos na Tabela XXXII.

TABELA XXXIII - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-2Cl-BP. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 370 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pK}_a = 1,336$$

$$\epsilon_o = 4,552;$$

$$\epsilon_L = 372,8.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	$\text{p}[\text{H}]$	$A_{370}^{(a)}$
0,7607	1,852	4,83	0,1742
1,498	1,848	4,64	0,2645
3,002	1,851	4,46	0,4186
4,500	1,850	4,36	0,5566
6,018	1,855	4,26	0,6853
7,476	1,844	4,19	0,7853
8,781	1,846	4,13	0,8533
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			13,81
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (prel.)}^*$			4,401
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			13,82
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (ref.)}^{**}$			4,397
K_{11}^{***}			27,03

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

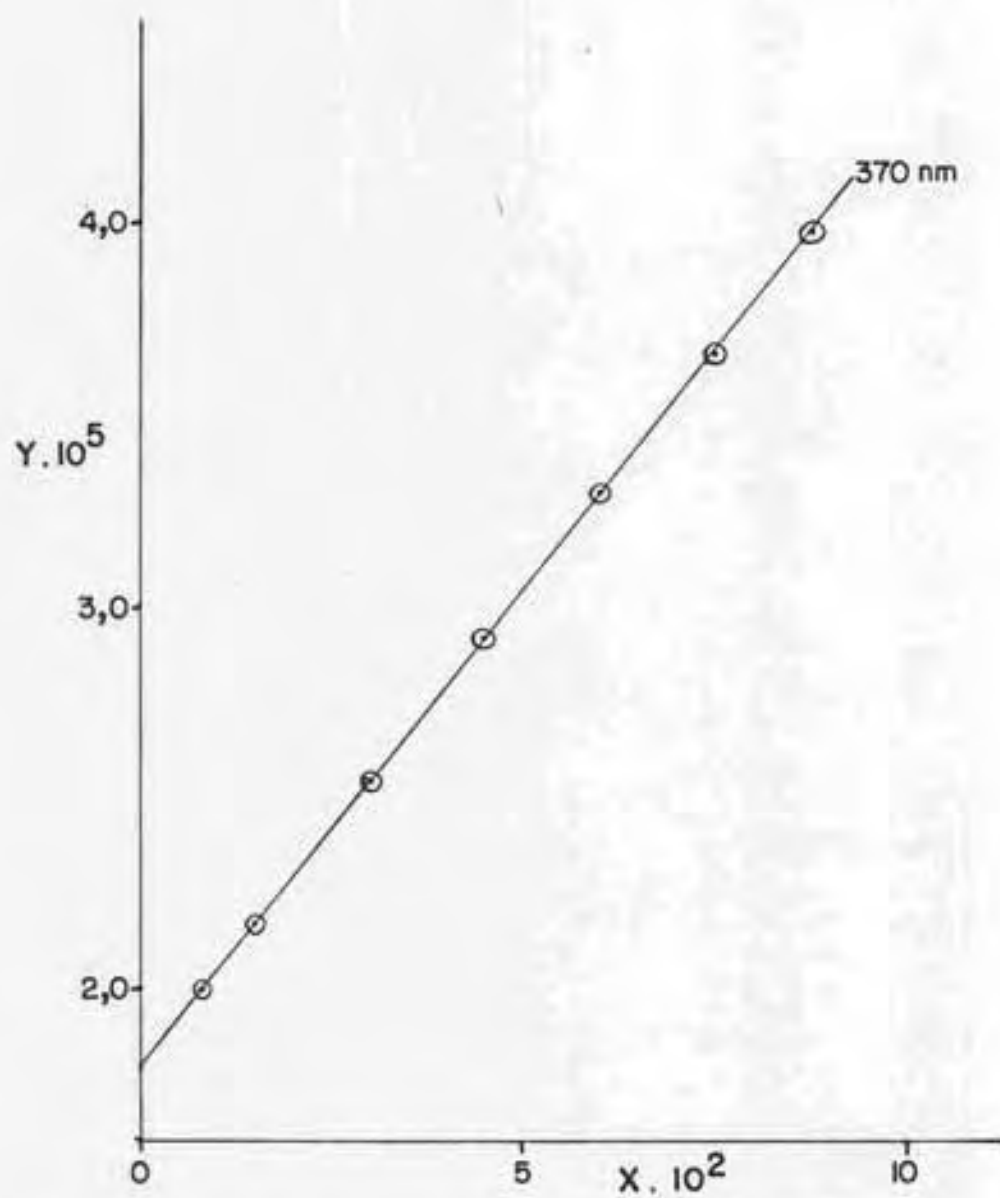


FIGURA 50 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-2Cl-BP ($\bar{n}_{dipy} = 0,25$). $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabela XXXIII.

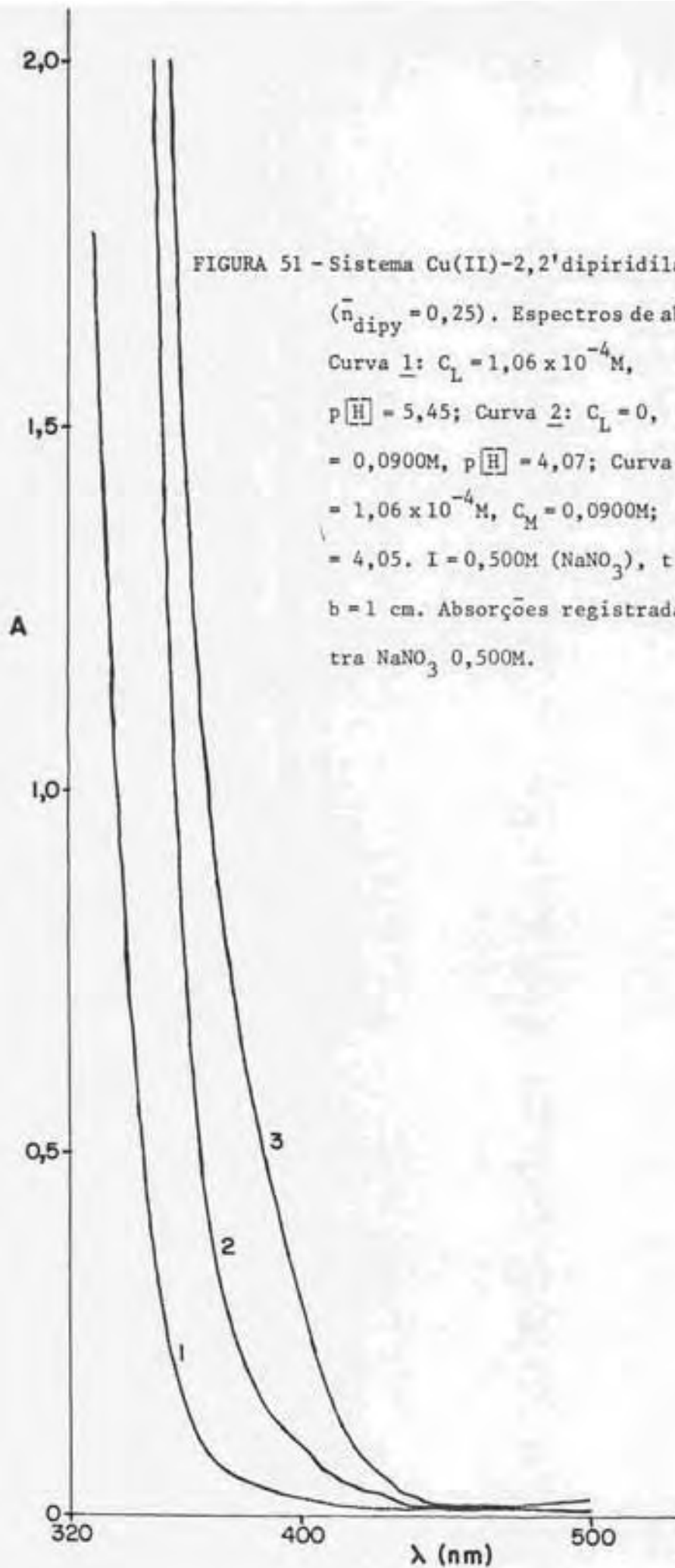


TABELA XXXIV - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-4-Cl-BP. Dos Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 370 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pK}_a = 1,374$$

$$\epsilon_D = 4,462;$$

$$\epsilon_L = 722,5.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	p[H]	$A_{370}^{(a)}$
0,7512	1,058	4,78	0,2065
1,501	1,062	4,69	0,3222
2,996	1,060	4,46	0,5196
4,500	1,061	4,38	0,6872
5,981	1,058	4,25	0,8296
7,508	1,062	4,17	0,9653
8,789	1,060	4,10	1,0667
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			12,11
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (prel.)}^*$			1,169
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			12,11
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (ref.)}^{**}$			1,167
K_{11}^{***}			19,03

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

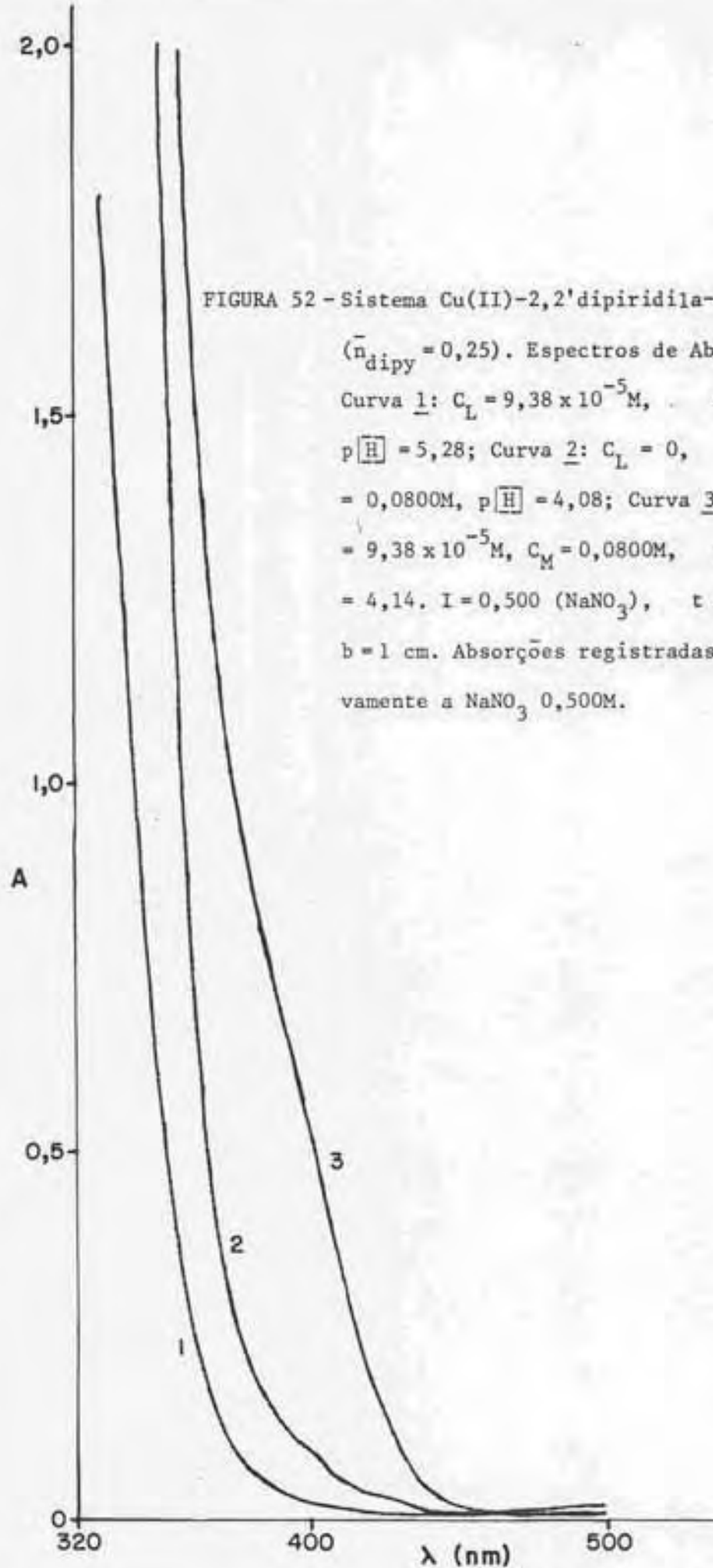


TABELA XXXV - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-4-Me-BP. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 380 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pKa} = 1,410$$

$$\epsilon_o = 2,620;$$

$$\epsilon_L = 638,7$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$p[H]$	$A_{380}^{(a)}$
0,7593	9,371	4,80	0,1927
1,501	9,383	4,66	0,3052
3,002	9,387	4,47	0,4865
4,505	9,391	4,35	0,6305
6,000	9,380	4,26	0,7490
7,507	9,388	4,16	0,8527
8,806	9,387	4,11	0,9318
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			14,62
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (prel.)}^*$			1,280
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			14,63
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (ref.)}^{**}$			1,279
K_{11}^{***}			22,75

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

FIGURA 53 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-4-IP-BP

($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Espectros de Absorção.

Curva 1: $C_L = 8,40 \times 10^{-5}M$, $C_M = 0$, $p[H] = 5,83$, Curva 2: $C_L = 0$, $C_M = 0,0800M$, $p[H] = 4,06$; Curva 3: $C_L = 8,40 \times 10^{-5}M$, $C_M = 0,0800M$, $p[H] = 4,11$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas contra $NaNO_3$ 0,500M.

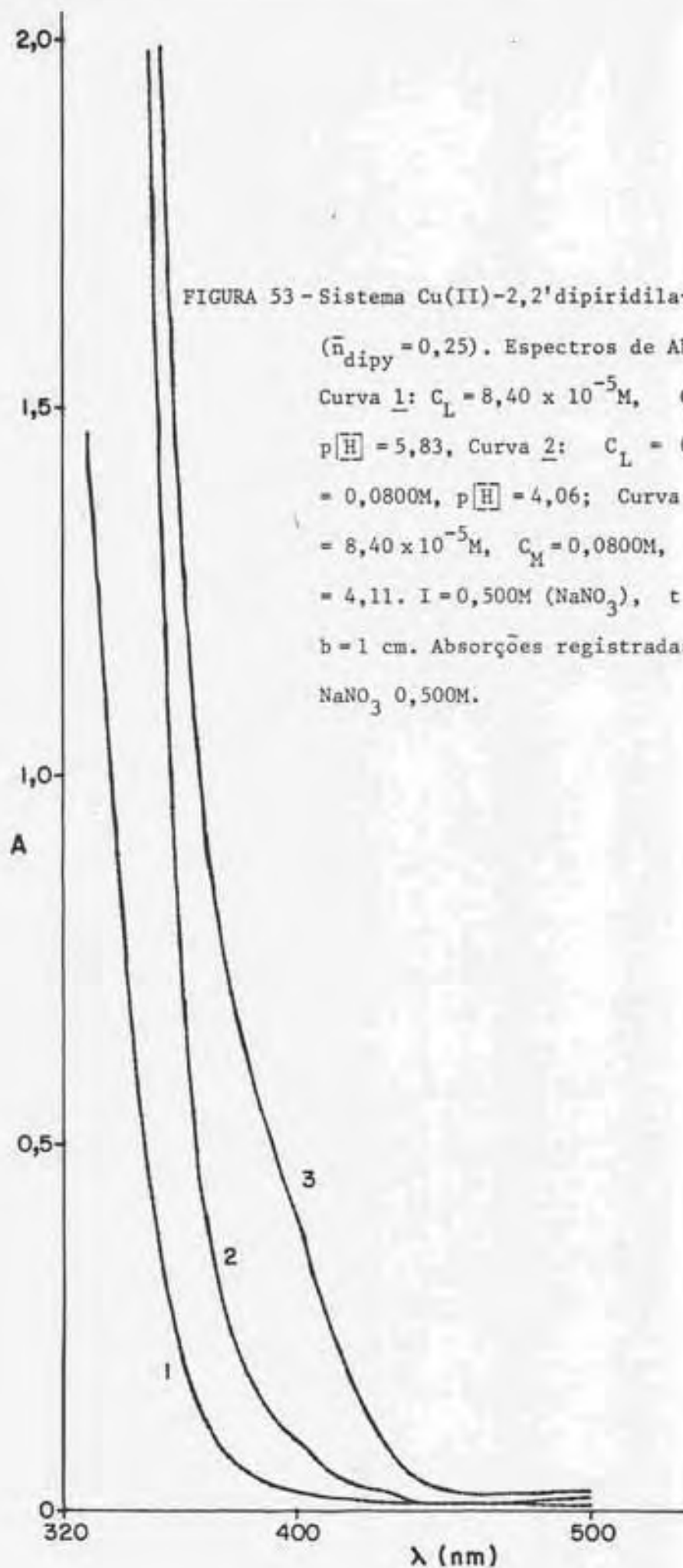


TABELA XXXVI - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-4-IP-BP. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 380 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pKa} = 1,415;$$

$$\epsilon_o = 2,620;$$

$$\epsilon_L = 678,3.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	$p[H]$	$A_{380}^{(a)}$
0,7593	8,396	4,74	0,1799
1,501	8,407	4,60	0,2744
3,002	8,415	4,42	0,4409
4,505	8,414	4,30	0,5524
6,000	8,404	4,21	0,6553
7,507	8,411	4,14	0,7416
8,806	8,410	4,07	0,8079
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			18,25
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (prel.)}^*$			1,073
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			18,26
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (ref.)}^{**}$			1,072
K_{11}^{***}			31,45

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

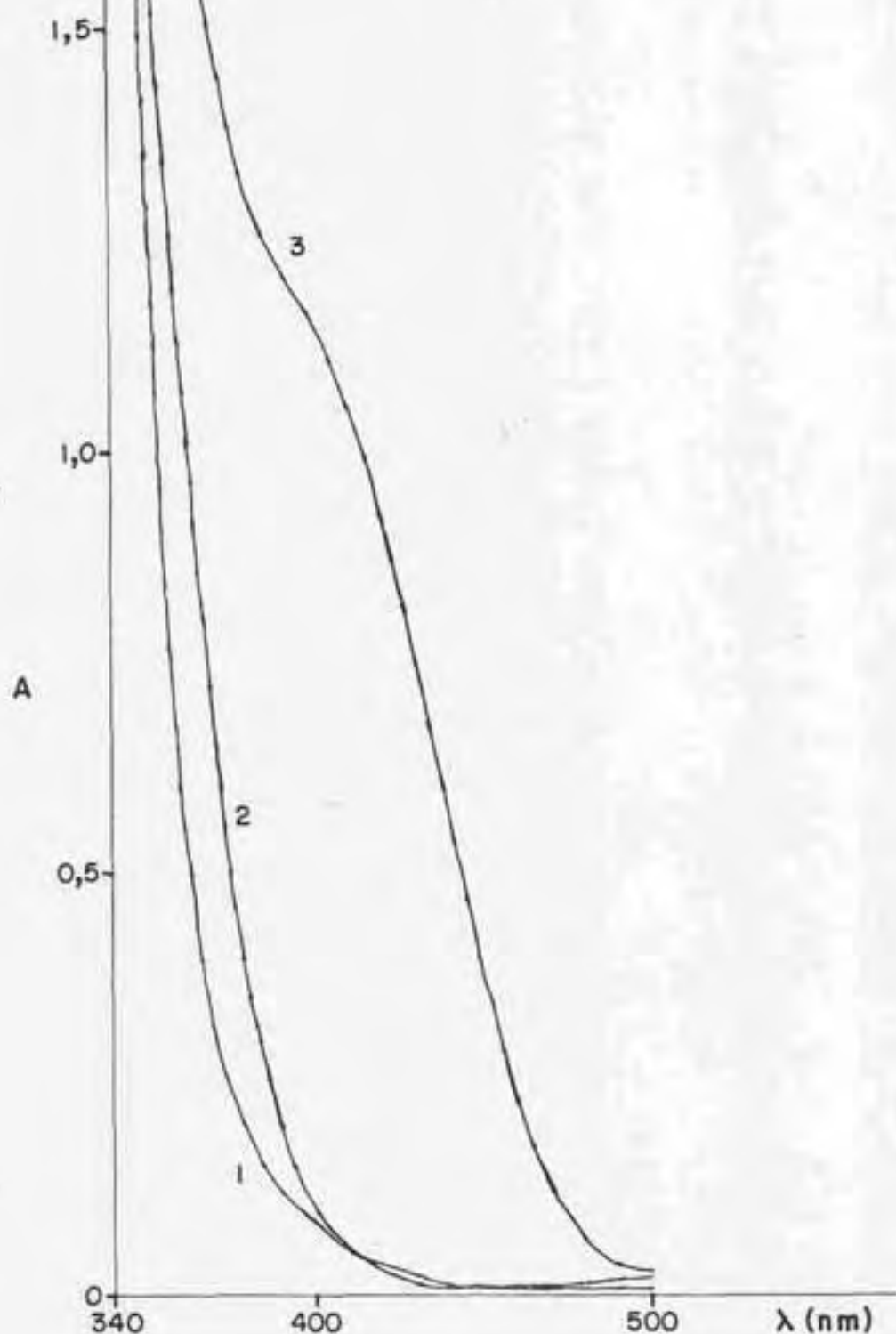


FIGURA 54 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-4-MeO-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Espectros de Absorção. Curva 1: $C_L = 0$, $C_M = 0,0800M$, $p[H] = 4,15$; Curva 2: $C_L = 7,20 \times 10^{-5}M$, $C_M = 0$, $p[H] = 5,50$; Curva 3: $C_L = 7,20 \times 10^{-5}M$, $C_M = 0,0800M$, $p[H] = 4,13$. $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ $0,500M$.

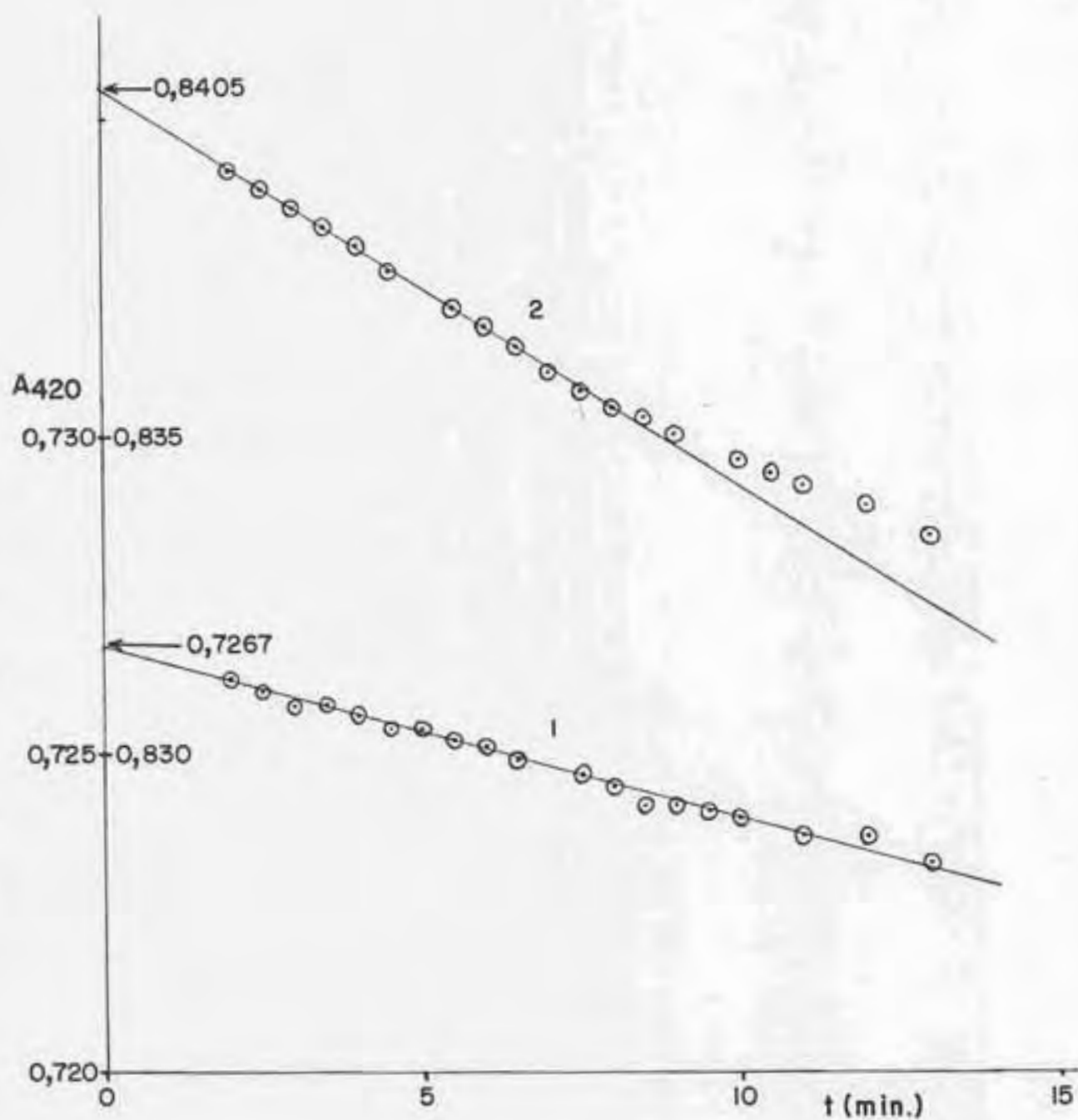


FIGURA 55 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-4-MeO-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Variação da absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 4,49 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 7,19 \times 10^{-5} \text{M}$, $p[\text{H}] = 4,35$ Curva 2: $C_M = 6,00 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 7,20 \times 10^{-5} \text{M}$, $p[\text{H}] = 4,25$. $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,500 \text{M}$ (NaNO_3).

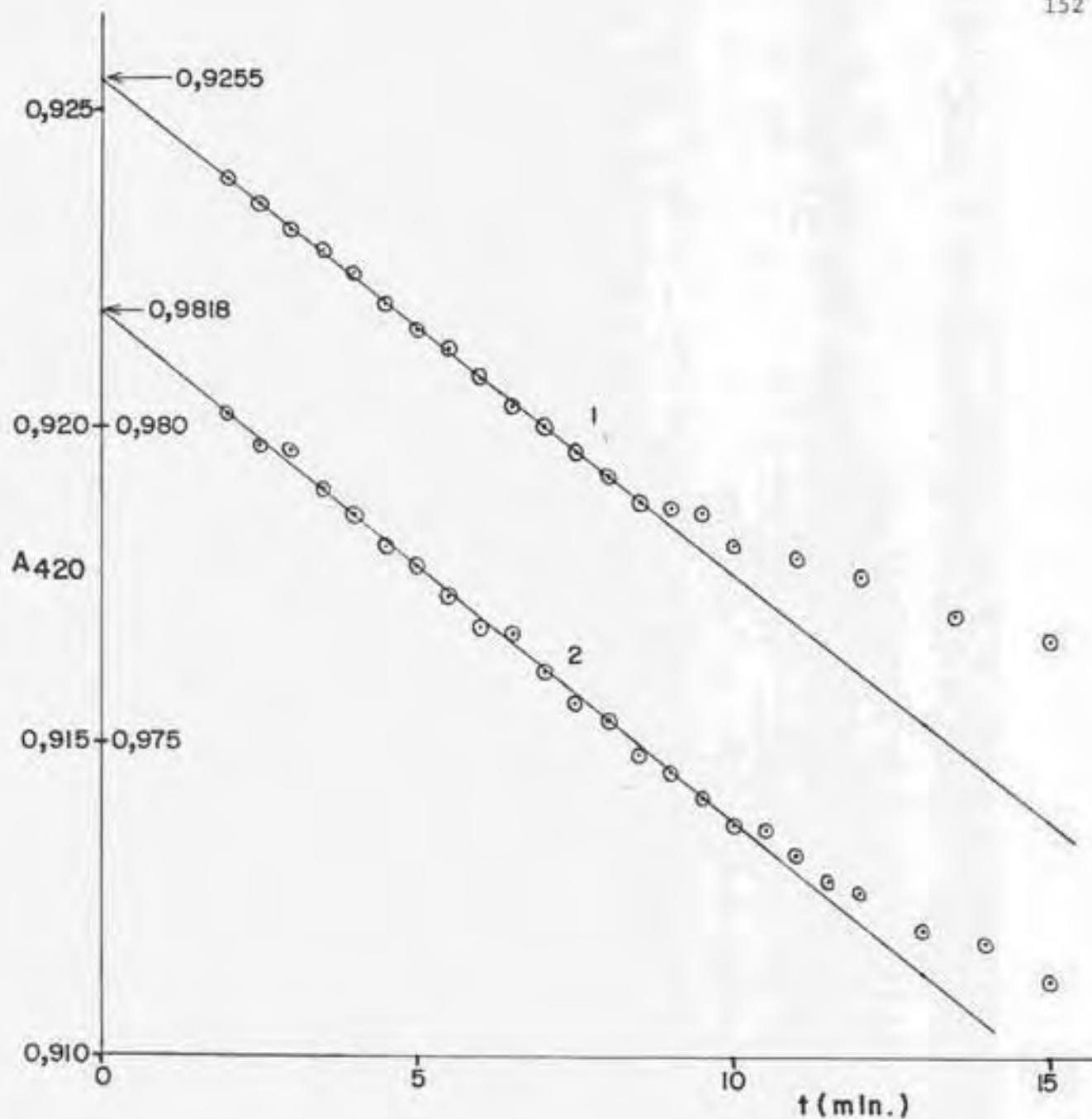


FIGURA 56 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-4-MeO-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Variação da absorbância em função do tempo de repouso das Soluções. Curva 1: $C_M = 7,48 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 7,18 \times 10^{-5} \text{M}$, $p[\text{H}] = 4,16$; Curva 2: $C_M = 8,79 \times 10^{-2} \text{M}$, $C_L = 7,19 \times 10^{-5} \text{M}$, $p[\text{H}] = 4,10$. $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,500 \text{M}$ (NaNO_3).

TABELA XXXVII - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'-Dipiridila-4-MeO-BP.
 Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 420 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pK}_a = 1,434;$$

$$\epsilon_o = 0,378;$$

$$\epsilon_L = 328,1.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^5$	p[H]	$A_{420}^{(a)}$
0,7506	7,200	4,75	0,2106
1,502	7,210	4,67	0,3562
3,003	7,206	4,50	0,5719
4,495	7,192	4,35	0,7267
6,000	7,200	4,25	0,8405
7,476	7,177	4,16	0,9203
8,789	7,191	4,10	0,9818
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			18,75
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (prel.)}^*$			2,110
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			18,76
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-4} \text{ (ref.)}^{**}$			2,108
K_{11}^{***}			29,78

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores

de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

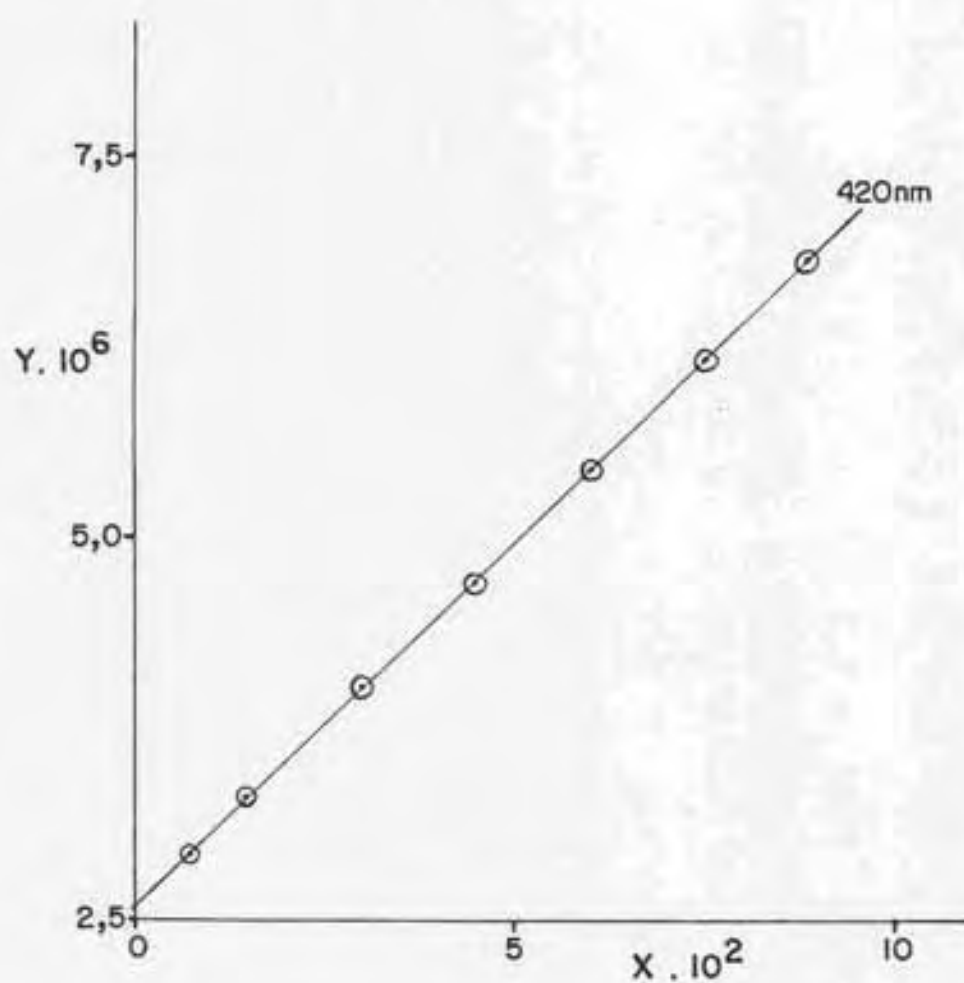
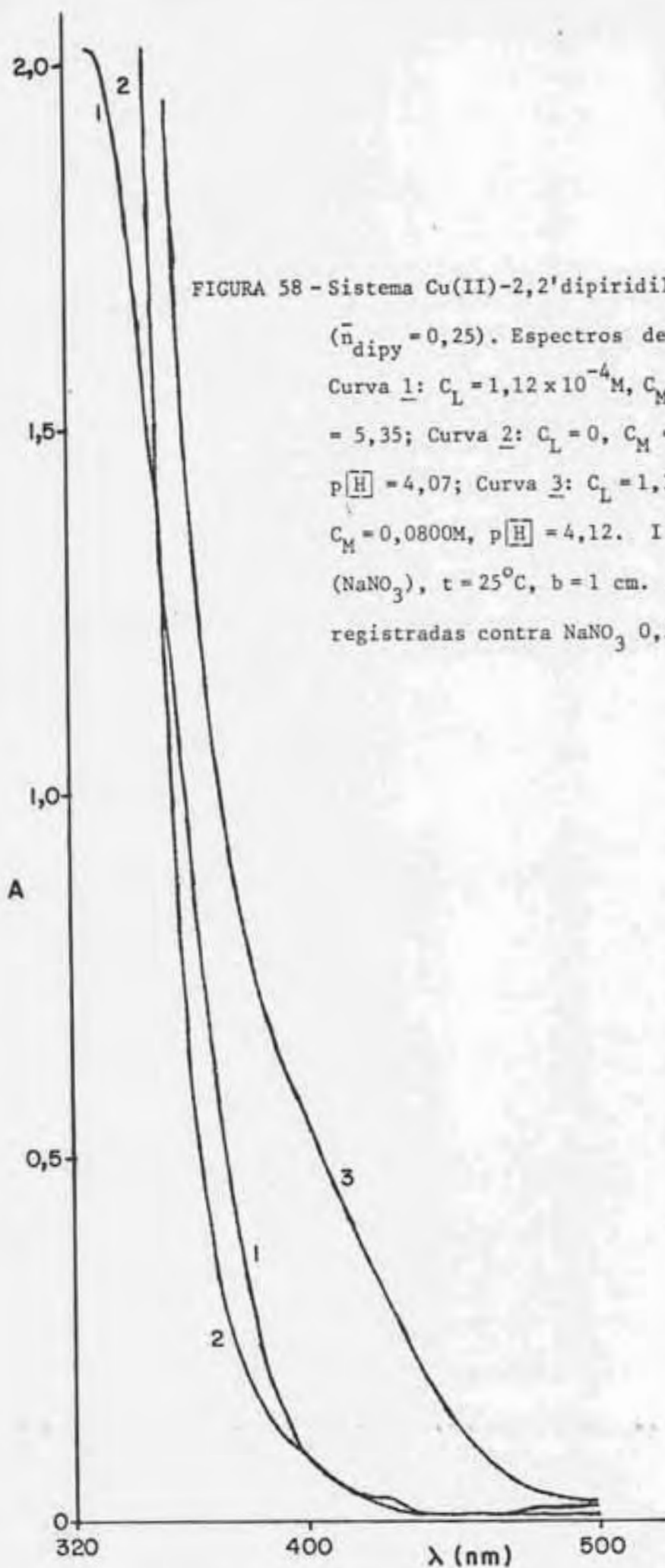


FIGURA 57 - Sistema Cu(II)-2,2'dipirídila-4-MeO-BP ($\bar{n}_{dipy} = 0,25$). $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$. Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabela XXXVII.



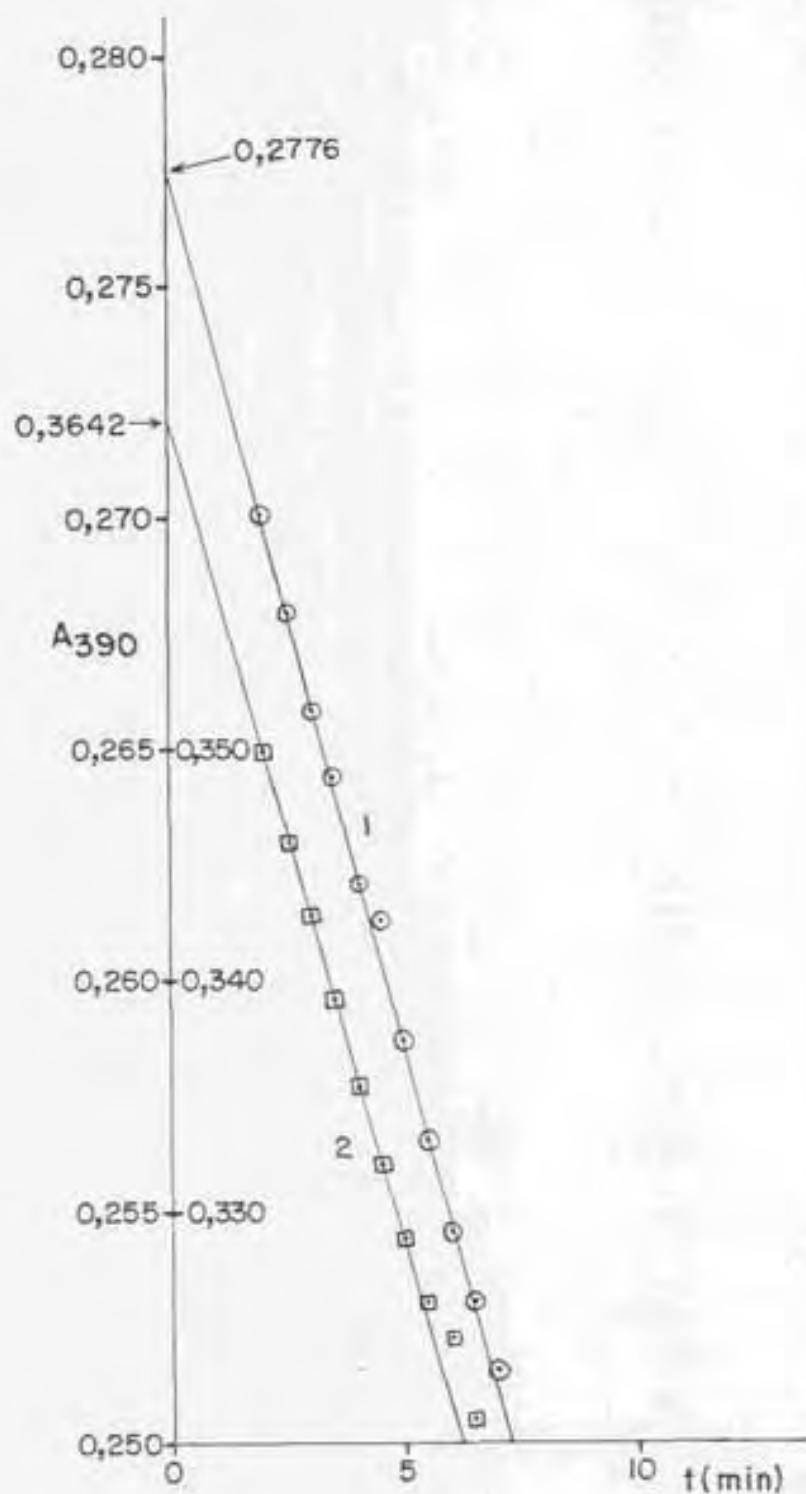


FIGURA 59 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-4-AA-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Variação da absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 7,59 \times 10^{-3} \text{ M}$, $C_L = 1,12 \times 10^{-4} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 4,77$; Curva 2: $C_M = 1,50 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_L = 1,12 \times 10^{-4} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 4,66$. $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,500 \text{ M (NaNO}_3\text{)}$.

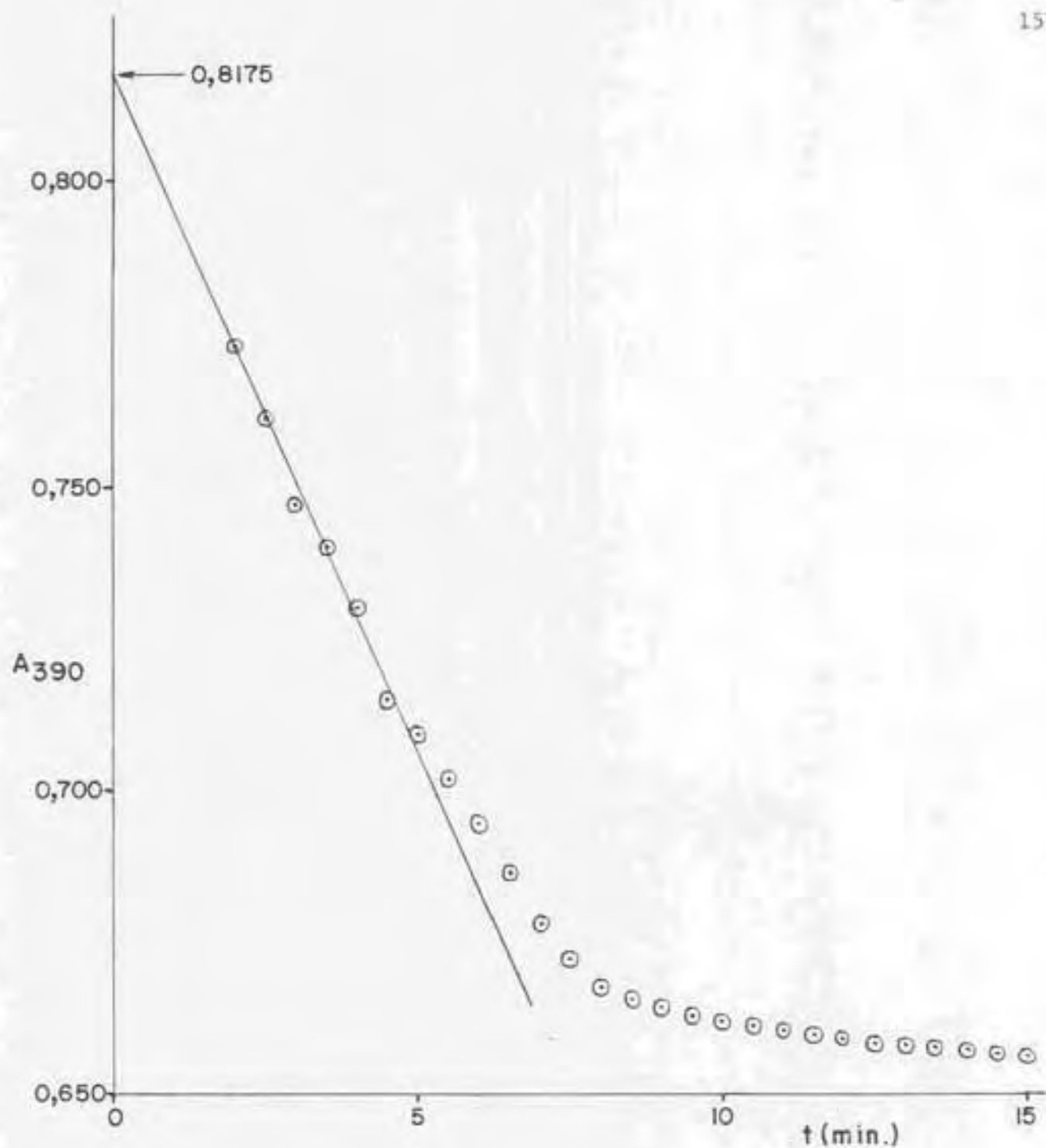


FIGURA 60 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-4-AA-BP ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,25$). Variação da absorvância em função do tempo de repouso da solução. $C_M = 8,81 \times 10^{-2} \text{ M}$, $C_L = 1,13 \times 10^{-4} \text{ M}$, $p[\text{H}] = 4,07$. $t = 25^\circ \text{C}$, $I = 0,500 \text{ M}$ (NaNO_3).

TABELA XXXVIII - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-4-AA-BP.
 Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 0,250$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$$I = 0,500M (\text{NaNO}_3);$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C};$$

$$\lambda = 390 \text{ nm};$$

$$b = 1 \text{ cm};$$

$$\text{pKa} = 1,397$$

$$\epsilon_0 = 1,619;$$

$$\epsilon_L = 1519.$$

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^4$	p[H]	$A_{390}^{(a)}$
0,7593	1,123	4,77	0,2776
1,501	1,125	4,66	0,3642
3,002	1,125	4,46	0,5018
4,505	1,126	4,33	0,6073
6,000	1,124	4,24	0,6912
7,507	1,125	4,16	0,7635
8,806	1,125	4,07	0,8175
$K_{0,25-1} \text{ (prel.)}^*$			16,56
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (prel.)}^*$			9,086
$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}^{**}$			16,57
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}_{0,25}} L \cdot 10^{-3} \text{ (ref.)}^{**}$			9,081
K_{11}^{***}			29,91

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Calculado através da Equação (34) empregando-se

$K_{0,25-1} \text{ (ref.)}$, com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII.

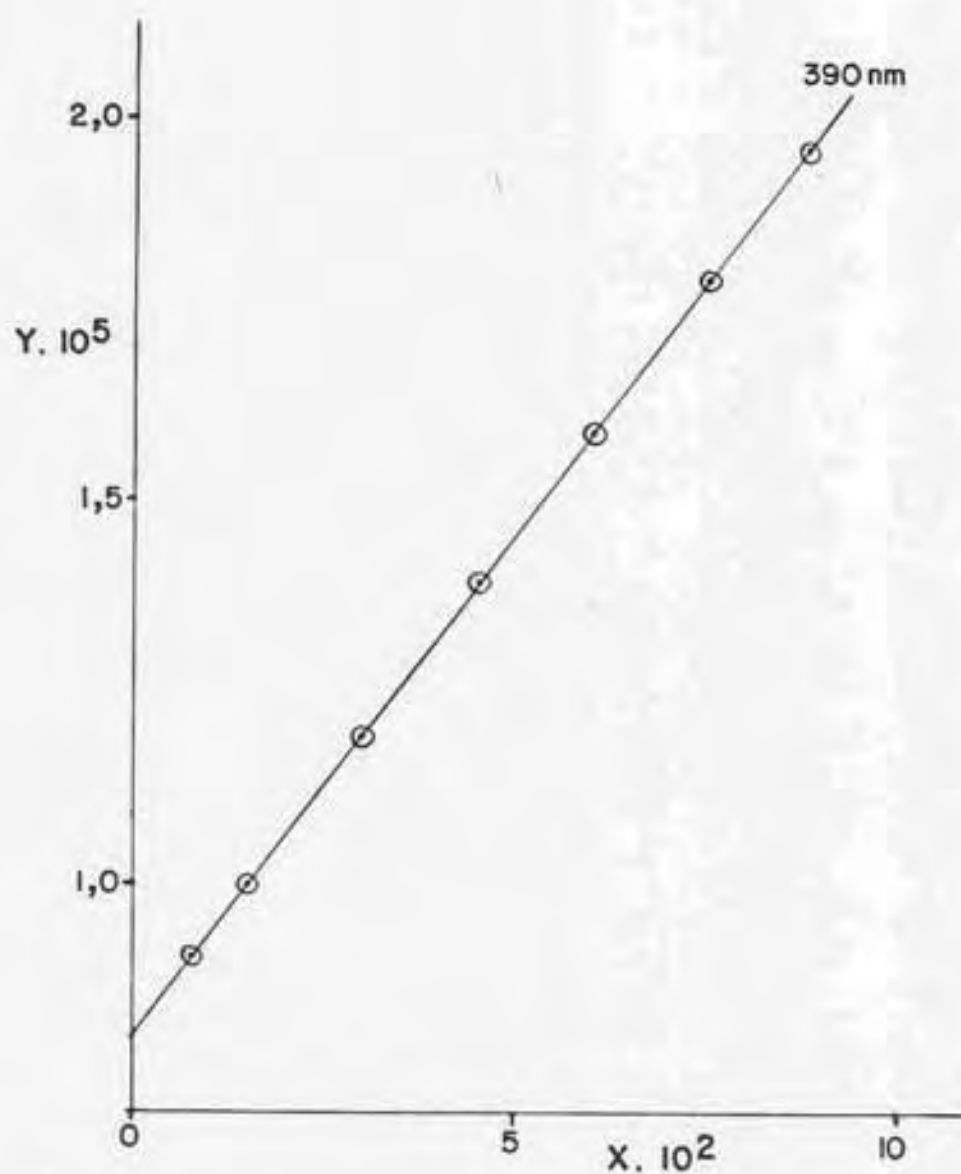


FIGURA 61 - Sistema Cu(II)-2,2'dipiridila-4-AA-BP ($\bar{n}_{dipy} = 0,25$). $I = 0,500M$ ($NaNO_3$), $t = 25^\circ C$, Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabela XXXVIII.

Da mesma forma que o sistema Cu(II)-piruvato, verifica-se no presente caso que tanto a absorbância como o $p[H]$ alteram-se apreciavelmente em função do tempo de repouso das soluções. Essa ocorrência é constatada comparando-se os espectros de absorção registrados na Figura 62, com os seus correspondentes, reproduzidos na Figura 63. A variação reflete-se tanto na absorbância como nos comprimentos de onda de máxima absorção evidenciando que, a exemplo do Cu(II), também a espécie $Cu(dipy)^{2+}$ catalisa a dimerização do piruvato, proporcionando a formação progressiva de espécies outras que o $Cu(dipy)(piruvato)^+$.

Operando-se em condições nas quais a concentração total em Cu(II) é mantida em ca. 0,010M, variando-se a de piruvato de forma a manter-se $C_L/C_M = 0,5 - 7,5$ e conservando-se o $p[H]$ no intervalo 3,428 - 3,970; torna-se possível acompanhar a variação das absorbâncias (medidas a 670 nm) em função do tempo (Figuras 64 e 65). As relações lineares permitem determinar as absorbâncias para tempo zero, via extrapolação. As condições experimentais fixadas e os dados obtidos visando-se precipuamente a determinação da constante de formação da espécie $Cu(dipy)(piruvato)^+$ acham-se resumidos na Tabela XXXIX. Os dados foram processados conforme descrito em III.1.

Os resultados obtidos constam da Tabela XXXIX. A relação linear mostrada na Figura 66 deriva da aplicação da equação (12) aos dados - previamente processados através da equação (13) - contidos na Tabela supra referida. Para relações $C_L/C_M > 7,5$, mantendo-se $C_M = 0,0100M$, observa-se crescente desvio da relação linear que consta da figura 66, à medida em que eleva-se a concentração de ligante; os valores de $\bar{Y}$ são inferiores aos esperados. Essa ocorrência sugere que a partir da relação C_L/C_M citada torna-se cada vez mais significativa a participação da espécie $Cu(dipy)(piruvato)_2$, cuja absortividade molar seria superior à da espécie ternária inicialmente presente, sendo sua constante de formação, a partir de $Cu(dipy)(piruvato)^+(K_{21})$, inferior a K_{11} .

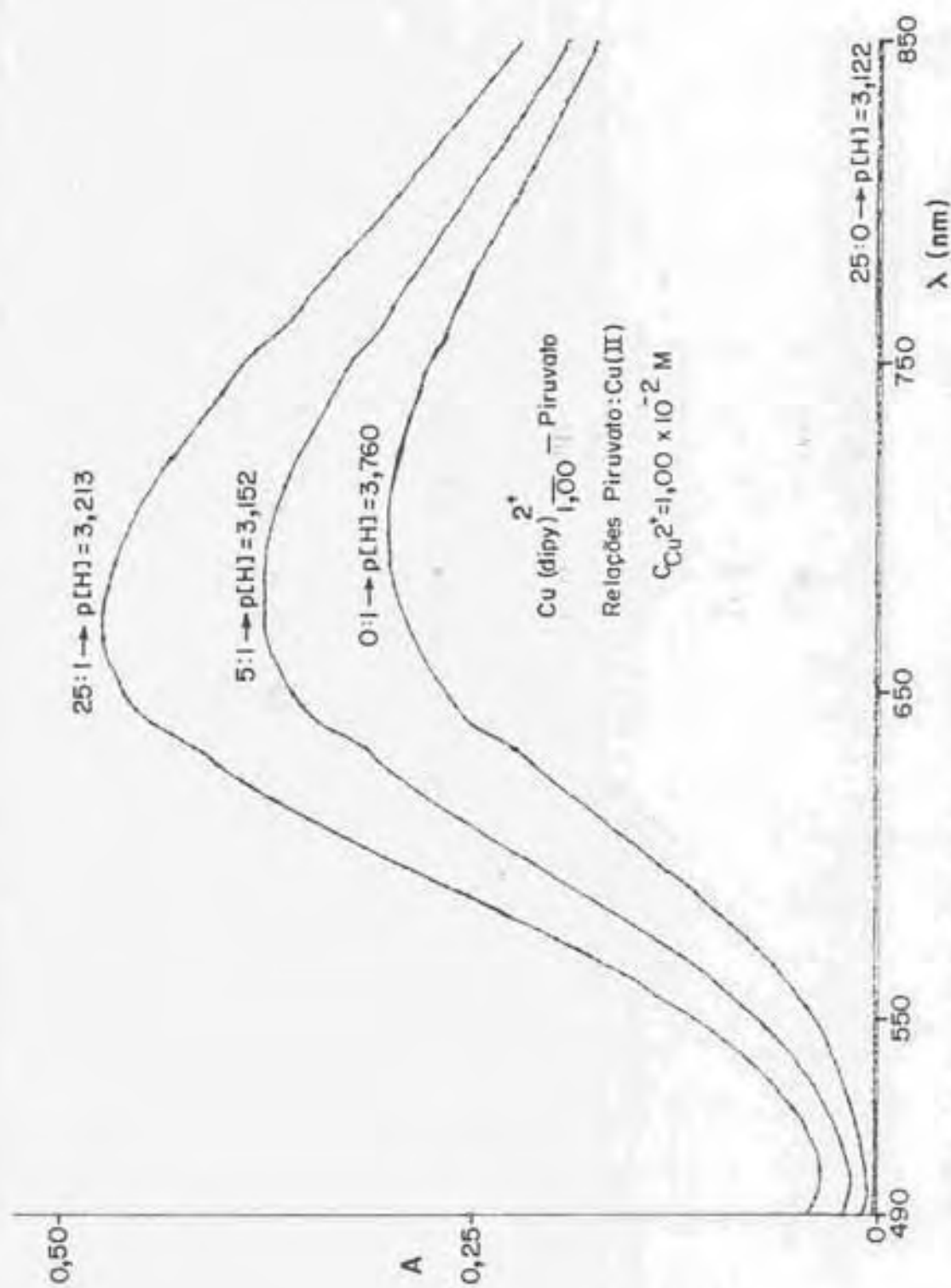


FIGURA 62 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-Piruvato ($\bar{n}_{dipy} = 1,00$). Espectros de absorção.

$I = 0,500M (NaNO_3)$, $t = 25^\circ C$, $b = 1$ cm. Absorções registradas relativamente a $NaNO_3$ 0,500M. Espectros obtidos imediatamente após o preparo das soluções.

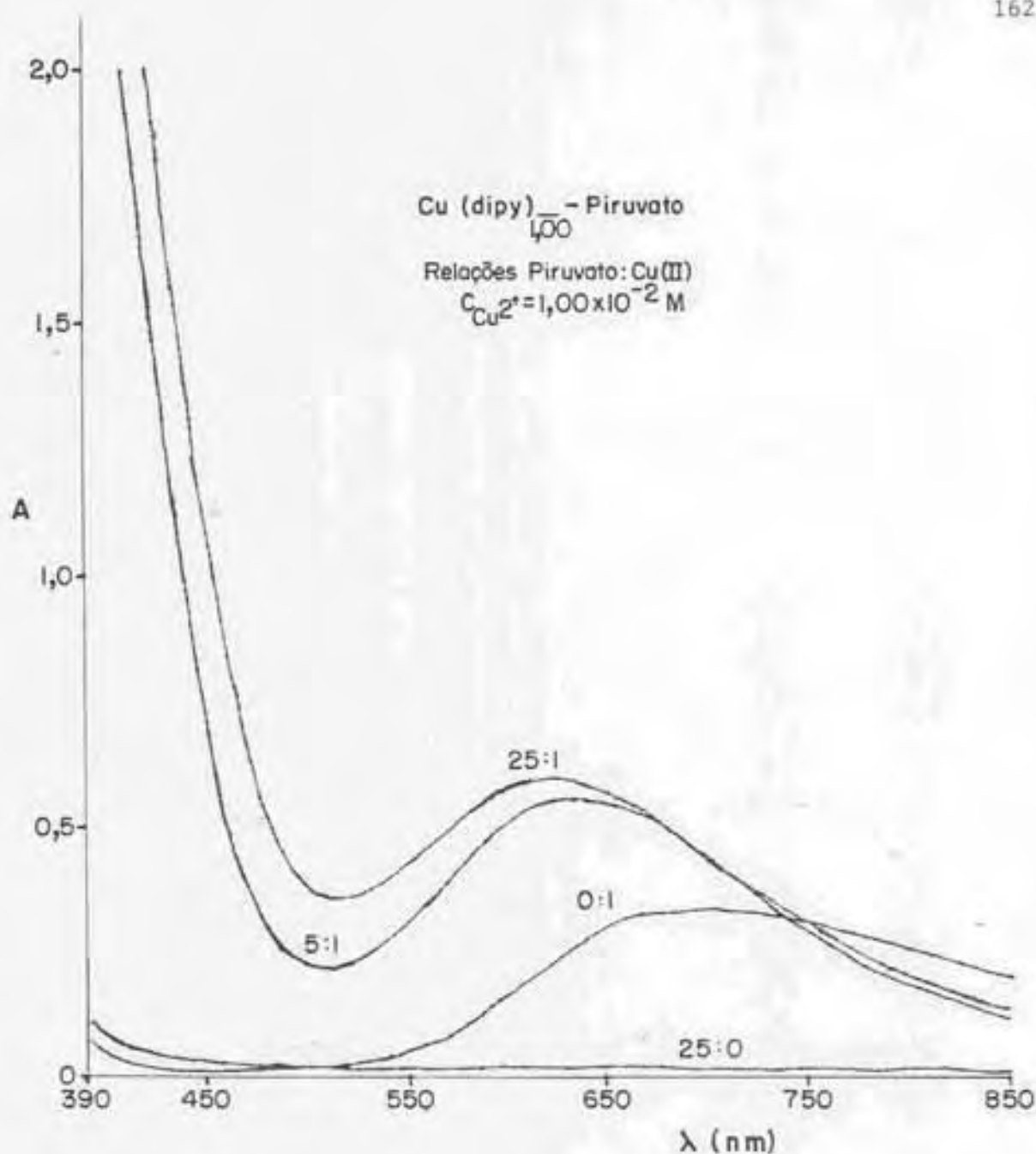


FIGURA 63 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-piruvato ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$). Espectros de Absorção. $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$, $b = 1 \text{ cm}$. Absorções registradas contra NaNO_3 $0,500\text{M}$. As soluções com relações piruvato: Cu(II) de 25:0, 0:1, 5:1 e 25:1 proporcionaram valores de $p[\text{H}]$ de 3,122, 3,760, 4,340 e 5,463, respectivamente. Espectros obtidos 36 horas após o preparo das soluções.

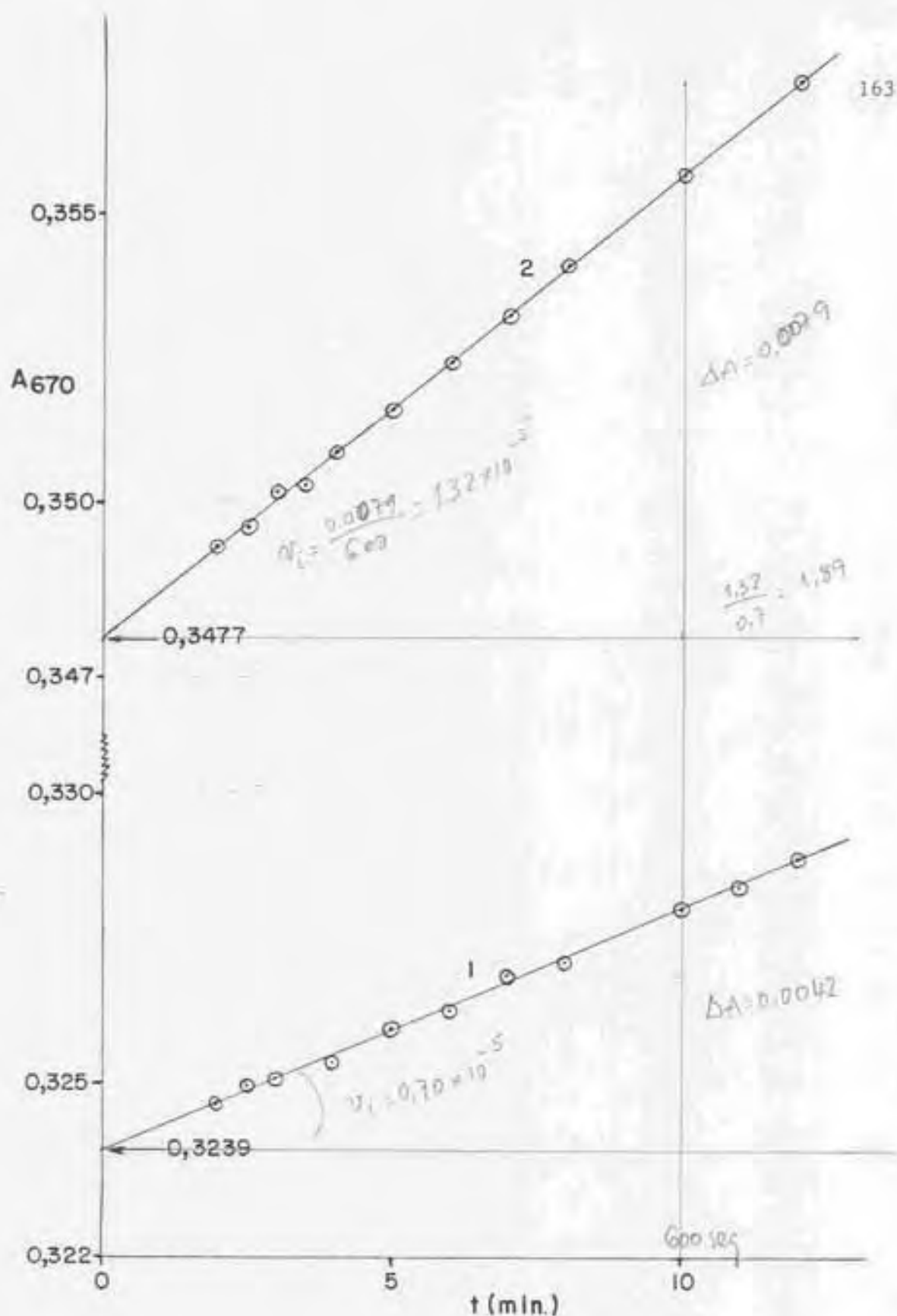


FIGURA 64 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-piruvato ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$). Variação da absorvância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = C_L = 1,00 \times 10^{-2} M$, $p[H] = 3,551$, Curva 2: $C_M = 1,00 \times 10^{-2} M$, $C_L = 2,50 \times 10^{-2} M$, $p[H] = 3,672$. $t = 25^\circ C$, $I = 0,500M$ ($NaNO_3$).

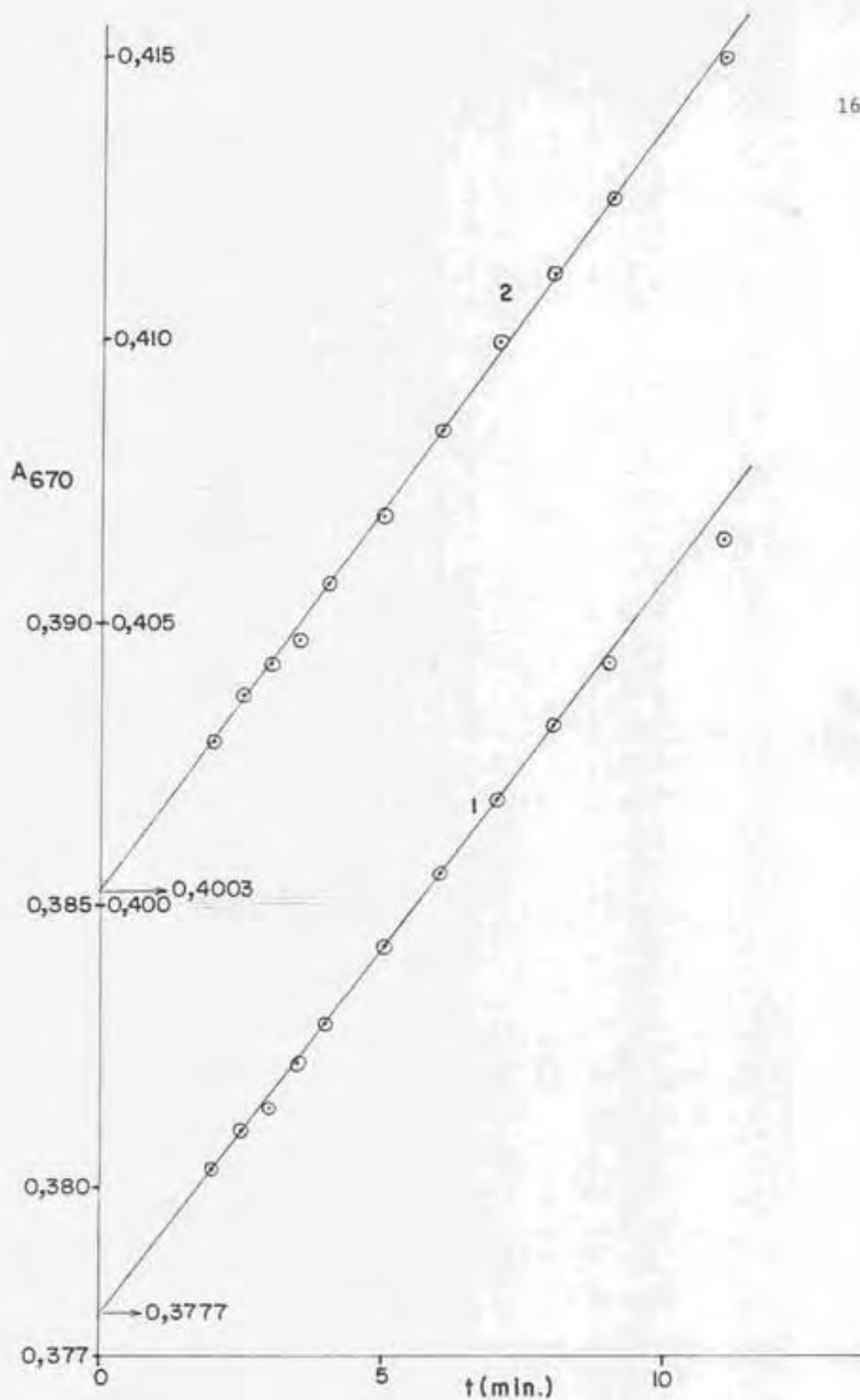


FIGURA 65 - Sistema Cu(II)-2,2'-dipiridila-piruvato ($\bar{n}_{dipy} = 1,00$). Variação da absorbância em função do tempo de repouso das soluções. Curva 1: $C_M = 1,00 \times 10^{-2} M$, $C_L = 5,00 \times 10^{-2} M$, $p[H] = 3,869$; Curva 2: $C_M = 1,00 \times 10^{-2} M$, $C_L = 7,51 \times 10^{-2} M$, $p[H] = 3,870$, $t = 25^\circ C$, $t = 0$.

TABELA XXXIX - Sistema $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -2,2'Dipiridila-Piruvato. Dados Experimentais, Constante de Estabilidade Condicional ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$) e Estimativa da Constante de Formação da Espécie 1:1:1.

$I = 0,500M$ (NaNO_3); $t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$;
 $\lambda = 670 \text{ nm}$; $b = 1 \text{ cm}$; $\text{pK}_a = 2,29$; $\epsilon_0 = 30,483$
 $\epsilon_L = 0$.

$C_M \cdot 10^2$	$C_L \cdot 10^2$	$\text{p}[\text{H}]$	$A_{670}^{(a)}$
0,9988	0,4974	3,428	0,3141
1,001	1,001	3,551	0,3239
1,001	1,752	3,590	0,3363
1,001	2,503	3,672	0,3477
1,000	3,752	3,780	0,3636
1,001	4,997	3,869	0,3777
1,002	6,246	3,911	0,3898
1,001	7,507	3,970	0,4003
$K_{1,00-1}$ (prel.)*			9,98
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}\frac{1}{1,00}L}$ (prel.)*			54,146
$K_{1,00-1}$ (ref.):**			10,57
$\epsilon_{\text{Cu(dipy)}\frac{1}{1,00}L}$ (ref.):**			52,865
K_{11} ***			$11,18 \pm 0,08$

(a) - Valores extrapolados para $t = 0$

* - Equação (13)

** - Equação (12)

*** - Valor médio. Os valores extremos, i.e., 11,26 e 11,10 foram calculados através da equação (31), com os correspondentes valores de α_n extraídos da Tabela XXVIII, admitindo-se $K_{21} = 0$ e $K_{21}/K_{11} = 0,213$, respectivamente. Os quocientes K_{21}/K_{11} situam-se no intervalo 0,000-0,213 para diversos complexos ternários envolvendo Cu(II) e benzalpiruvatos, anteriormente investigados [99-101].

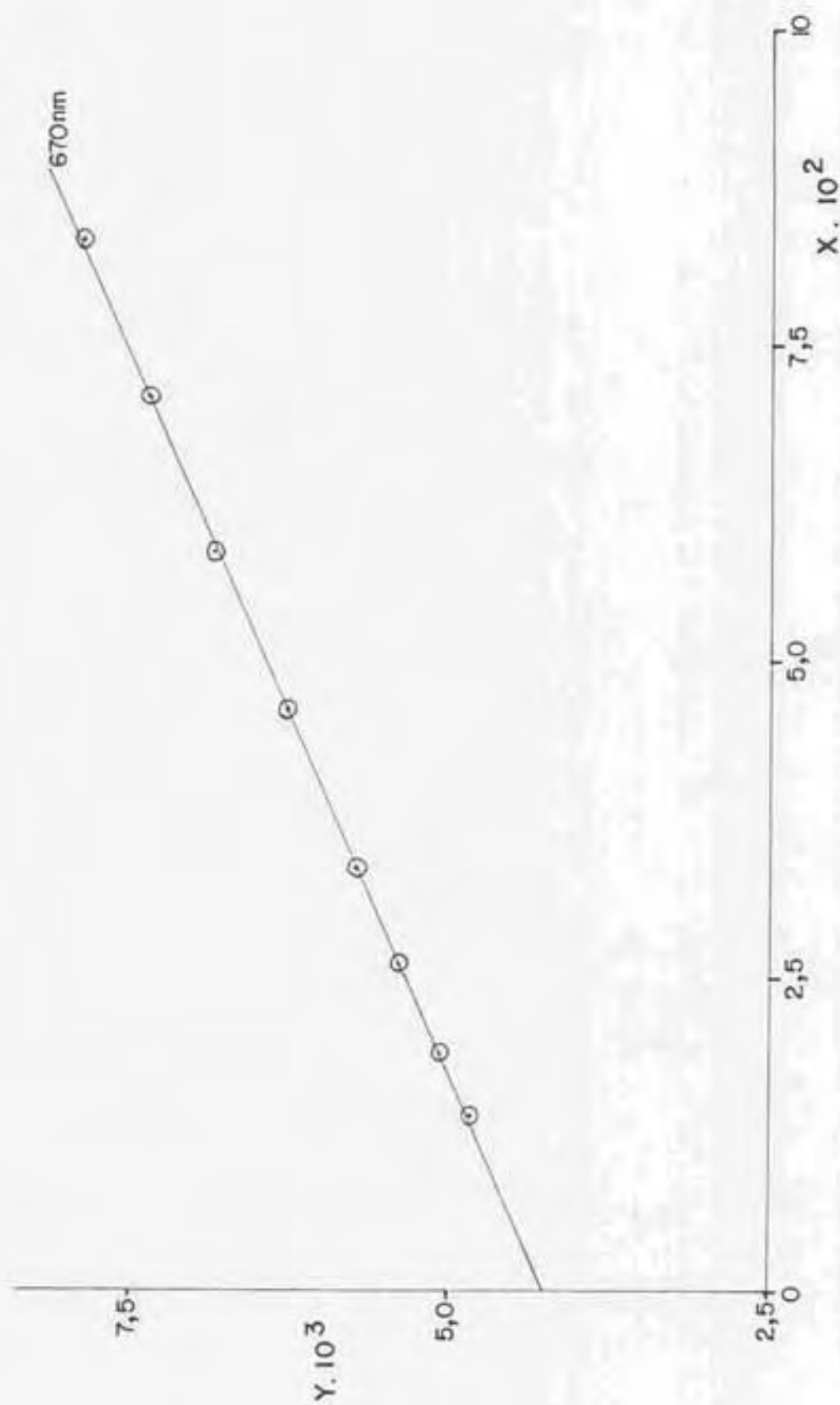


FIGURA 66 - Sistema $\text{Cu(II)}-2,2'$ -dipiridila-piruvato ($\bar{n}_{\text{dipy}} = 1,00$). $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$.

Verificação da linearidade prevista pela equação (12), com dados contidos na Tabe-

la XXXIX.

CAPÍTULO IV - DISCUSSÃO DE RESULTADOS E CONCLUSÕES

IV.1. SISTEMAS BINÁRIOS

Em III.7 mencionou-se que, em relação ao Cu(II), a capacidade coordenante do metanosulfonato é similar à do nitrato. As primeiras observações concernentes ao assunto originaram-se de experiências relativas ao sistema Cu(II)-DMBP. Diversas determinações da constante β_1 associada a esse sistema, em meio de perclorato $I = 0,500M$ e $25^\circ C$ conduziram a valores no intervalo 161,1 [93]-179,8 [137]. Essas determinações foram efetuadas em diferentes condições experimentais, no que diz respeito às concentrações de íon metálico, ligante e $p[H]$, empregando-se, ainda, diferentes espectrofotômetros, desde o "Bausch & Lomb" "Spectronic-20" destinado a experiências didáticas até o "Cary" mod. 219, que proporciona leituras de absorvância com precisão de $\pm 0,0001$ unidades. Por outro lado, determinações à mesma força iônica ajustada com $NaNO_3$ e H_3C-SO_3Na , a $25^\circ C$, conduziram aos valores 126,6 [137] e 123,0 [101], respectivamente. Verifica-se, assim, nesse caso, que o poder coordenante do $H_3C-SO_3^-$ é sensivelmente superior ao do ClO_4^- e bastante próximo ao do NO_3^- . Fato similar é constatado para o sistema que envolve 2Cl-DMBP: o valor de β_1 , determinado em meio de ClO_4^- ($I = 0,500M$, $25^\circ C$) situa-se no intervalo 87,3 [84]-91,6 [93] enquanto que o obtido em meio de $H_3C-SO_3^-$, à mesma força iônica e temperatura, está compreendido entre 61,7 [18] e 64,5 [101].

O procedimento proposto por Choppin e colab. [155] para a conversão de constantes de estabilidade obtidas em meio de NO_3^- para meio de ClO_4^- e vice-versa envolve a equação,

$$\beta_1(ClO_4^-) = \beta_1(NO_3^-) (1 + \beta_{1Cu}(NO_3)^+ \cdot [NO_3^-] + \beta_{2Cu}(NO_3)_2 \cdot [NO_3^-]^2) \quad (35)$$

onde $\beta_1(ClO_4^-)$ e $\beta_1(NO_3^-)$ representam, respectivamente, as constantes do sistema Cu(II)- L^- , em meio de ClO_4^- e NO_3^- ; $\beta_{1Cu}(NO_3)^+$, a constante de formação do

mono-nitrato complexo de Cu(II) é $\beta_{2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ a constante acumulativa de formação da segunda espécie mononuclear desse último sistema; as constantes referem-se a idêntica temperatura e força iônica. Esse procedimento não leva em conta, evidentemente, a possível formação de complexos mistos do tipo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_m \text{L}_n$. Constantes de formação para o sistema Cu(II)- NO_3^- acham-se registradas na literatura, sendo: $\log \beta_{1\text{Cu}(\text{NO}_3)^+} = -0,13$ e $\log \beta_{2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = -0,7$ [$I = 0,500M$ (NaClO_4), 25°C] [105,156,157]. Aplicando-se a equação (35) para os resultados referentes ao sistema Cu(II)-DMBP, tem-se - admitindo $[\text{NO}_3^-] = C_{\text{NO}_3^-} = 0,500M$ - para $\beta_1(\text{NO}_3^-) = 126,6$, o valor convertido $\beta_1(\text{ClO}_4^-) = 179,8$; aplicando-se o mesmo procedimento para $\beta_1(\text{H}_3\text{C-SO}_3^-) = 123,0$, calcula-se $\beta_1(\text{ClO}_4^-) = 174,7$. Ambas as cifras situam-se no intervalo de valores experimentalmente determinados de $\beta_1(\text{ClO}_4^-)$, conforme acima especificado. Considerando-se o sistema que encerra 2Cl-DMBP, tem-se como valor médio experimental, $\beta_1(\text{H}_3\text{C-SO}_3^-) = 63,1$. Processando esse valor através da equação (35), supondo-se que o mesmo se referisse a meio de NO_3^- , calcula-se $\beta_1(\text{ClO}_4^-) = 89,6$, que também situa-se no intervalo de valores experimentais determinados para esse sistema.

Conforme mencionado em III.7, Peters [146] empregou o $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$ como eletrólito para a manutenção de força iônica 1,00M, na investigação dos sistemas Cu(II)-piridina, Cu(II)- N_3^- e Cu(II)-piridina- N_3^- . A autora, baseando-se em estudo anterior, que estabeleceu uma possível ordem de poder coordenante de diversos ânions em relação ao Cádmio(II), *i.e.*, $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{F}_3\text{C-COO}^- > \text{H}_3\text{C-SO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{F}_3\text{C-SO}_3^-$, na razoável concordância entre os valores determinados para as constantes de formação associadas ao sistema Cu(II)-piridina e os encontrados na literatura (estes últimos determinados em meios contendo NO_3^- e ClO_4^-) e, sobretudo, na boa concordância do valor de β_1 determinado espectrofotometricamente para a espécie CuN_3^+ ($\beta_1 = 112$, a 25°C e $I = 1,00M$, ajustada com $\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$) com um dos valores que constam da literatura, $\beta_1 = 108$,

determinado potenciométricamente a 25°C e $I = 1,00M$ ($NaClO_4$) [158], afirmou, textualmente: "É provável, portanto que o metanosulfonato tenha um comportamento semelhante ao perclorato, não apresentado, praticamente, nenhum poder coordenante" (Ref. 146, p. 146).

A Tabela XL reproduz a compilação de resultados referentes ao sistema $Cu(II)-N_3^-$ realizada por Peters [146]. Aplicando-se a esses resultados (exceto aos que se referem a $I = 1,00M$) a sistemática desenvolvida por Linder e Murray [157] para o cálculo de constantes de estabilidade termodinâmicas a partir de um conjunto de correspondentes constantes estequiométricas experimentalmente determinadas, chega-se a $T\beta_1 = 676 \pm 46$ ($\log T\beta_1 = 2,83 \pm 0,03$) a 25°C, adotando-se os seguintes parâmetros de Kielland [160]: $a_{Cu}^0 = 6$, $a_{N_3^-}^0 = 3,5$ e $a_{CuN_3^+}^0 = 4$.

Esse valor de $T\beta_1$ está em boa concordância com o calculado por Neves [161], i.e., 718 ± 30 , a 20°C, empregando uma versão estendida da equação de Debye-Hückel, valores dos parâmetros iônicos idênticos aos acima referidos e operando apenas com os resultados obtidos a $I = 0,050$, $0,10$ e $0,20M$. Os valores de $T\beta_1$ em apreço são, também, razoavelmente concordantes com o calculado por Hancock e Marsicano [162] ($T\beta_1 = 631$, a 25°C) através de uma abordagem substancialmente diferente das até aqui apresentadas. O valor $\log T\beta_1 = 2,86$ [161] foi criticamente selecionado [105,156].

Empregando-se o valor $T\beta_1 = 676$, calculado por um dos procedimentos citados [157] torna-se possível estimar a correspondente constante estequiométrica para $I = 1,00M$ ($NaClO_4$), a 25°C [157]; esse valor é 245 ($\log \beta_1 = 2,39$). A conversão dessa constante para meio de NO_3^- , com o auxílio da equação (35), empregando-se $\log \beta_{1Cu(NO_3)^+} = -0,01$ e $\log \beta_{2Cu(NO_3)_2} = -0,6$ ($I = 1,00M$, $NaClO_4$, 25°C) [105,156] e admitindo-se $[NO_3^-] = C_{NO_3^-} = 1,00M$, conduz a $\beta_1(NO_3^-) = 110$, valor em excelente concordância com o determinado por

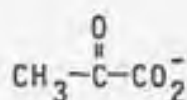
TABELA XL - Valores de β_1 Referentes à Formação da Espécie CuN_3^+ , em Meio Aquoso [146].

I(M)	t(°C)	β_1
0,050 (NaClO_4)	20	364(356)*
0,10 (NaClO_4)	20	276(270)*
0,20 (NaClO_4)	20	234(229)*
1,00 (NaClO_4)	25	161
1,00 (NaClO_4)	25	108
1,00 ($\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$)	25	112
2,00 (NaClO_4)	25	252
3,00 (NaClO_4)	25	563
4,00 (NaClO_4)	25	1.100

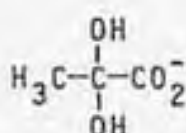
* Resultados corrigidos para 25°C, empregando-se o procedimento recomendado por Martell e Smith [105] e o valor de ΔH relativo à formação da espécie, extraído da literatura [159].

Peters [146], à mesma força iônica e temperatura, em meio de $\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_3^-$ ($\beta_1=112$), notadamente quando se tem em conta as diversas aproximações envolvidas nos cálculos e as incertezas associadas às constantes e parâmetros extraídos da literatura. Cumpre salientar que um outro valor de β_1 que consta da Tabela XL, determinado a 25°C e $I = 1,00\text{M}$, empregando-se NaClO_4 para manutenção da força iônica, *i.e.*, 161 [102a,131], está mais próximo do presentemente estimado; esse valor mereceu também seleção crítica [105].

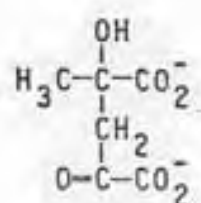
Conforme citado em I.3 e III.5, o sistema Cu(II) -piruvato foi estudado por diversos autores [103-106,139]. Coube a Gelles e Hay [163] a realização da primeira abordagem quantitativa desse sistema em termos de constantes de equilíbrio; esses autores detectaram duas espécies complexas, $\text{Cu}(\text{piruvato})^+$ e $\text{Cu}(\text{piruvato})_2$, determinando potenciometricamente as constantes de estabilidade a elas associadas ($\log \beta_1 = 2,2$, $\log \beta_2 = 4,9$, $I = 0$, 25°C). Baseando-se principalmente em dados espectrofotométricos os autores concluíram que em soluções recentemente preparadas de ácido pirúvico e piruvato de sódio o ligante apresenta-se exclusivamente na forma de α -cetomonocarboxilato e que nos complexos com Cu(II) o piruvato coordena-se quase que exclusivamente nessa forma, no intervalo de pH 2,69-3,17, operando-se também com soluções recentemente preparadas do ligante. Estudos posteriores, combinando dados fornecidos por ressonância magnética nuclear, potenciométrica e/ou calorimetria, entretanto, evidenciaram que o piruvato, em presença de diversos íons metálicos, inclusive Cu(II) , coordena-se, nas condições experimentais acima especificadas, pelo menos através de três formas, *i.e.*, ceto, diol(enol hidratado) e dímera (parapiruvato) [94,95,139]:



ceto



diol



dímero

Em consequência dessa multiplicidade de formas, existe a possibilidade de obterem-se diferentes espécies complexas do piruvato com estequiometria 1:1, cujas constantes de estabilidade sejam bastante divergentes. As proporções relativas dos diferentes tipos de complexos 1:1 em solução, bem como as constantes de estabilidade associadas aos equilíbrios de complexação envolvendo as formas ceto e diol foram calculadas somente para Zn(II) [94], Ce(III) [95] e Cu(II) [139]; para La(III) foram estimadas as constantes de formação referentes às três formas [95]. Choppin e Cannon [95] concluíram através de dados termodinâmicos e de ressonância magnética nuclear protônica que os lantanídeos trivalentes complexam-se com a forma ceto do piruvato exclusivamente através do carboxilato, sem qualquer participação da carbonila cetônica. Nos complexos com o diol ocorre formação de quelatos, via grupos α -hidróxi e carboxilato. Os complexos com o dímero formam-se tanto através de coordenação ao carboxilato associado ao grupo α -ceto como via quelação α -hidróxi-carboxilato.

Os complexos formados com o diol e com o dímero são consideravelmente mais estáveis relativamente àqueles em que o piruvato encontra-se sob a forma ceto [94,95,139], como seria de se esperar. Assim sendo, as constantes de estabilidade referentes aos sistemas M^{n+} -piruvato que constam da literatura [103,105,106,164-166] parecem refletir, na maior parte dos casos,

apenas a complexação global, avaliada em condições pré-fixadas, com o auxílio de métodos convencionais de determinação de constantes de equilíbrio.

Ocorrência análoga é constatada com o homólogo imediatamente superior do piruvato, *i.e.*, o α -cetobutirato, quer em função do $p[H]$ ou da presença de íons metálicos tais como Zn(II), Cu(II) e Al(III) [167,168].

A interação Cu(II)-piruvato foi também investigada do ponto de vista cinético [139,169]. Verificou-se que o Cu(II) catalisa a dimerização do piruvato através de mecanismo que envolve duas etapas: na primeira, o complexo inicialmente formado (com o ligante na forma ceto; admite-se aqui a quelatação), $CuPy^+$, perde um próton dando origem à espécie na qual o ligante coordena-se ao íon metálico como enolato, $H_2C=C-COO^-$, CuE; a segunda etapa é caracterizada pela adição de piruvato, Py^- , ao complexo resultante, dando origem ao dímero do ligante (parapiruvato), coordenado ao metal (CuD). Constatou-se que o solvente (H_2O), íon acetato e piruvato em excesso catalizam a etapa inicial que envolve a perda de próton pelo complexo. A sequência pode ser resumidamente expressa por:



onde:



O destino da espécie CuE inicialmente formada depende das condições experimentais, conduzindo preferencialmente à cetonização ou à dimerização. A pH relativamente baixo (2,5-3,5) a cetonização (k_1) é o processo predominante; entretanto, em presença de excesso de piruvato, a dimerização (k_2) também ocorre, embora lentamente. Para pH > 4 a reação entre CuE e Py^- torna-se predominante, especialmente em presença de excesso de Py^- . A reação prossegue e, através de sucessivas perdas de prótons, formam-se os complexos binucleares $(\text{Cu}_2\text{DH}_{-1})^{-1}$ e $(\text{Cu}_2\text{D}_2\text{H}_{-2})^{-2}$; as absorptividades molares dos complexos CuPy^+ , CuD , $(\text{Cu}_2\text{DH}_{-1})^{-1}$ e $(\text{Cu}_2\text{D}_2\text{H}_{-2})^{-2}$, a 315 nm, são, respectivamente, 58,9, 82,0, 1267 e $2170\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [139], o que explica a contínua elevação das absorbâncias (tanto na região do ultravioleta como do visível) em função do tempo de repouso das soluções que encerram Cu(II) e piruvato.

No presente trabalho procurou-se utilizar as informações contidas na literatura [94,95,104,106,139,169] estabelecendo condições experimentais em que a predominância da espécie CuPy^+ fosse garantida, empregando-se nos cálculos dados de absorbância corrigidos de forma a eliminar ou minimizar a influência de espécies outras que a supra mencionada nos resultados.

Mencionou-se em III.5 que para $C_{\text{Cu}} = 0,0150\text{M}$, com $C_{\text{Py}}/C_{\text{Cu}} > 7,5$, $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), a 25°C , os resultados sugeriram a presença de concentrações significativas da espécie Cu(Py)_2 . O sistema foi investigado fixando-se C_{Cu} conforme acima especificado, variando-se $C_{\text{Py}}/C_{\text{Cu}}$ no intervalo 0,50-25,0 e $p[\text{H}]$ mantido na faixa 3,301-3,572. As absorbâncias foram medidas a 800 nm; a força iônica e a temperatura foram fixadas conforme acima citado. A computação das constantes de estabilidade, admitindo-se a formação exclusiva de duas espécies mononucleares, Cu(Py)^+ e Cu(Py)_2 , através do método proposto por Yatsimirskii [170] conduziu aos seguintes valores: $\beta_1 = 10,8$, $\epsilon_1 = 28,4$; $\beta_2 = 22,0$, $\epsilon_2 = 31,3$. Note-se que β_1 e ϵ_1 estão em muito boa concordância com os obtidos, à mesma temperatura, força e meio iônicos empregando-se o

procedimento descrito em III.1, *i.e.*, $\beta_1 = 10,98$ e $\epsilon_1 = 28,28$. Os valores de β_2 e ϵ_2 devem ser considerados como simples estimativas, uma vez que nas condições experimentais adotadas o valor máximo alcançado para $\bar{n}_{Py}$ foi 1,10.

O sistema em apreço foi anteriormente investigado em idêntica temperatura e força iônica, ajustada pela adição de $NaClO_4$ [139]. As concentrações de $Cu(II)$ e Py^- nas experiências variaram nos intervalos 5,0 - 25,0mM e 5,0 - 40,0mM, respectivamente; os valores de pH situaram-se entre 4,1 e 4,5 e a complexação foi acompanhada potenciometricamente, empregando-se eletrodo íon-seletivo de $Cu(II)$. Nenhum outro detalhe experimental foi fornecido; o trabalho é omissa em relação ao método de computação adotado. Encontrou-se $\log \beta_1 = 1,4 \pm 0,1$, associado à formação do complexo $Cu(Py)^+$. Mesmo considerando-se o limite inferior da constante, *i.e.*, $\log \beta_1 = 1,3$, a conversão para $I = 0,500M$, em meio de NO_3^- , através da equação (35), conduz ao valor $\log \beta_1 = 1,1$ que é significativamente superior ao determinado no presente trabalho ($\log \beta_1 = 1,04$). É surpreendente constatar que os autores operaram em intervalo de $p[H]$ no qual eles próprios afirmam ser bastante significativa a formação da espécie envolvendo o dímero, além de complexos binucleares nos quais o piruvato acha-se coordenado na forma de enolato; todos esses complexos apresentam estabilidade superior àquela determinada para a espécie $Cu(Py)^+$.

Mereceu bastante atenção a abordagem do sistema realizada por Medancić e colab. [104], a 25°C e $I = 2,00M$, mantida com $NaClO_4$. Esses autores também levaram em conta o acervo de informações registradas na literatura a respeito do sistema, principalmente no que concerne a dados cinéticos e termodinâmicos. A complexação foi acompanhada tanto por via espectrofotométrica como potenciométrica; nesse último caso foram utilizados, alternativamente, eletrodos de vidro e de quinidrona como sensores de concentração hidrogeniônica. As medidas potenciométricas foram executadas em soluções contendo ácido pirúvico-piruvato de sódio em proporção que variava de 1:10 a 3:10.

No estudo espectrofotométrico empregou-se somente a relação 1:10. Em ambos os casos o intervalo de $p[H]$ situou-se entre 2,6 e 3,5. Tendo em conta a contínua variação da absorbância e do $p[H]$ em função do tempo de repouso das soluções, não foi adotado o processo de titulação; em todo o estudo e por qualquer das técnicas empregadas, cada solução em exame foi preparada independentemente das demais, medindo-se a sua absorbância e/ou $p[H]$ com a maior rapidez possível. Os valores determinados para $\log \beta_1$ foram os seguintes: $1,35 \pm 0,01$ (potenciometria, com eletrodo de vidro); $1,41 \pm 0,01$ (potenciometria, com eletrodo de quinidrona) e $1,39 \pm 0,01$ (espectrofotometria, com medidas realizadas a 760 nm); valor médio: 1,38.

Repetiu-se essa determinação no presente trabalho, adotando-se essencialmente as condições experimentais estabelecidas por Medancić e colab. [104]. O valor obtido, $\log \beta_1 = 1,23$ (Tabela XXVII), difere nitidamente daqueles alcançados pelos autores citados. Essa diferença poderia ser entendida, pelo menos em parte, atentando-se para um dado contido na Figura 1 da Ref. 104: o espectro de absorção da solução de ligante ($C_L + C_{HL} = 0,050M$), em ausência de $Cu(II)$, apresenta absorbância praticamente constante e significativa ($A \sim 0,05$) no intervalo espectral 630-850 nm. Sabe-se que tanto o ácido pirúvico recém destilado como o piruvato de sódio (produto puro), fornecem solução aquosas incolores, praticamente transparentes na região 370-850 nm. Soluções que revelam o comportamento anteriormente descrito (Figura 1, Ref. 104) apresentam-se amareladas e são características de solutos que contêm impurezas, notadamente oligômeros do piruvato, além de parapiruvato. É possível, portanto, que as soluções investigadas pelos autores em apreço contivessem concentrações significativas de espécies complexas cujas estabilidades são, muito provavelmente, superiores àquela referente ao complexo $Cu(Py)^+$. O piruvato de sódio, recém cristalizado e seco apresenta-se totalmente branco; mantido em estoque, adquire, gradativamente, cor amarela; o processo é acelerado quando o produto é exposto à luz (mesmo difusa), em presença de oxigênio, à tempe-

ratura ambiente. Conserva seu aspecto original por um período de, no mínimo, 2 meses sempre que conservado sob atmosfera de nitrogênio, ao abrigo da luz e umidade, em baixa temperatura ($4-5^{\circ}\text{C}$).

Medancić e colab. [104] admitem que em soluções recentemente preparadas de piruvato de sódio, a valores relativamente baixos de $p[\text{H}]$ (2,6-3,5), exista somente a forma $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$. As informações contidas na literatura revelam, porém, que o equilíbrio ceto $\rightleftharpoons$ enol hidratado estabelece-se rapidamente, nos intervalos de $p[\text{H}]$ vigentes ao longo dos estudos envolvendo complexos metálicos, tanto para o piruvato [94,95] como para o α -cetobutirato [167], prevendo-se que a proporção deste último na forma de enol hidratado aumente na presença de íons metálicos [168]. Assim sendo, acredita-se que apesar de todas as precauções tomadas visando-se a determinação da constante de formação associada exclusivamente à espécie $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCOO})^+$, o valor determinado reflete invariavelmente uma certa contribuição da espécie $\text{Cu}[\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{COO}]^+$.

Os resultados obtidos no presente trabalho, referentes a sistemas binários, acham-se reunidos na Tabela XLI. A representação gráfica $\log \beta_1$ vs. pK_a , para os resultados referentes a $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3) (Figura 67) revela que os pontos associados ao 4-MeO-BP, 2Cl-DMBP e DMBP obedecem a uma perfeita relação linear; os valores referentes aos demais benzalpiruvatos situam-se abaixo dos previstos pela referida relação. O ponto associado ao piruvato proporciona desvio bastante pronunciado.

Na mesma Figura acham-se também representados valores referentes a monocarboxilatos simples e α -hidróximocarboxilatos. Esses últimos resultados foram criticamente selecionados entre os contidos na literatura, tendo sido determinados em diferentes condições de força iônica, meio iônico e temperatura. Na grande maioria dos estudos a força iônica foi mantida constante pela adição de NaClO_4 , $\text{Na}(\text{K})\text{NO}_3$ ou $\text{Na}(\text{K})\text{Cl}$; a conversão para meio de nitrato $0,500\text{M}$, quando necessária, foi realizada empregando-se a equação (35) ou

TABELA XLI - Complexos de Cobre(II) com α -cetomonocarboxilatos, em Meio Aquoso. Sinópsse dos Resultados.

$$t = 25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$$

ligante	I	pKa $\pm \sigma$	$\beta_1 \pm \sigma$	log $\beta_1 \pm \sigma$
BP	0,500M (NaNO ₃)	1,394 $\pm$ 0,006	10,2 $\pm$ 0,1	1,010 $\pm$ 0,005
2Cl-BP	0,500M (NaNO ₃)	1,336 $\pm$ 0,007	9,4 $\pm$ 0,2	0,975 $\pm$ 0,008
4Cl-BP	0,500M (NaNO ₃)	1,374 $\pm$ 0,003	9,8 $\pm$ 0,1	0,992 $\pm$ 0,003
4-Me-BP	0,500M (NaNO ₃)	1,410 $\pm$ 0,005	11,9 $\pm$ 0,1	1,077 $\pm$ 0,005
4-IP-BP	0,500M (NaNO ₃)	1,415 $\pm$ 0,007	13,9 $\pm$ 0,1	1,143 $\pm$ 0,003
4-MeO-BP	0,500M (NaNO ₃)	1,434 $\pm$ 0,003	15,1 $\pm$ 0,2	1,179 $\pm$ 0,007
4-MeO-BP	0,100M (NaClO ₄)	1,493 $\pm$ 0,003	23,6 $\pm$ 0,3	1,373 $\pm$ 0,005
4-MeO-BP	2,00M (NaClO ₄)	1,728 $\pm$ 0,005	26,2 $\pm$ 0,1	1,418 $\pm$ 0,002
4-AA-BP	0,500M (NaNO ₃)	1,397 $\pm$ 0,005	12,2 $\pm$ 0,2	1,085 $\pm$ 0,008
2Cl-DMBP	0,100M (NaClO ₄)	3,20 $\pm$ 0,02 ^(a)	113,4 $\pm$ 0,7	2,054 $\pm$ 0,003
Piruvato	0,500M (NaNO ₃)	2,29 $\pm$ 0,01	10,9	1,04
Piruvato	2,00M (NaClO ₄)	2,27 ^(b)	17,0	1,23

(a) - Ref. 82

(b) - Ref. 104

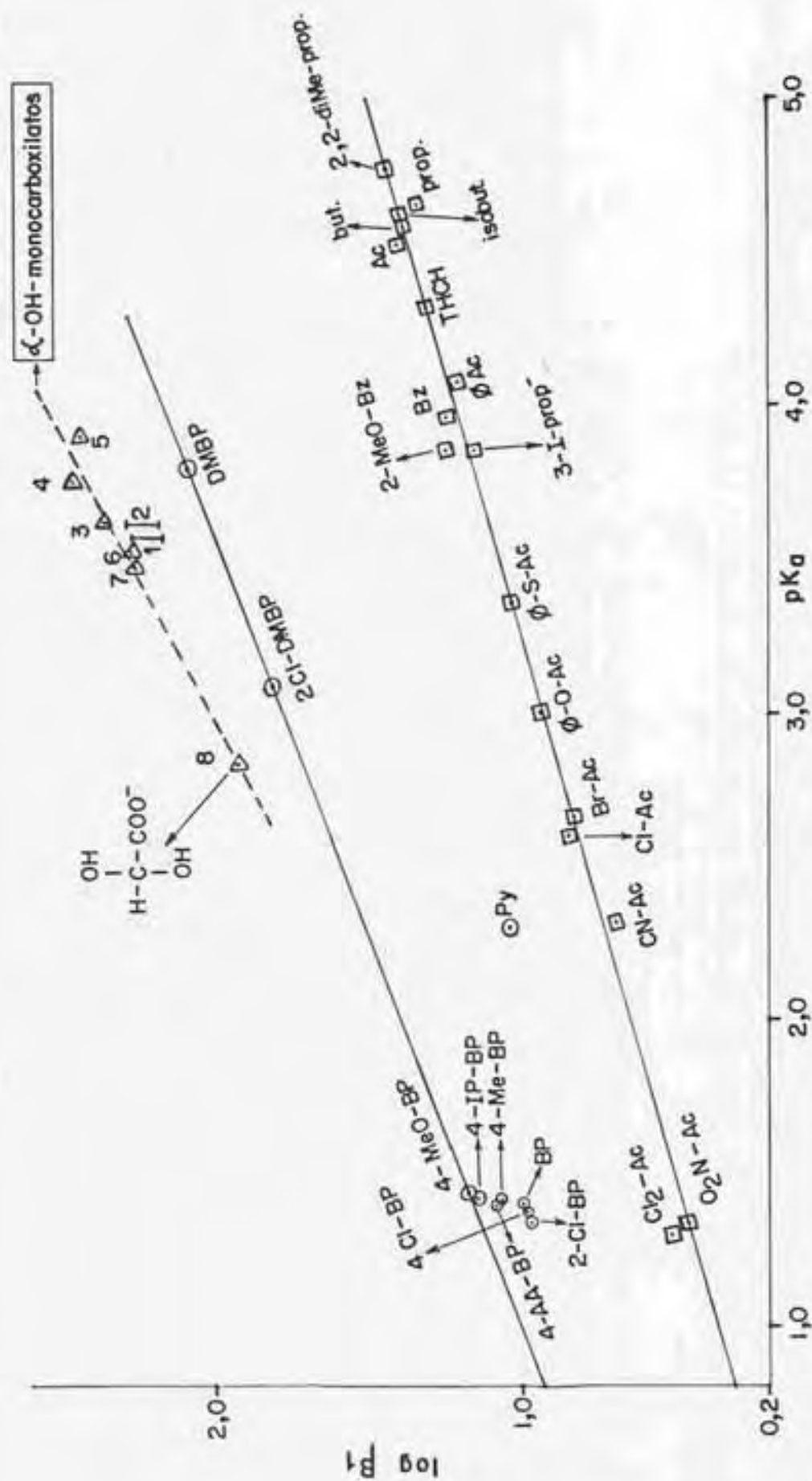


FIGURA 67 - Complexos de Cu(II). Relações $\log \beta_1$ vs. pK_a , para os ligantes indicados. $I = 0,500M$ (NaNO_3), $t = 25^\circ\text{C}$. Conversões, quando necessárias, de valores de pK_a e $\log \beta_1$ para $I = 0,500M$ (NO_3^-) e 25°C , conforme indicado no texto. Números e abreviaturas dos ligantes, além da origem das constantes: ver página seguinte.

Legenda da Figura 67 (continuação)

Abreviaturas: Py: piruvato; Cl_2Ac : dicloroacetato; $\text{O}_2\text{N-Ac}$: nitroacetato; CN-Ac : cianoacetato; Cl-Ac : cloroacetato; Br-Ac : bromoacetato; $\phi\text{-O-Ac}$: fenóxiacetato; $\phi\text{-S-Ac}$: feniltioacetato; 3-I-prop: 3-iodo-propionato; 2-MeO-Bz: 2-metóxi benzoato; Bz: benzoato; $\phi\text{-Ac}$: fenilacetato; THCH: 3,4,5-trihidróxiciclohexanocarboxilato; Ac: acetato; but.: butirato; isobut: isobutirato; prop.: propionato; 2,2-diMe-prop.: 2,2-dimetilpropionato, α -hidróximono-carboxilatos: 1) glicolato; 2) lactato; 3) 2-hidróxibutanoato; 4) 2-hidróxi-2-metilpropionato; 5) 1-hidróxi-ciclopentanocarboxilato; 6) 2,3-dihidróxi-2-metilpropionato; 7) 2,3-dihidróxi-2-metilbutanoato; 8) glioxilato.

Constantes de formação, bem como valores de pKa, extraídos das Refs. 105 e 166, exceto para Cl_2Ac [165], CN-Ac [173], 2Cl-DMBP e DMBP, $I = 0,500M$ ($\text{H}_3\text{C-SO}_3\text{Na}$) [101].

análogas, com o auxílio de valores apropriados das constantes de estabilidade referentes aos sistemas Cu(II)-NO_3^- e Cu(II)-Cl^- , também criticamente selecionados da literatura [105,156,171]. Para todos os ligantes considerados, a literatura registra valores de pK_a e, para a maioria, existem valores determinados à força iônica e temperatura requeridas [105,165,166,172]. Nos casos em que os valores das constantes são disponíveis somente a temperaturas outras que 25°C ($298,2^\circ\text{K}$) a conversão para essa temperatura foi efetuada empregando-se a relação [105],

$$\log \beta_1(298,2) = \log \beta_1(T) + \Delta H_1(298,2 - T)(0,00246) \quad (36)$$

onde T representa a temperatura, em $^\circ\text{K}$ e ΔH_1 a variação da entalpia (expressa em Kcal/mol) associada à reação $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{CuL}^+$. As correções referentes a constantes de protonação dos ligantes são efetuadas empregando-se equação análoga. O valor de ΔH_1 varia com a temperatura e a força iônica; essas variações são, entretanto, inferiores às constatadas para determinações referentes ao mesmo sistema, em idênticas condições experimentais, realizadas por diferentes autores [105,166]. No caso de indisponibilidade do valor de ΔH_1 para determinado equilíbrio, empregou-se geralmente o valor médio correspondente a sistemas envolvendo ligantes estreitamente relacionados àquele em consideração. Ao aplicar a equação (36) parte-se do pressuposto de que as variações do calor específico das espécies participantes do equilíbrio em função da temperatura sejam nulas ou desprezíveis, o que não é necessariamente o caso. Assim, quanto mais a temperatura diferir de 25°C , maior a incerteza no valor corrigido através da equação supra-citada. As temperaturas mais frequentemente empregadas nos estudos de equilíbrios em solução situam-se no intervalo 20 - -37°C .

Voltando a considerar os resultados que constam da Figura 67 espera-se, para os complexos de um mesmo íon metálico com uma série de ligantes estruturalmente relacionados, que a relação $\log \beta_1$ vs. pK_a resulte em reta, o que de fato ocorre, principalmente para os monocarboxilatos simples (tanto alifáticos como aromáticos) e para os α -hidróximocarboxilatos. No que concerne aos benzalpiruvatos, observam-se, em alguns casos, desvios pronunciados; uma tentativa visando sua explicação será oferecida oportunamente. A posição do complexo que incorpora piruvato, situando-se entre os monocarboxilatos e α -hidróximocarboxilatos, é realmente a esperada, uma vez que o ligante considerado deve proporcionar quelatos, via forma enol hidratado (gem-diol) e, muito provavelmente, também através da forma α -ceto. A estabilidade dos complexos envolvendo benzalpiruvatos situa-se em posição intermediária, acima dos monocarboxilatos e abaixo dos α -hidróximocarboxilatos, sugerindo a participação do oxigênio adjacente ao carboxilato na complexação. Essa mesma tendência é observada para resultados obtidos em outras forças iônicas, i.e., 0,100 e 2,00M, em meio de perclorato (Figuras 68 e 69). É importante frisar que para as duas últimas forças iônicas citadas dispõe-se de maior número de resultados, originalmente determinados nas condições experimentais especificadas e a 25°C sendo, portanto, consignados diretamente nos gráficos, sem qualquer necessidade de conversão. Esses resultados são suficientes para definir basicamente as retas contidas nas figuras 68 e 69, prescindindo do emprego de valores corrigidos, adicionalmente inseridos nas correlações.

As constantes de estabilidade proporcionam evidência suplementar a respeito da formação de quelatos no caso dos benzalpiruvatos, pelo menos no que concerne aos complexos do 2Cl-DMBP e do DMBP. A afirmação baseia-se na análise dos resultados conforme proposto por Hancock e colab. [175-177]. Esses autores examinaram numerosos sistemas binários envolvendo ligantes

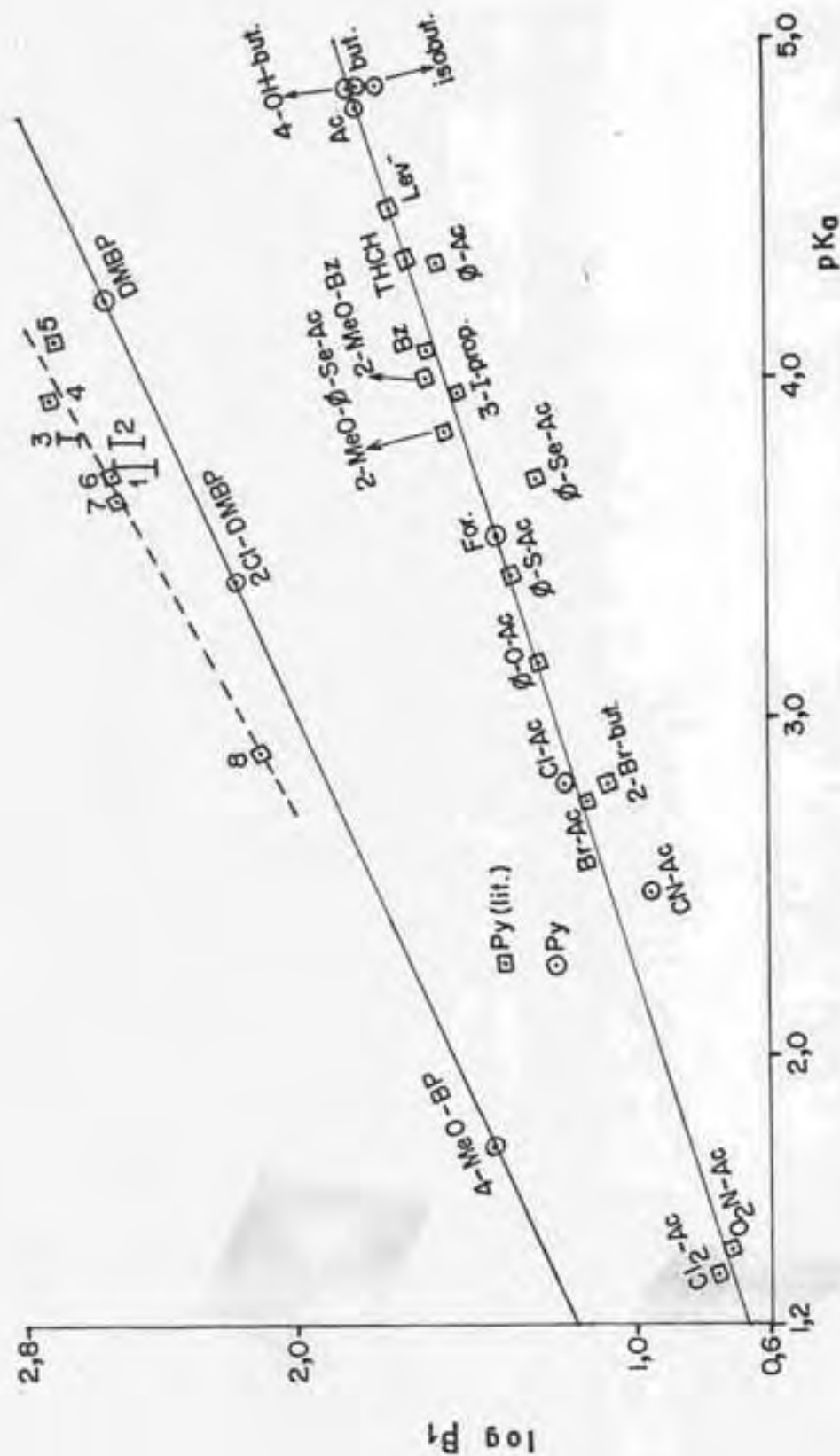


FIGURA 68 - Complexos de Cu(II). Relações $\log \beta_1$ vs. pK_a , para os ligantes indicados. $I = 2,00M$ (NaClO_4), $t = 25^\circ\text{C}$.

Conversões, quando necessárias, de valores de pK_a e $\log \beta_1$ para $I = 2,00M$ (ClO_4^-) e 25°C , conforme indicado no texto. Números e abreviaturas dos ligantes, além da origem das constantes: ver página seguinte.

te.

Legenda da Figura 68 (continuação)

Abreviaturas: Py: piruvato; Py(lit.): valor para piruvato, extraído da Ref. 104; Cl₂Ac: dicloroacetato; O₂N-Ac: nitroacetato, CN-Ac: cianoacetato; Br-Ac: bromoacetato; 2-Br-but.: 2-bromobutirato; Cl-Ac: cloroacetato; ϕ -O-Ac: fenóxiacetato; ϕ -S-Ac: feniltioacetato; For.: formiato; ϕ -Se-Ac: fenilselenoacetato; 2-MeO- ϕ -Se-Ac: 2-metóxi-fenilselenoacetato; 3-I-prop.: 3-iodopropionato; 2-MeO-Bz: 2-metóxi benzoato; Bz: benzoato; ϕ -Ac: fenilacetato; THCH: 3,4,5-trihidróxiciclohexanocarboxilato; Lev⁻: levulinato(4-cetopentanoato); Ac: acetato; 4-OH-but.: 4-hidróxibutirato; but.: butirato; isobut.: isobutirato.

α -hidróximono-carboxilatos: 1) glicolato; 2) lactato; 3) 2-hidróxibutanoato; 4) 2-hidróxi-2-metilpropanoato; 5) 1-hidróxi-ciclopentanocarboxilato; 6) 2,3-dihidróxi-2-metilpropanoato; 7) 2,3-dihidróxi-2-metilbutanoato; 8) glioxilato.

Constantes de formação, bem como valores de pK_a, extraídos das Refs. 105 e 166, exceto para Ac [174], Cl₂Ac [165], CN-Ac [173], 2Cl-DMBP e DMBP [82, 97]. Os valores representados com círculos foram originalmente determinados para I = 2,00M (NaClO₄), a 25°C.

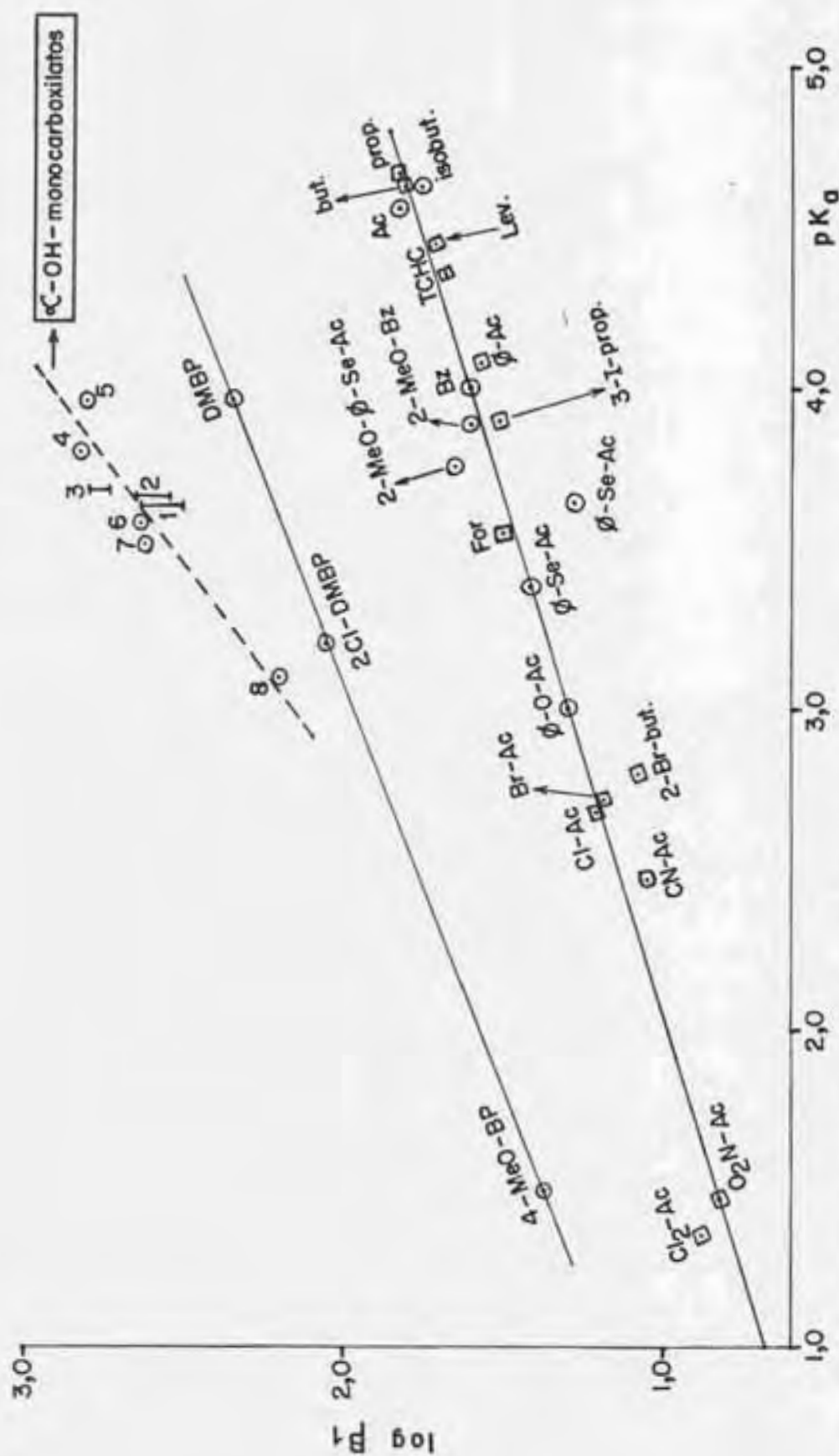


FIGURA 69 -- Complexos de Cu(II). Relações β_1 vs. pK_a , para os ligantes indicados. $I = 0,100M$ ($NaClO_4$) $t = 25^\circ C$. Condições, quando necessárias, de valores de pK_a e $\log \beta_1$ para $I = 0,100M$ (ClO_4^-) e $25^\circ C$, conforme indicado no texto. Números e abreviaturas dos ligantes cf. Figura 68. Valores de pK_a e β_1 extraídos das Refs. 105 e 166, exceto para Cl_2Ac [165], $CN-Ac$ [173] e $DMBP$ [4]. Os valores representados por círculos foram originalmente determinados para $I = 0,100M$ ($NaClO_4$), a $25^\circ C$.

tes mono-, bi- e tridentados contendo oxigênio como átomo doador (principalmente fenolatos e carboxilatos) e diversos íons metálicos, em solução aquosa. A correlação entre $\log T_{\beta_1}$ e $\log T_{K_1}(\text{OH})$, onde T_{β_1} e $T_{K_1}(\text{OH})$ representam, a 25°C, as constantes termodinâmicas de formação de complexos metálicos 1:1 com o ligante considerado e com o íon hidroxila, respectivamente, revelou-se linear obedecendo a equação [175],

$$\log T_{\beta_1} = f \log T_{K_1}(\text{OH}) + (n-1) \log 55,5 \quad (37)$$

onde n é o número de átomos de oxigênio do ligante que portam carga formal negativa e f um fator que engloba os efeitos de impedimento estérico e de repulsão eletrostática entre os átomos doadores do ligante. O termo $(n-1) \log 55,5$ representa a contribuição proveniente da assimetria do estado padrão de referência associado ao efeito quelato [178]. Analisando, por exemplo, a relação $\log T_{\beta_1}(\text{oxalato})$ vs. $\log T_{K_1}(\text{OH})$, os autores [177] verificaram que as constantes relativas aos complexos de Ca(II), Sr(II), Ba(II), Sc(III), Y(III), lantanídeos trivalentes e Th(IV) ajustam-se bem a uma reta cuja ordenada na origem está bastante próxima de $\log 55,5$ (1,74), que é o valor previsto para ligantes bidentados di-aniônicos, segundo a equação (37). Desvios negativos (em alguns casos bastante acentuados) são observados para os valores referentes a outros cátions, particularmente Be(II), Al(III), Cd(II), $\text{UO}_2(\text{II})$, $\text{VO}(\text{II})$ e os que integram a primeira série de transição. Hancock e colab. [177] sugerem uma explicação para os desvios baseada na diferente habilidade dos íons metálicos de se adaptarem aos requisitos estéricos impostos pelos ligantes. Argumenta-se que os íons metálicos cujos valores de constantes de formação dos respectivos complexos ajustam-se bem à relação supra mencionada apresentam como característica a extraordinária flexibilidade em suas geometrias de coordenação, que é, em parte, consequência da natureza

essencialmente eletrostática de sua ligação com os átomos doadores. Por outro lado, os cátions que revelam os maiores desvios são justamente aqueles nos quais observa-se preferência mais ou menos rígida por determinadas estereoquímicas, devendo-se acrescentar ainda significativa parcela de covalência em suas ligações.

A figura 70 mostra a relação $\log T\beta_1$ vs. $\log T\kappa_1(\text{OH})$ para complexos metálicos do acetato; a reta traçada segundo a orientação fornecida por Hancock e colab. [177] passa pela origem dos eixos coordenados, conforme previsto pela equação (37) para ligantes monodentados. Os pontos correspondentes aos complexos de Ba(II), Sr(II) e Ca(II) situam-se nitidamente acima dos valores previstos pela reta; esses desvios representam a contribuição de complexos de esfera externa formados entre esses íons metálicos e o acetato [175]. A linha horizontal pontilhada (Figura 70) apresenta ordenada na origem 0,74; esse é o valor, a 25°C, de $\log T\beta_1$ calculado pela equação de Fuoss [179] para a interação de esfera externa entre íons com carga +2 e -1, em meio aquoso, admitindo-se ser de 4,5Å a distância metal-oxigênio. O valor $\log T\beta_1 = 0,74$ é, portanto, o mínimo a ser atingido por acetato-complexos de íons metálicos cujo produto de cargas é -2; as constantes de estabilidade aproximam-se desse valor na medida em que a atração de esfera interna torna-se cada vez menos significativa; assim os acetato-complexos de Ca(II), Sr(II) e Ba(II) parecem encerrar proporções crescentes de complexos de esfera externa, na ordem citada, i.e., Ba(II) > Sr(II) > Ca(II).

A linearidade prevista pela equação (37) é também confirmada para complexos de monocarboxilatos alifáticos simples (homólogos do acetato; Figura 71). Hancock e colab. [176] examinaram ainda o comportamento de complexos metálicos de ligantes bidentados nos quais um dos átomos de oxigênio porta uma carga formal negativa e o outro é formalmente neutro. Considerando os complexos do salicilaldeído, os autores constataram, também nesse caso,

FIGURA 70 - Relação $\log \beta_1$ (acetato) vs. $\log K_1(\text{OH})$, para os cátions indicados

(I=0, $t=25^\circ\text{C}$). Valores de β_1 extraídos das Refs. 105 e 166, exce-
to para $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$ e $\text{Ba}(\text{II})$ [180]; $\text{Sc}(\text{III})$ [181] e Am
(III) [182]. Valores de $\log K_1(\text{OH})$, bem como conversões de β_1 pa-
ra I=0 e 25°C , quando necessárias, conforme indicado no texto.

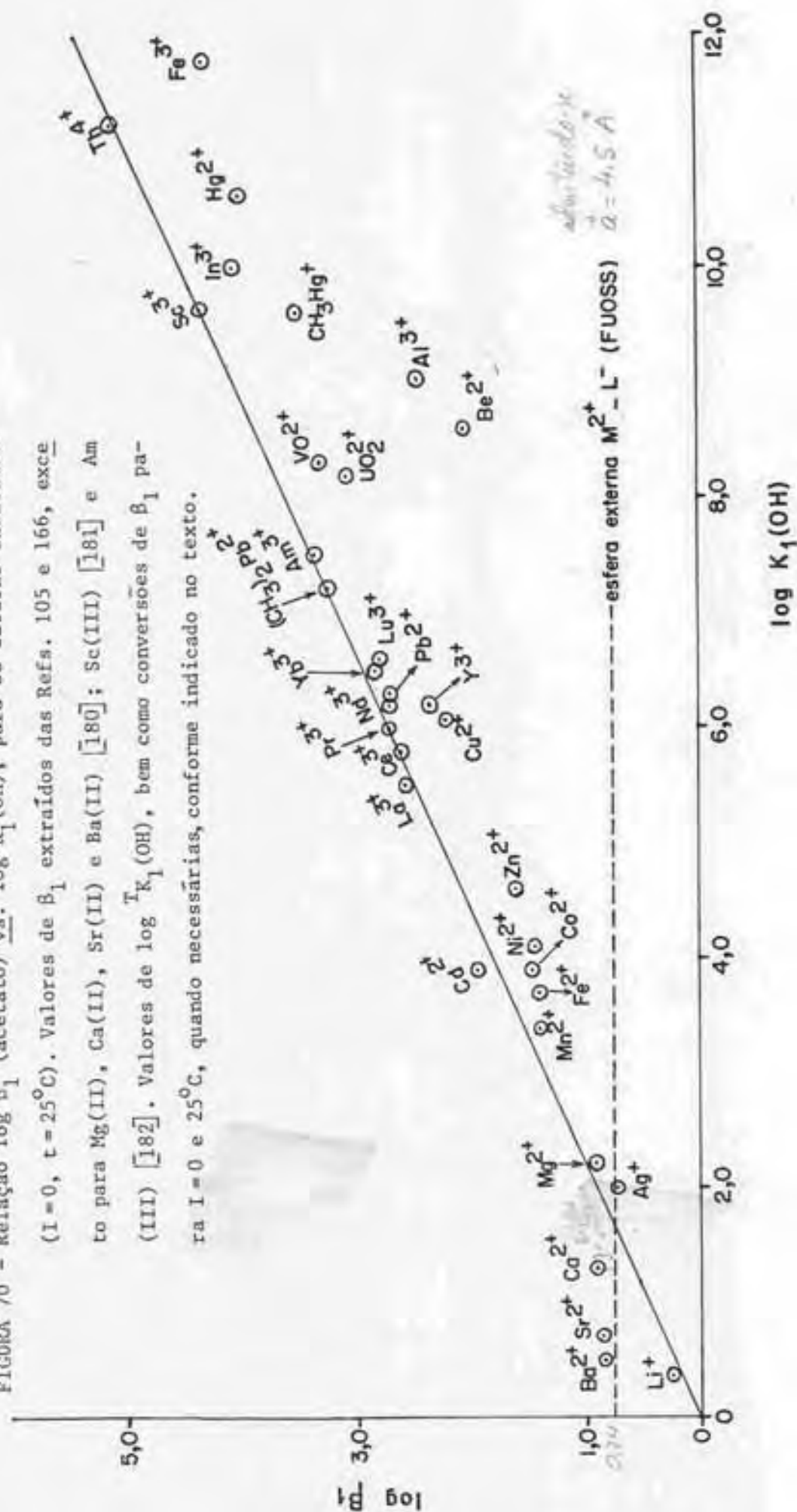
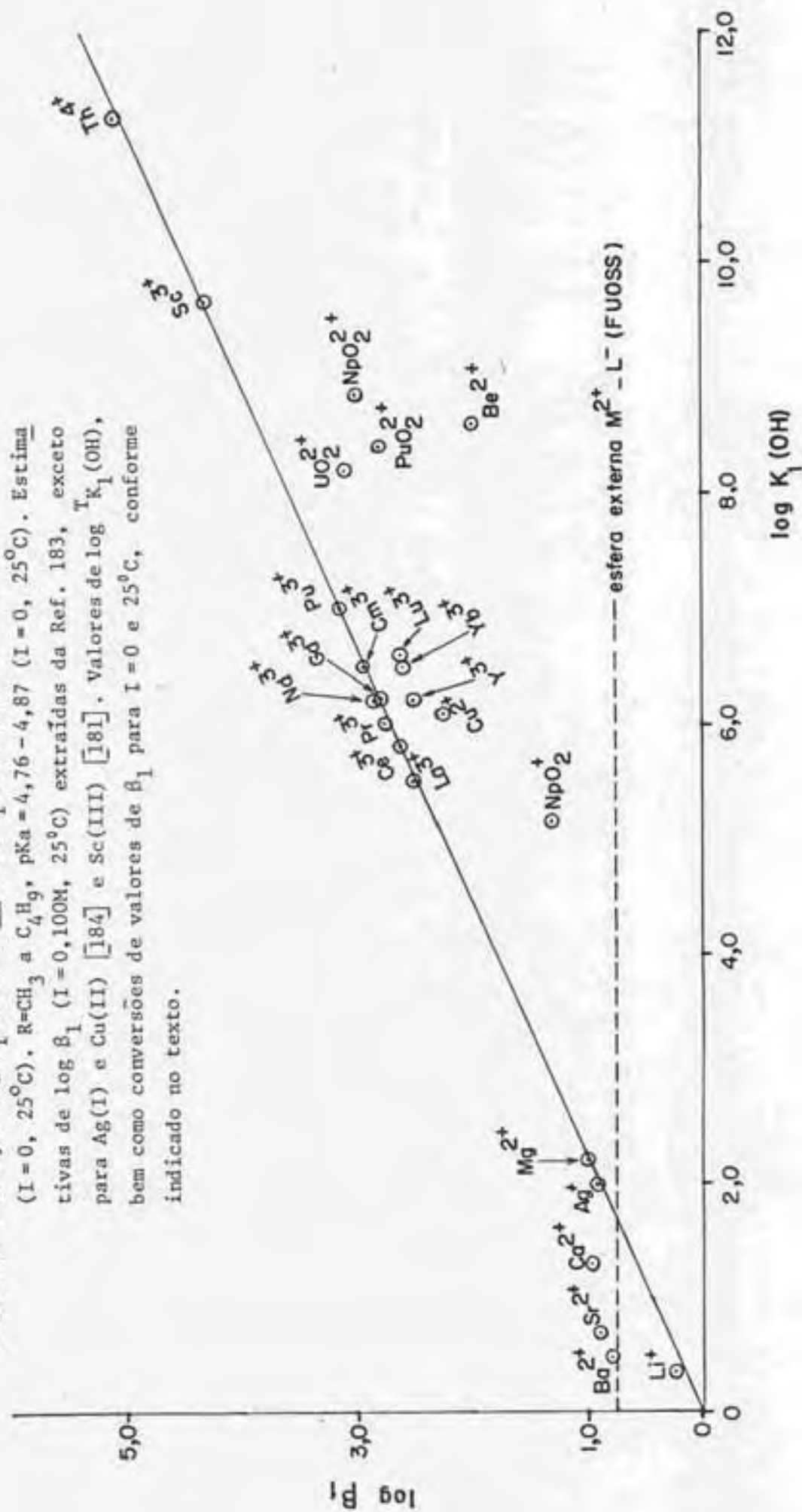
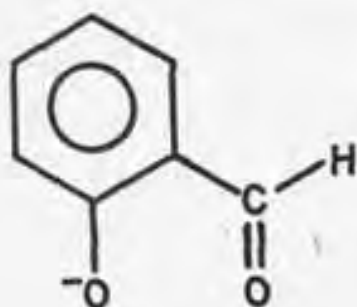


FIGURA 71 - Relação $\log \beta_1(R-COO^-)$ vs. $\log K_1(OH)$, para os cátions indicados ($I=0$, $25^\circ C$). $R=CH_3$ a C_4H_9 , $pK_a=4,76-4,87$ ($I=0$, $25^\circ C$). Estimativas de $\log \beta_1$ ($I=0$, $100M$, $25^\circ C$) extraídas da Ref. 183, exceto para $Ag(I)$ e $Cu(II)$ [184] e $Sc(III)$ [181]. Valores de $\log K_1(OH)$, bem como conversões de valores de β_1 para $I=0$ e $25^\circ C$, conforme indicado no texto.

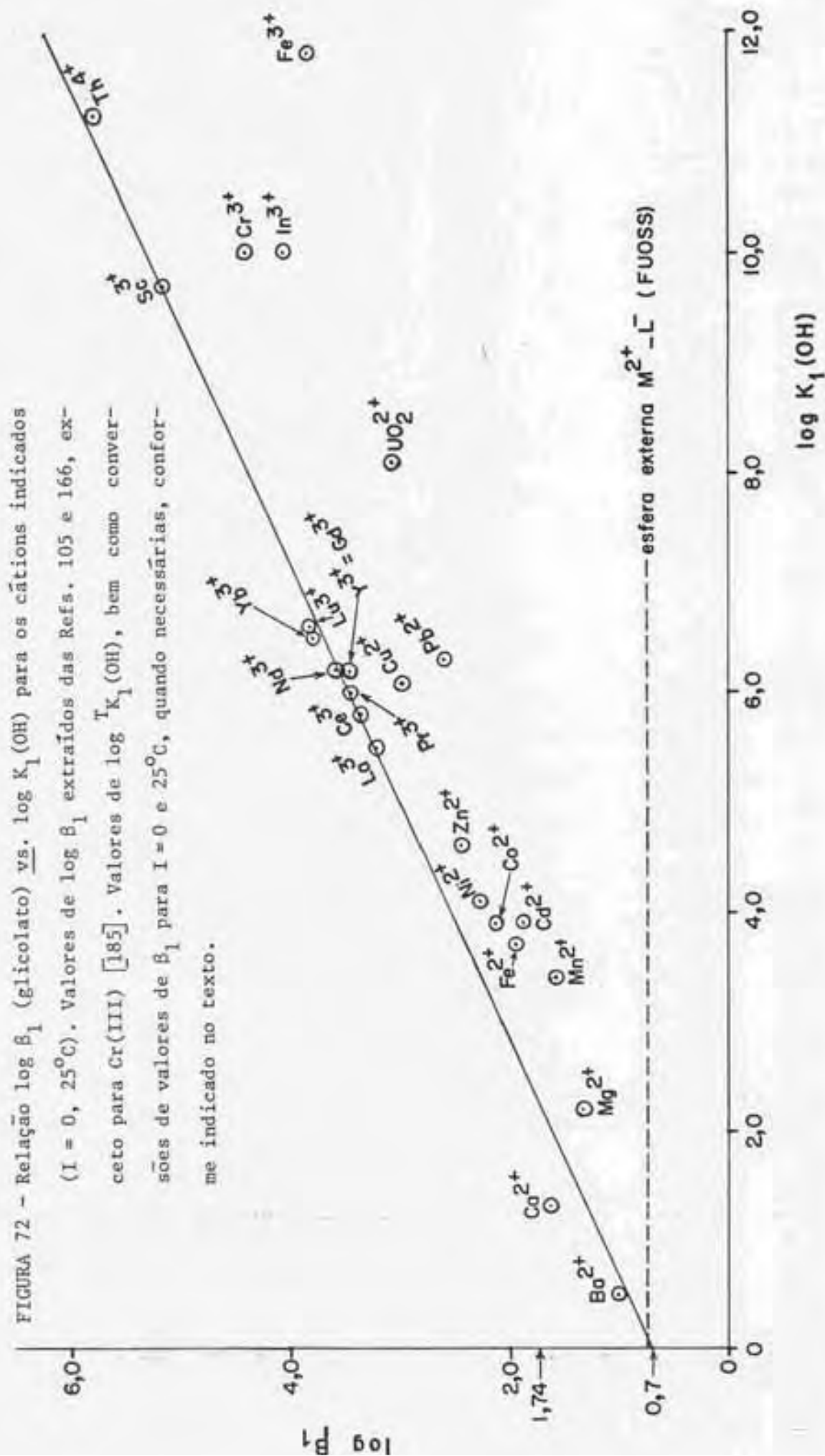


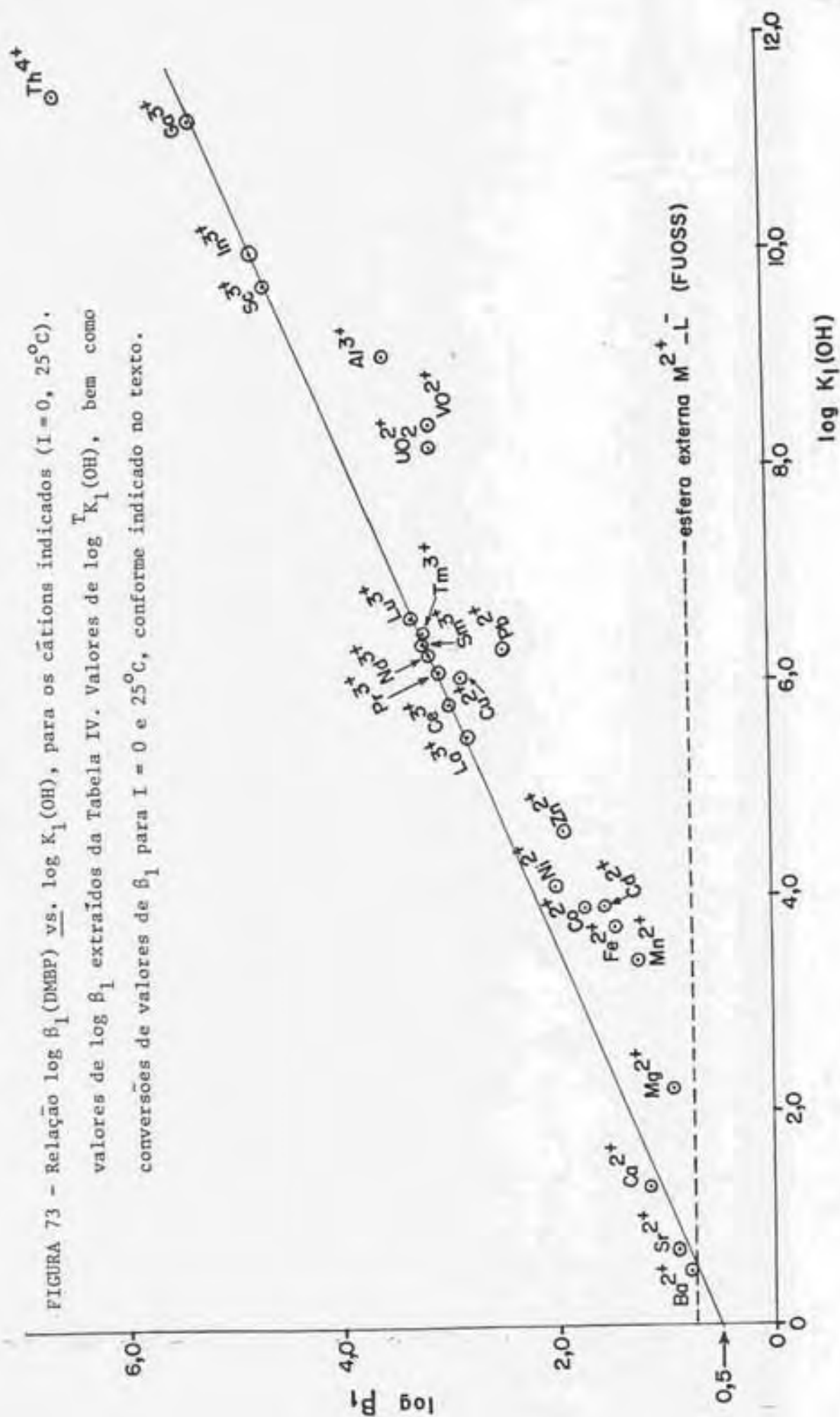
relação linear entre $\log T\beta_1$ e $\log T\kappa_1(\text{OH})$; a ordenada na origem localiza-se, porém, entre zero e 1,74 ($\sim 0,5$), indicando um determinado nível de transfe



rência de carga para o oxigênio carbonílico, via ressonância. A Figura 72 mostra a correlação para os complexos do hidróxiacetato (glicolato), ligante reconhecidamente bidentado; obtém-se relação linear com ordenada na origem de $-0,7$, confirmando o grupo carboxilato como principal sítio de coordenação. Relação similar é proporcionada pelos complexos do mandelato (fenilhidróxiacetato).

A representação gráfica $\log T\beta_1$ vs. $\log T\kappa_1(\text{OH})$ para complexos do DMBP encontra-se na Figura 73. Os pontos alinhados e os desvios guardam estreito paralelismo com o comportamento revelado pelos outros sistemas presentemente discutidos, exceto no que diz respeito ao complexo de Th(IV), cujo ponto reflete acentuado desvio positivo, sugerindo participação mais intensa do oxigênio adjacente à carboxila na complexação. Os pontos alinhados conduzem a ordenada na origem diferente de zero ($\sim 0,5$), ^{a saber (ao saber?)} a semelhança com os complexos do salicilaldeído e glicolato. A correlação para os complexos do 2Cl-DMBP assemelha-se, sob todos os aspectos, à mostrada na Figura 73: a ordenada na origem é a mesma ($\sim 0,5$), apresentando coeficiente angular menor, como seria de se esperar, em função da diferença de basicidade dos ligantes. Também nesse caso, o ponto referente ao complexo Th(IV)-2Cl-DMBP proporciona nítido desvio positivo.





Correlações do tipo acima apresentado para complexos de outros α -cetomonocarboxilatos tornam-se muito difíceis, no momento, em vista da escassez e da qualidade dos dados disponíveis; a afirmação aplica-se inclusive ao piruvato, para o qual existe um acervo maior de dados relativamente a outros α -cetoácidos.

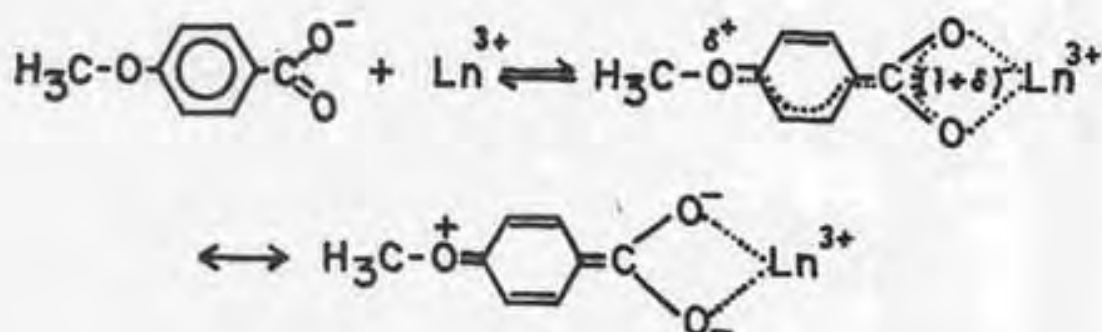
Para as correlações estabelecidas nas Figuras 70 a 73, empregaram-se os resultados referentes a $\log K_1^T(\text{OH})$ fornecidos por Baes e Mesmer [186] e Allard e colab. [187], exceto para Ca(II) , Fe(II) , Co(II) e Zn(II) [162], Mg(II) e Cu(II) [188] e Am(III) [182]. Para Ga(III) e Th(IV) adotou-se a média dos valores fornecidos nas Refs. 186 e 188. Todos esses resultados referem-se a 25°C . A conversão das constantes estequiométricas nas correspondentes termodinâmicas para os complexos de íons de metais alcalinos, alcalino-terrosos, lantanídeos trivalentes, actinídeos trivalentes e os cátions $\text{NpO}_2^+(I)$, $\text{NpO}_2^{2+}(II)$, $\text{UO}_2^{2+}(II)$, $\text{PuO}_2^{2+}(II)$, Y(III) , Sc(III) e Th(IV) com os ligantes considerados foi efetuada empregando-se os fatores fornecidos por Martell e colab. [183]. Para os complexos de outros cátions, com constantes disponíveis a diversas forças iônicas, empregou-se o procedimento recomendado por Linder e Murray [157] para cálculo das respectivas constantes termodinâmicas. Uma forma estendida da equação de Debye Hückel [157] foi usada para o cálculo das constantes termodinâmicas associadas a sistemas para os quais dispõe-se de constantes estequiométricas a uma só força iônica; o critério utilizado foi o proposto pelos autores [157]. As conversões prévias, no que concerne a meio iônico e temperatura foram efetuadas com o auxílio das equações (35) e (36), respectivamente.

Verifica-se que os complexos do Cu(II) com os benzalpiruvatos (Figura 67) apresentam estabilidade superior à prevista pela basicidade dos ligantes, mesmo levando em conta a possibilidade de quelação através do carboxilato e do átomo de oxigênio adjacente, via carbonila e/ou hidroxila

alcoólica (gem-diol). Assim, para o piruvato, cujo pK_a é 2,29, tem-se $\log \beta_1 = 1,04$ ($I = 0,500M$, $NaNO_3$, $25^\circ C$); essa última constante engloba as contribuições referentes aos complexos nos quais o ligante coordena-se através das formas ceto e gem-diol. Para 4-Me-BP, 4-IP-BP, 4-MeO-BP e 4-AA-BP, cujos pK_a variam no intervalo 1,397 - 1,434, os valores de $\log \beta_1$ situam-se entre 1,077 e 1,373, nas mesmas condições experimentais. Chega-se à mesma conclusão comparando-se os valores relativos a piruvato e 4-MeO-BP, determinados em $I = 2,00M$, ajustada com $NaClO_4$ (Figura 68). O exame da figura 67 revela ainda que o ponto correspondente ao complexo $Cu(\text{piruvato})^+$ situa-se substancialmente abaixo em conexão com a relação linear proporcionada pelos valores associados aos complexos do BP, 4-Cl-BP e 2Cl-BP. Essa estabilização extra que se observa para os complexos que envolvem benzalpiruvato é tentativamente racionalizada em termos de polarização de cargas intraligante, induzida por íons metálicos. Esse conceito foi empregado por Choppin [189] para explicar as estabilidades de complexos $Ln(III)$ -metóxi-benzoatos, que revelam-se superiores às esperadas relativamente a complexos desses mesmos íons metálicos com outros monocarboxilatos alifáticos e aromáticos.

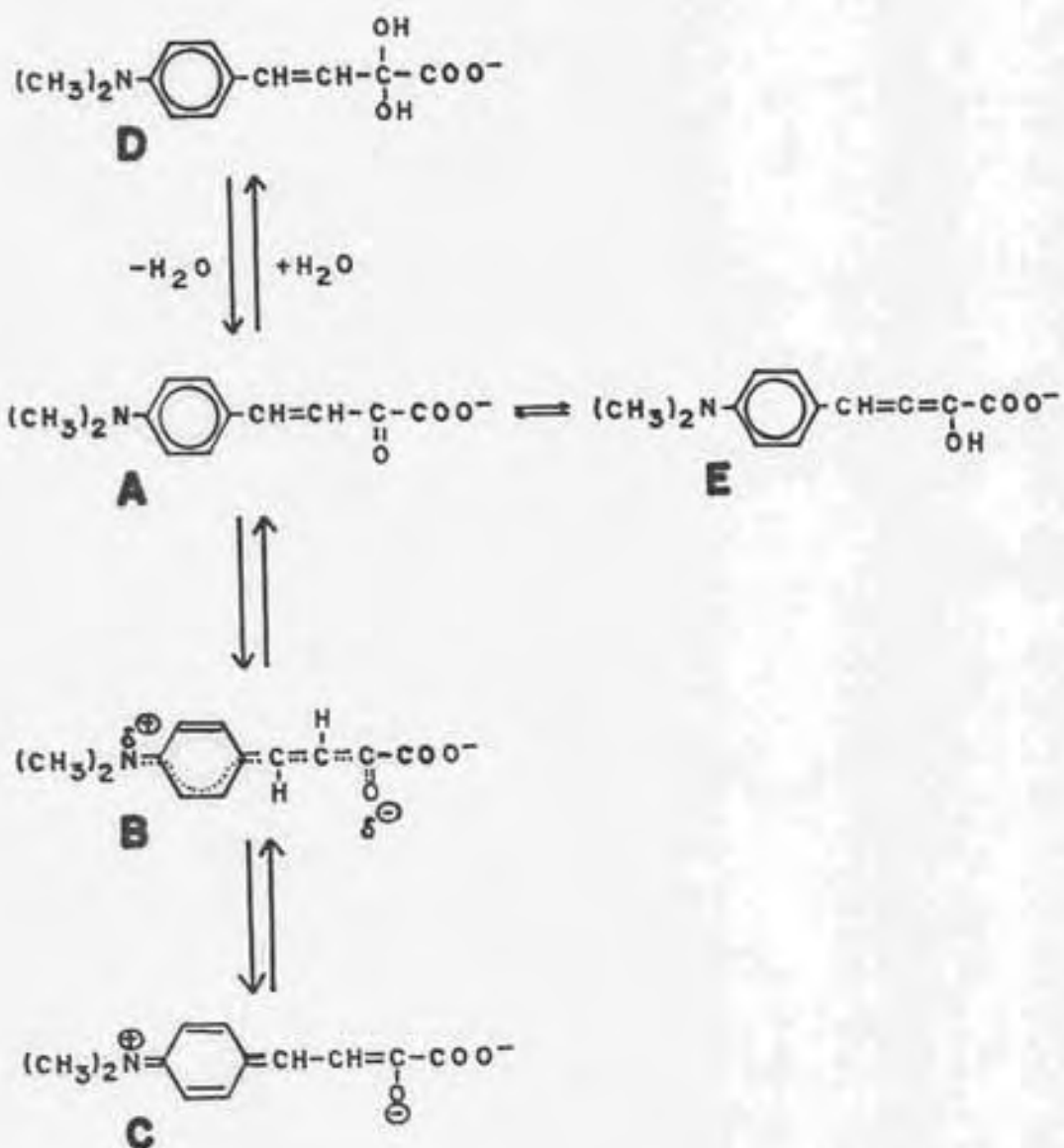
A variação de pK_a de ácidos carboxílicos em função da natureza dos substituintes evidencia que a carga no carboxilato pode ser alterada por efeitos indutivo e de ressonância. Esses efeitos podem opor-se ou reforçar-se mutuamente; espera-se, entretanto, que eles manifestem-se de maneira mais acentuada - relativamente aos proporcionados pelo H^+ - na presença de cátions M^{n+} ($n > 1$) e que a extensão desses efeitos seja mais pronunciada quanto maior a carga do cátion. Ligantes cujas estruturas apresentam sistemas π conjugados devem proporcionar transferência de carga intraligante de forma sensivelmente mais intensa do que compostos saturados, uma vez que os efeitos de ressonância são acentuadamente mais marcantes que os indutivos. As

sim, para os complexos do 4-metóxiibenzoato, propõe-se as seguintes estruturas canônicas [189]:



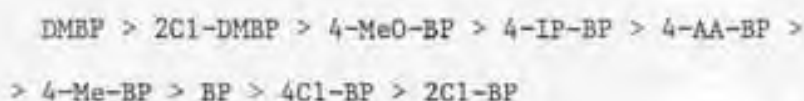
Examinando correlações $\log \beta_1$ vs. pK_a para ligantes portadores de elétrons π e que apresentam valores de constantes de formação consistentemente superiores aos esperados, Choppin [189] observou que o próprio benzoato também manifesta, em certa extensão, polarização de cargas em seus complexos, como seria de se esperar.

Os benzalpiruvatos enquadram-se na categoria de ligantes acima mencionados, apresentando capacidade de promover sensível deslocalização de elétrons através do sistema π dos ligantes para o sítio de coordenação. O Esquema I, que aborda o DMBP, mostra as possíveis formas canônicas através das quais esse composto pode coordenar-se a íons metálicos e é representativo para os demais benzalpiruvatos. Embora não exista evidência experimental sobre a ocorrência de equilíbrio entre as formas A e D (ceto $\rightleftharpoons$ enol hidratado) não é possível excluí-lo, uma vez que o mesmo foi constatado, conforme anteriormente discutido, para dois outros α -cetoácidos, i.e., piruvato [94, 95] e α -cetobutirato [167]. A forma enólica E que poderia, em princípio, ser admitida, é, entretanto, bastante instável em solução aquosa, em função

ESQUEMA I

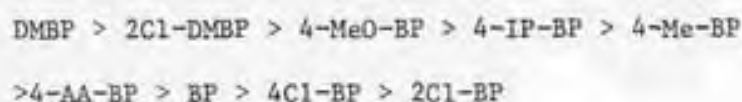
de sua estrutura de cumuleno. A forma C, que representa a polarização total de cargas, conduziria a espécie 1:1 com elevada estabilidade, o que, definitivamente, não é o caso. Assim, foi recentemente estimada a constante de formação do Cu(II) com o enolato do piruvato, $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{COO}^-$; o valor de $\beta_1 \approx 10^9$ [190] é muito superior aos determinados para os complexos dos benzalpiruvatos.

O conjunto de dados e evidências disponíveis sugerem que os benzalpiruvatos considerados no presente trabalho coordenam-se ao Cu(II) preponderantemente através da forma B; as informações disponíveis até o momento não permitem excluir a possibilidade de participação de complexos em que a forma D esteja envolvida. A ordem de estabilidade dos complexos de Cu(II) é a seguinte (Tabela XLI):



Essa ordem de estabilidade coincide com a dos valores σ^+ , que refletem essencialmente a capacidade dos substituintes do anel aromático de promover o deslocamento de carga, via ressonância [191,192], exceto pela inversão $4\text{-AA} > 4\text{-IP}$. É importante salientar que o efeito de polarização de cargas intraligante é também observado para os derivados clorados, uma vez que o Cl- apresenta efeitos indutivo e mesomérico opostos ($-I$, $+M$) [119,191], localizando-se nas posições orto e para do anel aromático. A propagação do efeito de ressonância requer coplanaridade entre a carbonila cetônica, dupla ligação olefínica, grupo fenila e cloro; essa coplanaridade é aparentemente retida, mesmo com o cloro em posição orto, a julgar pelo comportamento do 2Cl-BP e, principalmente, do 2Cl-DMBP. Os complexos metálicos deste último ligante apresentam estreita semelhança com os correspondentes do DMBP, tanto nas propriedades termodinâmicas como nas espectroscópicas [18,93,96,99-101].

Os valores de pKa obedecem a ordem,



que coincide com a das constantes originais σ , de Hammett [191,192], associados aos substituintes do grupo fenila.

A sequência α -hidroximonocarboxilatos > benzalpiruvatos > piruvato > monocarboxilatos simples, constatada para complexos de Cu(II) (Figuras 67 e 68) cumpre-se também para lantanídeos trivalentes; os benzalpiruvatos considerados são o DMBP e 2Cl-DMBP; o comportamento dos complexos de Sm(III) é representativo desse grupo de íons metálicos (Figura 74). Para os complexos de Th(IV), entretanto, observa-se uma inversão: os correspondentes ao DMBP e 2Cl-DMBP revelam-se significativamente mais estáveis quando comparados aos demais grupos de ligantes (Figura 75). Este é, muito provavelmente, o caso em que a polarização de cargas intraligante induzida por um íon metálico (tetraivalente) pode ser constatada com maior nitidez para os benzalpiruvatos; a transferência de cargas atinge uma extensão tal que a basicidade da carbonila cetônica chega a superar substancialmente aquela associada à hidroxila alcoólica dos α -hidróxiácidos. Essa observação é compatível com a posição ocupada pelo complexo Th(IV)-DMBP na correlação expressa pela figura 73.

O efeito de polarização de cargas intraligante induzida por íons metálicos pode ser nitidamente constatado comparando-se a estabilidade de complexos do 3-(2-furil)-2-mercaptopropenoato (FMPE) com os do seu correspondente saturado, *i.e.*, 3-(2-furil)-2-mercaptopropanoato (FMPA). Os resultados estão reunidos na Tabela XLII [194].

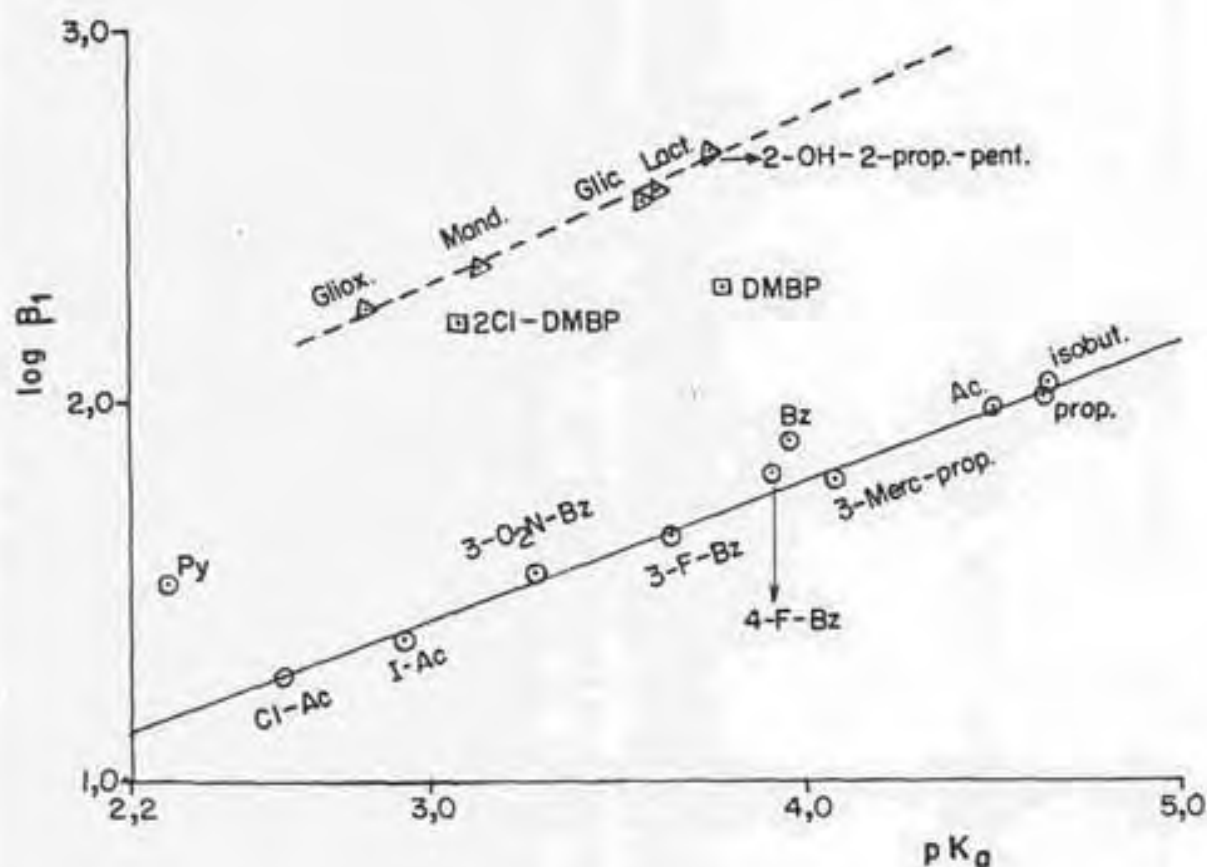


FIGURA 74 - Complexos de Sm(III). Relações $\log \beta_1$ vs. pK_a , para os ligantes indicados. $I = 0,500M$ ($NaClO_4$), $25^\circ C$. Abreviaturas: Py: piruvato; Cl-Ac: cloroacetato; I-Ac: iodoacetato; $3-O_2N-Bz$: 3-nitrobenzoato; $3-F-Bz$: 3-fluorbenzoato; $4-F-Bz$: 4-fluorbenzoato; Bz: benzoato; 3-Merc-prop.: 3-mercaptopropionato; Ac: acetato; prop.: propionato; isobut.: isobutirato.

α -hidróximono-carboxilatos: Gliox.: glioxilato; Mand.: mandelato; Glic.: glicolato; Lact.: lactato; 2-OH-2-prop.-pent.: 2-hidróxi-2-propil-pentanoato. Valores de pK_a e β_1 extraídos das Refs. 105 e 166, exceto para Py [95], Bz [155], $3-O_2N-Bz$, $3-F-Bz$ e $4-F-Bz$ [193], 2Cl-DMBP e DMBP [96]. Conversões para $I = 0,500M$ (ClO_4^-) e $25^\circ C$, quando necessárias, conforme indicado no texto.

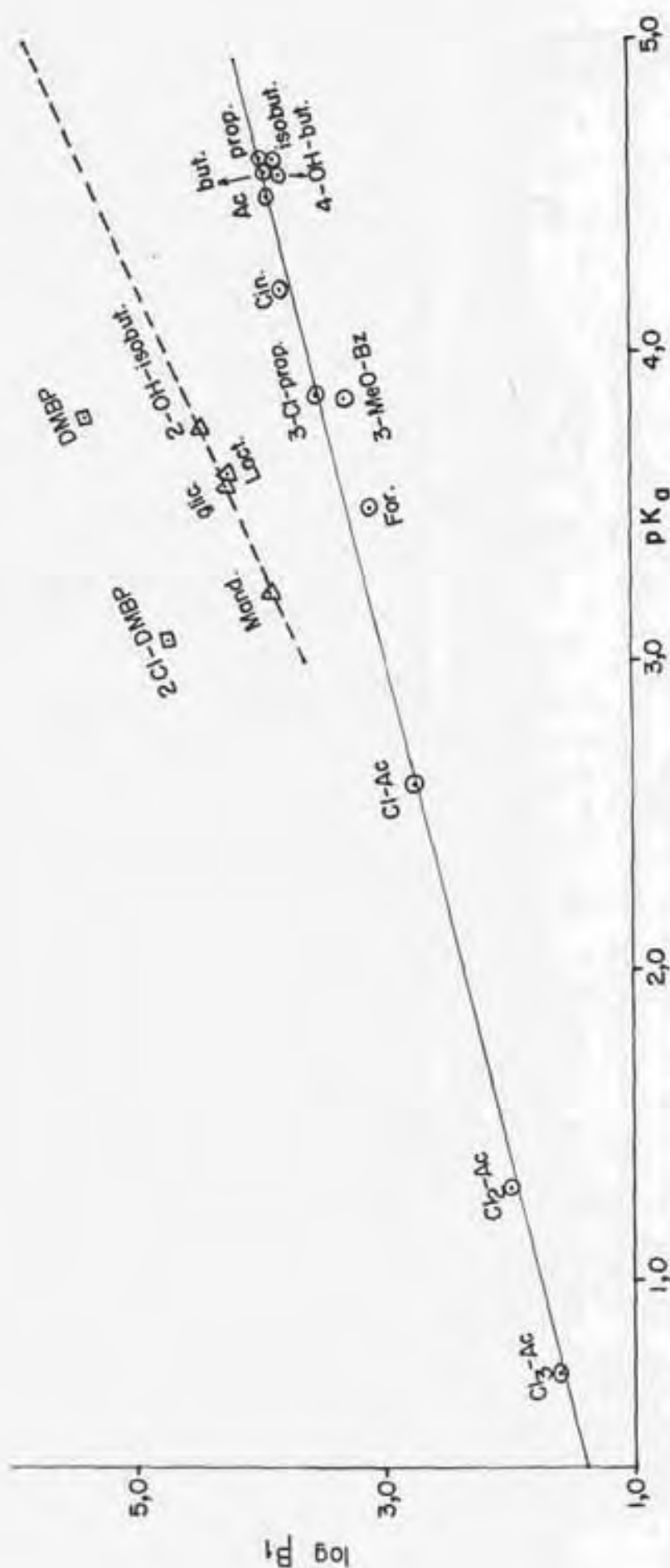
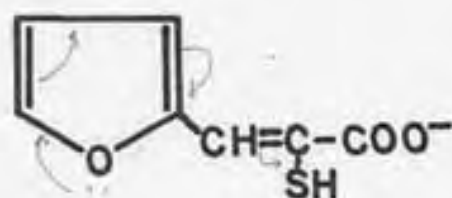
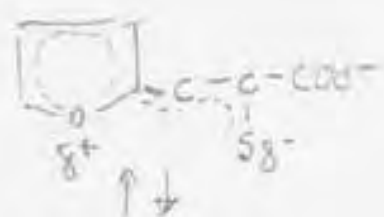


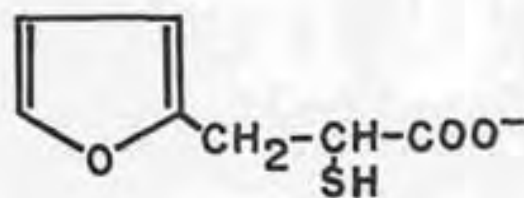
FIGURA 75 - Complexos de Th(IV). Relações $\log \beta_1$ vs. pK_a , para os ligantes indicados. $I = 0,500M$ ($NaClO_4$), $25^\circ C$.

Abreviaturas: Cl_3-Ac : tricloroacetato; Cl_2-Ac : dicloroacetato; $Cl-Ac$: cloroacetato; $For.$: formiato; $3-MeO-Bz$: 3-metóxi-benzoato; $3-Cl-prop.$: 3-cloropropionato; $Cin.$: trans-cinamato; Ac : acetato; $but.$: butirato; $4-OH-but.$: 4-hidróxibutirato; $prop.$: propionato; $isobut.$: isobutirato.

α -hidróximono-carboxilatos: Mand.: mandelato; Glic.: glicolato; Lact.: lactato; 2-OH-isobut.: 2-hidróxi-isobutirato. Valores de pK_a e β_1 extraídos das Refs. 105 e 166, exceto Cl_3-Ac , Cl_2-Ac e $Cin.$ [164], $2Cl-DMBP$ e $DMBP$ [98]. Conversões para $I = 0,500M$ (ClO_4^-) e $25^\circ C$, quando necessárias, conforme indicado no texto.



(FMPE)



(FMPA)

TABELA XLII - Constantes de Equilíbrio Referentes a Complexos de α -Mercaptocarboxilatos [194].

I = 0,1M (KNO₃)

Meio: Etanol-água 10% (v/v)

Ion	FMPA (25°C)		FMPE (30°C)	
	log β_1 (ou pK ₁)	log K ₂ (ou pK ₂)	log β_1 (ou pK ₁)	log K ₂ (ou pK ₂)
H ⁺	3,446	9,890	3,393	8,097
Ni ²⁺	6,02	7,36	7,50	8,89
Co ²⁺	5,48	5,53	8,12	6,53
Mn ²⁺	3,68	2,90	5,07	3,83

IV.2. SISTEMAS TERNÁRIOS

Diversas revisões têm sido apresentadas versando sobre métodos empregados na determinação de constantes de estabilidade de complexos ternários, fatores que influenciam a sua formação, procedimentos adotados para a

caracterização dos mesmos em solução e relações, também em solução, entre as estabilidade termodinâmica, estrutura e reatividade desses complexos [108,110,111,116,146,195,196]. Os principais fatores determinantes da formação de complexos ternários classificam-se em duas grandes categorias. Na primeira, os ligantes estão simplesmente coordenados ao íon metálico, possibilitando apenas efeitos indiretos. Esses efeitos são os de neutralização de cargas, estéricos (natureza do anel quelato e dos grupos localizados próximo ao sítio de coordenação) e ocorrência de ligações π (retro-doação), tal como se observa entre íons metálicos $3d$ e bases heterocíclicas nitrogenadas; esse último efeito é geralmente responsável tanto por elevação na estabilidade como pela constatação de propriedades discriminantes nos complexos formados.

Pertencem à segunda categoria os efeitos que propiciam interação direta ligante-ligante, tais como a formação de ligações covalentes no interior da esfera de coordenação (e.g., formação de base de Schiff entre salicilaldeído e glicinato), interação entre cadeias laterais de carga ou polaridade oposta dos ligantes coordenados, formação de pontes de hidrogênio, interações hidrofóbicas e formação de complexos de transferência de carga entre anéis aromáticos dos ligantes no âmbito dos complexos. Os efeitos enquadrados nesta categoria conduzem freqüentemente a estruturas distintas, além de proporcionar estabilização extra das espécies ternárias; as implicações biológicas desses efeitos têm sido enfatizadas [110,111,114,116].

Os resultados referentes aos sistemas ternários abordados no presente trabalho encontram-se resumidos na Tabela XLIII. Os complexos do núcleo coordenante $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ com o piruvato e os benzalpiruvatos são mais estáveis que os formados entre esses mesmos íons metálicos e íon $\text{Cu}(\text{II})$ hidratado, i.e., $\Delta \log K > 0$ (Tabela XLIII).

Todos os substituintes do anel benzênico conduzem a uma elevação de $\Delta \log K$, relativamente ao benzalpiruvato. Os resultados obtidos neste

TABELA XLIII - Complexos de Cu^{2+} e $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ com α -cetomonocarboxilatos, em Meio Aquoso. Sinópsse dos Resultados.

$I = 0,500M (\text{NaNO}_3)$

$t = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$

ligante	pKa	$\log K_{11}$	$\log \beta_1^{(a)}$	$\Delta \log K^{(b)}$
Piruvato	2,29	1,05	1,04	0,01
BP	1,394	1,18	1,010	0,17
2Cl-BP	1,336	1,43	0,975	0,45
2Cl-BP^(c)	1,336	1,43	0,975	0,45
4Cl-BP	1,374	1,28	0,992	0,29
4-Me-BP	1,410	1,36	1,077	0,28
4-IP-BP	1,415	1,50	1,143	0,36
4-MeO-BP	1,434	1,47	1,179	0,29
4-AA-BP	1,397	1,48	1,085	0,39
DMBP ^(d)	3,79	2,51	2,090	0,42
2Cl-DMBP ^(d)	3,08	2,06	1,810	0,25

(a) - Associado ao equilíbrio $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{CuL}^+$ (Tabela XLI)

(b) - $\Delta \log K = \log K_{11} - \log \beta_1$

~~(c) - Repetição~~

(d) - Ref. 101 (Tabelas XXVIII e XXIX)

trabalho, no que concerne à constatação de $\Delta \log K > 0$, concordam com os publicados por diversos autores que investigaram sistemas semelhantes [108-115, 153b, 154]. A considerável estabilização que se observa quando a dipy está envolvida na complexação vincula-se notadamente à possibilidade desse ligante comportar-se como π receptor, por deslocalização de elétrons $d\pi$ do metal para orbitais π insaturados do sistema aromático (retrodoação). O efeito dessa deslocalização eletrônica seria o de aumentar a carga efetiva do núcleo coordenante e, assim, acentuar a sua atividade como ácido de Lewis. Investigações sistemáticas efetuadas por vários pesquisadores revelaram a discriminada tendência da espécie $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ coordenar-se preferencialmente a ligantes contendo oxigênio como átomo doador, tal como ocorre com fenolatos, fosfatos e carboxilatos [108-110].

Uma tentativa de explicação para essa maior afinidade por ligantes que portam oxigênio como átomo doador é oferecida por Griesser e Sigel [107] com base na teoria de Pearson [197]: ácidos "duros" preferem associação com bases "duras" e ácidos "moles" associam-se preferencialmente a bases "moles". Segundo Pearson [197], o $\text{Cu}(\text{II})$ não é ácido tipicamente "duro" ou "mole"; situa-se na fronteira. O mesmo aplica-se ao grupo pirídila. Sabe-se que ao longo da série de transição 3d, por exemplo, de $\text{Mn}(\text{II})$ a $\text{Zn}(\text{II})$, os íons vão se tornando progressivamente mais "moles" como consequência do aumento do número de elétrons d [197]. Como se verifica retrodoação na combinação $\text{Cu}(\text{II})$ -dipy, o conteúdo de elétrons d do $\text{Cu}(\text{II})$ decresce por união com a dipy, criando-se assim uma espécie mais "dura", o que favorecerá a sua combinação com ligantes contendo oxigênio como átomo doador, já que a "dureza" dos ligantes decresce de acordo com a sequência: $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_2^- > \text{CH}_3^-$ [197]. É conveniente salientar que valores positivos de $\Delta \log K$ foram constatados para sistemas cujo ligante contém exclusivamente nitrogênio como átomo doador; parece ser necessário, para essa ocorrência, entretanto, que o ligante em apre

ção tenha a capacidade de formar, em certa extensão, ligações π entre os orbitais $p\pi$ do nitrogênio e $d\pi$ do íon metálico; são exemplos típicos os sistemas $\text{Cu(II)-piridina-N}_3^-$ e Cu(II)-dipy-N_3^- , investigados por Neves e Peters [145, 146].

A substituição da dipy por outros ligantes, tais como etileno diamina ou glicinato, para os quais o efeito de retrodoação não ocorre, conduz à perda da estabilização extra: as espécies Cu(en)^{2+} e Cu(gly)^+ apresentam menor afinidade que o Cu(II) (aq.) por ligantes em geral ($\Delta \log K < 0$), sem sensível discriminação quanto ao átomo doador desses ligantes, seja oxigênio ou nitrogênio [108, 110]. De fato, nos sistemas Cu(II)-B-L , onde $\text{B} = \text{en}$ ou gly^- e $\text{L} = \text{DMBP}$ ou 2Cl-DMBP , investigados neste laboratório [99, 100], constata-se, invariavelmente, $\Delta \log K < 0$; os valores de $\Delta \log K$ para os sistemas que envolvem Cu(en)^{2+} e Cu(gly)^+ e os benzalpiruvatos citados (i.e., -0,57 a -0,96) [99, 100] são da ordem de grandeza esperada com base em considerações estatísticas referentes à coordenação de dois ligantes bidentados diferentes à esfera octaédrica distorcida do Cu(II) [108] ou à coordenação de um ligante bidentado (e.g., dipy) seguida da ligação de um complexante monodentado (e.g., monocarboxilato simples) ao íon metálico considerado [113].

Os estudos mais diretamente relacionados com os realizados no presente trabalho foram os desenvolvidos por Sigel e colab. [112-114], relativamente a sistemas $\text{phen-Cu(II)-}\phi-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$, com n variando de 0 a 5, onde phen representa a 1,10 fenantrolina e $\phi(\text{CH}_2)_n-\text{COO}^-$ os fenilalcanocarboxilatos, desde o benzoato ($n = 0$) até 6-fenilcaproato ($n = 5$). Esses sistemas foram investigados potenciometricamente, em meio aquoso, a 25°C e $i = 0,1\text{M}$, ajustada com nitrato de potássio ou de sódio. As estabilidades dos complexos formados foram comparadas com as dos correspondentes que envolvem formiato, acetato e propionato, em substituição aos fenilalcanocarboxilatos. Os resultados obtidos por esses autores acham-se resumidos na Tabela XLIV.

TABELA XLIV - Constantes de Dissociação de Ácidos Carboxílicos, R-COOH, Estabilidade de Complexos Binários Cu(R-COO)⁺(β₁) e Ternários, Cu(Phen)(R-COO)⁺(K₁₁), Constantes de Isomerização de Complexos Ternários, K_I, e Porcentagem da Forma Cíclica de Isômeros de Complexos Ternários, Cu(Phen)(R-COO)⁺_c, em Meio Aquoso [112-114].

I = 0,1M [K(Na)NO₃] t = 25°C

R-COO ⁻	pK _a ± 3σ	log β ₁ ± 3σ	log K ₁₁ ± 3σ	Δlog K ^(a)	ΔΔlog K ^(c)	K _I ^(d)	% Cu(Phen)(R-COO ⁻) _c ⁺
HCOO ⁻	3,59 ± 0,02	1,65 ± 0,09	1,61 ± 0,05	-0,04 ± 0,10 ^(b)	-	-	-
H ₃ C-COO ⁻	4,58 ± 0,02	1,85 ± 0,05	1,84 ± 0,01	-0,01 ± 0,05 ^(b)	-	-	-
φ-COO ⁻	4,03 ± 0,02	1,76 ± 0,01	1,84 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,26 ± 0,04	21 ± 3
φ-CH ₂ -COO ⁻	4,12 ± 0,02	1,75 ± 0,04	2,01 ± 0,02	0,26 ± 0,04	0,28 ± 0,04	0,91 ± 0,20	48 ± 5
φ-(CH ₂) ₂ -COO ⁻	4,45 ± 0,02	1,87 ± 0,02	2,14 ± 0,01	0,27 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,95 ± 0,10	49 ± 3
φ-(CH ₂) ₃ -COO ⁻	4,59 ± 0,01	1,82 ± 0,05	1,96 ± 0,04	0,14 ± 0,06	0,16 ± 0,06	0,45 ± 0,21	31 ± 10
φ-(CH ₂) ₄ -COO ⁻	4,65 ± 0,01	1,89 ± 0,01	2,05 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,51 ± 0,05	34 ± 2
φ-(CH ₂) ₅ -COO ⁻	4,68 ± 0,01	1,84 ± 0,04	1,91 ± 0,02	0,07 ± 0,04	0,09 ± 0,04	0,23 ± 0,13	19 ± 8

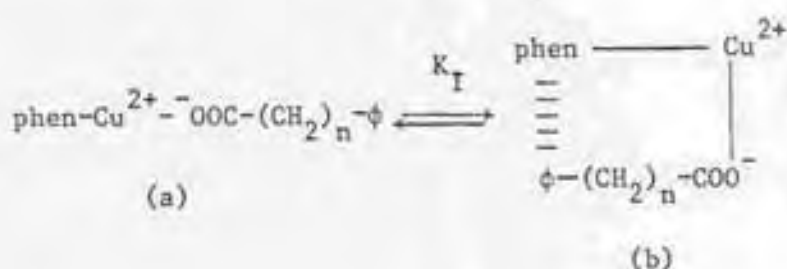
(a) - Δlog K = log K₁₁ - log β₁

(b) - A média desses valores, i.e., Δlog K = -0,02 corresponde a Δlog K' [Equações (42) e (43)].

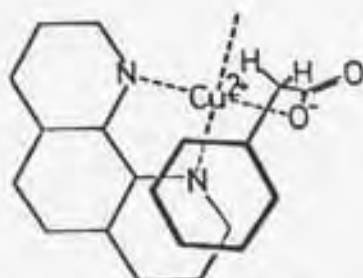
(c) - ΔΔlog K = Δlog K - Δlog K' [Equação (43)]

(d) - Calculados empregando a Equação (44)

Os autores constataram que as espécies ternárias envolvendo fenilalcanocarboxilatos apresentam estabilidades significativamente superiores às previstas pela basicidade dos ligantes. Essa constatação e o fato de que a variação da estabilidade depende do número de grupos metileno existentes entre o grupo fenila e o carboxilato levaram os autores a propor a ocorrência, nos sistemas em apreço, de um equilíbrio de isomerização do tipo,

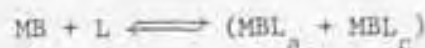


onde (a) e (b) representam as formas acíclica e cíclica, respectivamente, dos complexos ternários formados. A forma cíclica seria proporcionada por uma interação entre o anel aromático do carboxilato e a amina heterocíclica coordenada ao Cu(II) (*intramolecular aromatic-ring stacking*). A figura abaixo ilustra a possível conformação para o isômero cíclico do complexo Cu(phen)(fenil acetato)⁺ [113, 114].



Para o cálculo das constantes associadas aos equilíbrios de isomerização os autores realizaram o desenvolvimento matemático exposto a

seguir. A constante K_{11} , experimentalmente determinada, refere-se ao equilíbrio,



cuja constante $\bar{K}$ é expressa por:

$$K_{11} = \frac{[MBL_a] + [MBL_c]}{[MB][L]} \quad (38)$$

onde M, B e L representam, genericamente, um íon metálico e dois ligantes diferentes; os índices a e c referem-se às formas acíclica e cíclica do complexo ternário formado; as cargas dos íons e complexos são omitidas, para maior clareza na exposição.

Supondo-se que existissem condições nas quais somente o isômero acíclico pudesse formar-se, ter-se-ia:

$$K'_{11} = \frac{[MBL_a]}{[MB][L]} \quad (39)$$

A constante de equilíbrio referente à isomerização, K_I , é expressa por:

$$K_I = \frac{[MBL_c]}{[MBL_a]} \quad (40)$$

O valor de $\Delta \log K = \log K_{11} - \log B_1$, caracteriza, genericamente, a tendência de coordenação do ligante L ao núcleo MB, relativamente a M e corresponde ao logaritmo da constante associada ao equilíbrio:



Considerando-se as formas cíclica e acíclica do complexo MBL tem-se:

$$10^{\Delta \log K} = \frac{([MBL_a] + [MBL_c])[M]}{[MB][ML]} \quad (41)$$

Em condições de exclusiva formação do complexo acíclico, ter-se-ia:

$$10^{\Delta \log K'} = \frac{[MBL_a][M]}{[MB][ML]} \quad (42)$$

A combinação das equações (40) - (42) resulta em:

$$K_I = \frac{10^{\Delta \log K}}{10^{\Delta \log K'}} - 1 \quad (43)$$

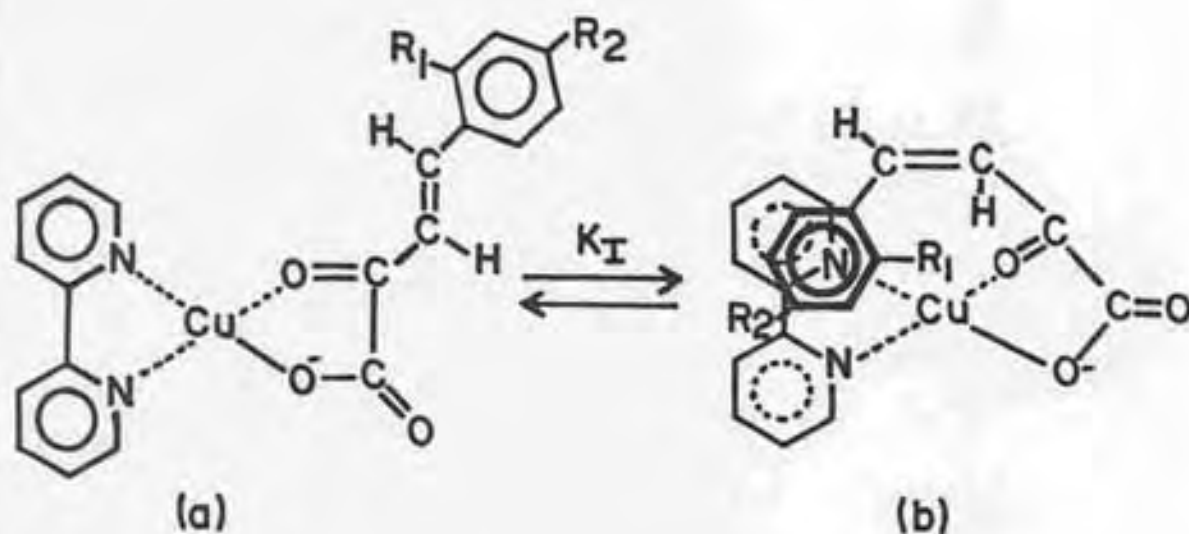
ou

$$K_I = 10^{\Delta \Delta \log K} - 1 \quad (44)$$

Os autores em questão argumentam que para o complexo $Cu(phen)(HCOO)^+$ a interação intramolecular ligante-ligante não é possível e que para $Cu(phen)(H_3C-COO)^+$ a interação hidrofóbica intramolecular [115] entre a amina heterocíclica e o grupo metila, se existente, deve ser insignificante. Assim sendo, as estabilidades dos citados complexos são governadas exclusivamente pela basicidade dos carboxilatos e, portanto, o valor médio dos $\Delta \log K$ determinados para esses complexos, i.e., $\Delta \log K = -0,02$, é típico para as formas acíclicas dos complexos ternários que envolvem fenilalcano carboxilatos e representa o valor $\Delta \log K'$ na equação (43). A partir dessa suposição e dos valores $\Delta \log K$ referentes aos complexos $Cu(phen)(\text{fenilalcancarboxila-}$

tos)⁺, as constantes K_I são calculadas com o auxílio da equação (44), permitindo conhecer as proporções dos isômeros cíclico e acíclico em solução (Tabela XLIV).

Tendo em conta que para os complexos presentemente investigados os valores de $\Delta \log K$ referentes aos sistemas que envolvem benzalpiruvatos diferenciam-se substancialmente do valor relativo àquele encerra piruvato, é possível postular também para os mesmos a incidência, em determinada extensão, de recobrimento intramolecular entre a dipy e os α -cetoácidos aromáticos, originando isômeros cíclicos:



A configuração trans foi comprovada em estado sólido para o 2Cl-DMBP [3] e tanto em estado sólido como em solução para o benzalpiruvato [5] e DMBP [3,50]. Empregando-se como valor típico para a forma acíclica nestes sistemas o valor $\Delta \log K$ correspondente ao Cu(II)-dipy-piruvato e adotando-se a sistemática de cálculo desenvolvida por Sigel e colab. [110-114], chega-se aos valores contidos na Tabela XLV.

TABELA XLV - Constantes de Isomerização, K_I , e Porcentagem da Forma Cíclica dos Isômeros de Complexos Ternários, Cu(dipy)(benzalpiruvatos) $_c^+$, em Meio Aquoso.

$$I = 0,500M (NaNO_3)$$

$$t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$$

ligante	$\Delta \log K^{(a)}$	$\Delta \Delta \log K^{(c)}$	$K_I^{(d)}$	% Cu(dipy)(benzalpiruvatos) $_c^+$
Piruvato	0,01 ^(b)	-	-	-
BP	0,17	0,16	0,45	31
2Cl-BP	0,45	0,44	1,75	64
4Cl-BP	0,29	0,28	0,91	48
4-Me-BP	0,28	0,27	0,86	46
4-IP-BP	0,36	0,35	1,24	55
4-MeO-BP	0,29	0,28	0,91	48
4-AA-BP	0,39	0,38	1,40	58
DMBP	0,42	0,41	1,57	61
2Cl-DMBP	0,25	0,24	0,74	43

(a) - Dados da Tabela XLIII

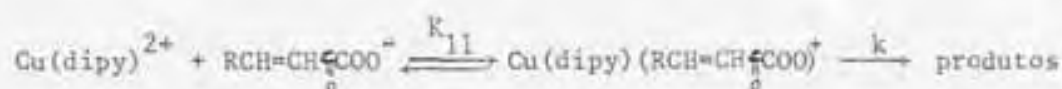
(b) - Corresponde a $\Delta \log K'$ [Equações (42) e (43)]

(c) - $\Delta \Delta \log K = \Delta \log K - \Delta \log K'$ [Equação (44)]

(d) - Calculados empregando a Equação (44)

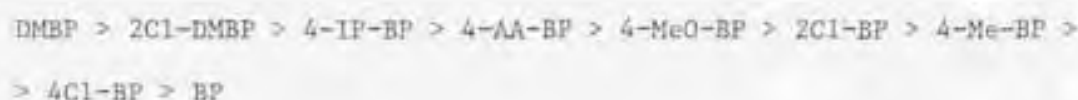
Admitindo-se que o núcleo coordenante $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ é mais "duro" que o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq.})$, deve-se levar em conta que o primeiro tem maior capacidade que o segundo quanto à promoção de transferência de carga intraligante nos benzalpiruvatos; assim sendo, os valores de $\Delta \log K$ para os complexos desses sistemas englobam também esse efeito refletindo-se, como consequência, nos valores de K_1 . As porcentagens das formas cíclicas em solução (Tabela LXV, 3ª coluna) devem ser, portanto, consideradas como limites superiores. Considerações similares são tecidas por Sigel e colab. [112,113] em relação ao sistema $\text{Cu}(\text{II})$ -phen-benzoato.

Em III.7 e III.8 salientou-se que a espécie $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ catalisa a decomposição dos benzalpiruvatos. O processo ocorre, muito provavelmente, através da prévia formação de complexos ternários:

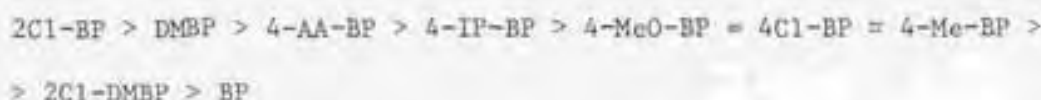


Esse comportamento encontra paralelo na literatura; sabe-se que o complexo $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ é muito mais eficiente que o $\text{Cu}^{2+}(\text{aq.})$ como catalisador na descarboxilação de β -cetoácidos [108,110,153b] e de bases de Schiff derivadas do piridoxal e aminoácidos [108,110], na hidrólise de ésteres [108] e no desproporcionamento de peróxidos [108,110]. É interessante notar que em meios não aquosos constatou-se que a mesma espécie complexa catalisa reações de condensação aldólica, e.g., a formação de chalcona, a partir de benzaldeído e acetofenona [198].

A sequência de estabilidade encontrada para os complexos ternários (K_{11}) é:

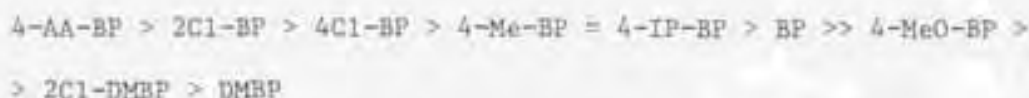


A ordem, em termos de $\Delta \log K$, é:



Nenhuma dessas duas seqüências relaciona-se, de maneira simples, com as dos correspondentes valores de pK_a e β_1 ou com aquelas referentes a parâmetros associados aos substituints do anel benzênico; foram consi-derados os parâmetros σ^0 de Yukawa e Tsuno [191,192], que exprimem fundamen-talmente o efeito indutivo dos substituintes; σ^+ e σ_R [191,192], que refle-tem notadamente efeitos de ressonância; os parâmetros estéricos de Taft [192] e os de hidrofobicidade de Hansch [192]. A análise dos resultados sugere a existência de um delicado compromisso entre os diversos efeitos, além da even-tual participação de outros fatores que não foram presentemente considerados.

Não é também possível o estabelecimento de correlação com as velocidades de decomposição dos benzalpiruvatos. As experiências realizadas ao longo do presente trabalho não visaram especificamente a obtenção de da-dos cinéticos. Entretanto, a análise das porções lineares das curvas absor-bância vs. tempo, contidas nas figuras apresentadas em III.7 e III.8, sele-cionando-se, para os diversos sistemas, dados referentes a valores muito prô-ximos de C_{Cu}/C_L (na maior parte dos casos, para o mesmo C_{Cu}) e de $\text{p}[\text{H}]$, per-mitiram estabelecer, em caráter preliminar, a seguinte ordem de velocidade de decomposição dos substratos:



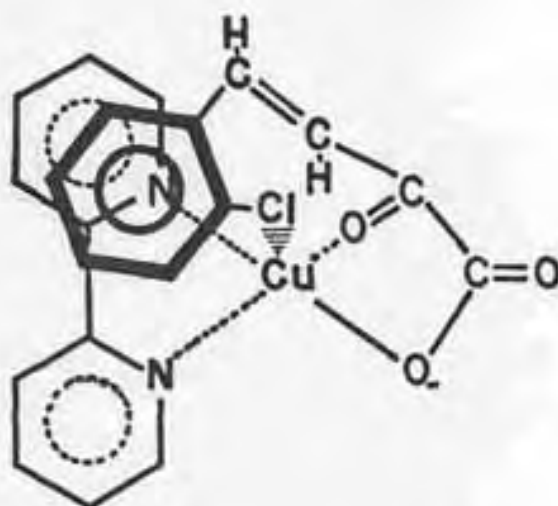
A maior dificuldade na interpretação dos resultados presente-mente obtidos, relativamente aos sistemas análogos que envolvem fenilalcano-

carboxilatos [112-114], pode ser atribuída, fundamentalmente, à natureza bem mais complexa dos benzalpiruvatos, notadamente no que diz respeito aos seguintes aspectos: a) denticidade dos ligantes, b) presença de cadeia lateral insaturada, propiciando conjugação anel aromático-dupla ligação olefínica-carbonila cetônica, que estende-se por praticamente todo o ligante, com possibilidade de sensível deslocalização de elétrons através do sistema π dos complexantes para o sítio de coordenação, refletindo-se em estabilização extra dos complexos binários e ternários, c) presença de substituintes no anel aromático, elevando ou reduzindo a densidade eletrônica do grupo fenila, o que afeta o grau de recobrimento intramolecular entre os benzalpiruvatos e o ligante heterocíclico. É oportuno salientar que, segundo Sigel e colab. [113], o grupo fenila (dos fenilalcanocarboxilatos) atua como doador de elétrons nas interações do mesmo com a 2,2'-dipiridila ou 1,10-fenantrolina.

Digno de nota parece ser o comportamento do complexo que envolve 2Cl-BP, principalmente em conexão com os análogos que encerram DMBP e 2Cl-DMBP. Para o sistema do DMBP o valor de $\Delta \log K$ é relativamente elevado (0,42). A inclusão de Cl^- , originando o 2Cl-DMBP, provoca uma sensível redução em $\Delta \log K$ para o sistema correspondente (0,25). O efeito catalítico do $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ na decomposição de ambos os ligantes é bastante modesto. A remoção do grupo dimetilamino do último ligante, originando o 2Cl-BP, conduz ao maior valor observado para $\Delta \log K$ (0,45); a espécie $\text{Cu}(\text{dipy})^{2+}$ exerce pronunciado efeito na decomposição desse ligante, cuja velocidade não é superada para o sistema que envolve 4-AA-BP.

Os fatos acima apontados evidenciam que, entre os complexos estudados, aquele envolvendo 2Cl-BP é o que apresenta conformação mais favorável do ponto de vista de interação intramolecular ligante-ligante. Uma possível explicação para essa ocorrência leva em conta a viabilidade de inte

ração Cu...Cl, conforme indicada na figura abaixo.



Essa fraca interação entre um íon metálico e o cloro, ligado a uma cadeia alifática ou a um grupo aromático, tem sido recentemente registrada com certa frequência, recebendo usualmente a denominação de ligação secundária (*secondary bonding*) [199]. Esse tipo de interação foi detectado, entre vários outros complexos, para binários e ternários que envolvem Cu(II) e Orto-clorofenolatos [199] e, inclusive, em sistemas conjugados acíclicos, tanto em estado sólido como em solução [200]. No caso presentemente considerado, a interação Cu....Cl conduziria a uma elevação da estabilidade do complexo através de dois efeitos que reforçam-se mutuamente: a conformação mostrada propicia, em certo grau, um aumento na denticidade do benzalpiruvato, proporcionando maior aproximação e, portanto, maior interação intramolecular dipy-2Cl-BP. A introdução do grupo dimetilamino, gerando o 2Cl-DMBP, certamente introduz impedimento estérico, prejudicando tanto o recobrimento intramolecu lar como a ação catalítica da espécie Cu(dipy)²⁺.

A estrutura sugerida, se confirmada por estudos posteriores, viria de encontro à expectativa formulada por Burk e colab. [20] (*the coordination chemistry of halocarbons will prove to be extensive, especially when part of a chelating ligand*) e em apoio a uma das afirmações de Sigel [11]: *The most important point of the described intramolecular ligand-ligand interactions in ternary complexes is probably not so much that the formation of certain mixed ligand complexes is favored by these interactions, - but rather that such interactions are responsible for the creation of distinct structures; with regard to specificity and selectivity observed in nature this seems to be the most fascinating point.*

IV.3. ALGUMAS PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Espera-se que as atividades planejadas e adiante descritas, devam ser realizadas, em sua maior parte, por um grupo de pesquisas do Departamento de Química Analítica deste Instituto, que dedica-se primordialmente a estudos de equilíbrios em solução, sendo constituído por docentes e alunos de pós-graduação e de iniciação científica.

Conforme relatado em I.2 (Tabela IV), numerosos sistemas binários envolvendo DMBP ou 2Cl-DMBP e diversos íons metálicos foram anteriormente investigados neste laboratório. Em relação aos demais benzalpiruvatos abordados no atual trabalho, conhecem-se apenas as constantes de estabilidade dos complexos de Cu(II), presentemente investigados. Pretende-se dar prosseguimento a esses estudos, alcançando-se, assim, um considerável acervo de resultados. A importância dessas investigações liga-se principalmente ao fato de que com a expansão da base de dados torna-se possível o estabelecimento de diversas correlações; espera-se, com as mesmas, dirimir algumas dúvidas

que persistem em relação aos sistemas binários já investigados. Como consequência, contribuir-se-á para a complementação de considerável parte da química de coordenação dos benzalpiruvatos.

A busca de procedimentos experimentais e de cálculo visando-se o refinamento das constantes de estabilidade relativas aos sistemas ternários que são objeto do presente trabalho deverá ocupar lugar de destaque; além disso, espera-se que a inclusão, no rol dos ligantes, de derivados cujos substituintes localizem-se em posição meta do anel aromático e o emprego de nitro- e cianoderivados forneçam subsídios adicionais visando-se consolidar a hipótese de transferência de carga intraligante que acompanha a formação das espécies binárias e ternárias.

Para os resultados obtidos no presente trabalho constatou-se, no caso dos sistemas binários, que o seu comportamento não poderia ser explicado levando-se em conta apenas a forma canônica usual para os benzalpiruvatos; passou-se então à consideração das diversas estruturas ressonantes possíveis, inclusive a oriunda de hidratação na carbonila cetônica, originando gem-diol. O conjunto de dados disponíveis conduziu à proposição da forma predominante de coordenação dos ligantes ao Cu(II), sem a exclusão, porém, de outra alternativa. Por outro lado, o comportamento dos sistemas ternários não pôde ser completamente racionalizado com base no conceito de interações intramoleculares ligante-ligante, acoplado a efeitos indutivo, estérico, de ressonância e de hidrofobicidade dos substituintes do anel aromático.

As perspectivas de obterem-se esclarecimentos adicionais, via dados calorimétricos e/ou de ressonância magnética nuclear, a exemplo de estudos desenvolvidos para complexos binários do piruvato [94,95], não são muito promissoras, fundamentalmente devido à instabilidade do DMBP e 2Cl-DMBP, exceto em faixa de $p[H]$ relativamente estreita [93] e, em geral, à baixa solubilidade dos ligantes e dos complexos (binários e ternários) em solução.

A tentativa de comparação dos resultados presentemente obtidos com os relativos a sistemas aparentemente menos complicados, e.g., os que envolveriam Cu(II) e cinamatos, nos quais verifica-se conjugação apenas de anel benzênico-dupla ligação olefínica-carboxila, não se tornou possível uma vez que não existem dados disponíveis na literatura sobre estabilidade termodinâmica em solução para esses sistemas; a presente afirmação estende-se até a monocarboxilatos alifáticos insaturados simples, tais como acrilato e crotonato. Para o trans-cinamato a literatura registra apenas publicações encerrando sistemas binários do Th(IV) [164] e Tl(I) [202], em solução aquosa. Muito recentemente foram isolados, em estado sólido, os complexos de Cu(II) com o cinamato, *o*-hidróxi-, *o*-nitro- e *m*-nitrocinamato [203].

Planeja-se a investigação dos sistemas Cu(II)-L⁻, onde L⁻=monocarboxilatos insaturados, visando-se principalmente a determinação de constantes de estabilidade e de parâmetros espectroscópicos associados às espécies complexas formadas. Dar-se-á maior ênfase aos sistemas que encerram monocarboxilatos α,β -insaturados (já disponíveis no laboratório) iniciando-se o estudo pelo crotonato, $H_3C-CH=CH-COO^-$, prosseguindo-se com o trans-cinamato e três de seus derivados fenil substituídos, especificamente, 2-cloro-, 4-dimetilamino- e 3,4,5-trimetóxicinamato, todos em forma trans. Abordar-se-á, também, o estirilacetato (análogo ao benzalpiruvato, exceto pela ausência da carbonila cetônica) e, finalmente, carboxilatos incorporando duplas ligações conjugadas de fórmula $R-(CH=CH)_2-COO^-$, onde $R=CH_3$ (sorbato) e R =fenila (cinamilidenacetato).

Além do interesse intrínseco associado ao estudo desses sistemas, objetiva-se, com os resultados a serem obtidos - em conexão com os disponíveis na literatura, referentes a sistemas envolvendo alquilcarboxilatos [115] e fenilalcanocarboxilatos [112-114] - alcançar maiores esclarecimentos sobre o comportamento de sistemas Cu(II)-benzalpiruvatos, presentemente in

vestigados. Pretende-se, por outro lado, verificar a aplicabilidade do conceito de polarização de cargas induzida por íons metálicos, notadamente para os complexos de cinamatos. Visa-se, ainda, a obtenção de subsídios ao posterior estudo dos sistemas Cu(II)-dipy-monocarboxilatos insaturados.

Os resultados apresentados em III.7 e III.8 evidenciam claramente a decomposição dos benzalpiruvatos, catalisada pela espécie Cu(dipy)^{2+} . Essa decomposição pode ser devida à hidrólise (clivagem da dupla ligação etilênica, fornecendo os produtos de partida, *i.e.*, aldeído aromático e piruvato) e/ou descarboxilação. Os resultados de experiências preliminares sugerem tratar-se de hidrólise. Há interesse no estudo da cinética e mecanismo(s) das reações consideradas. A combinação de dados cinéticos e termodinâmicos poderá contribuir para a melhor compreensão no que se refere ao comportamento dos sistemas ternários em meio aquoso.

As espécies binárias formadas por interação entre íons metálicos e benzalpiruvatos, bem como as ternárias originadas pela reação entre os núcleos coordenantes CuB, onde B = dipy, etilenodiamina e glicinato, e os ligantes citados são, na maioria dos casos, de baixa estabilidade termodinâmica, conforme atestam os resultados apresentados e discutidos ao longo deste trabalho. Com vistas a aplicações analíticas, poderiam ser, talvez, gratificantes os esforços no sentido de prepararem-se derivados dos benzalpiruvatos que permitissem obter constantes de estabilidade mais elevadas com os íons metálicos (oximas ou bases de Schiff convenientes) podendo conduzir, assim, tanto ao estabelecimento de métodos espectrofotométricos sensíveis (e, talvez, razoavelmente seletivos) destinados à determinação de cátions como na utilização dos ligantes como indicadores metalocrômicos. Algumas aplicações analíticas já foram relatadas [93]; alcançaram-se recentemente resultados bastante promissores no sentido da preparação e purificação da oxima DMBP. A síntese desses derivados é dificultada, tanto pela instabilidade do DMBP como pela multiplicidade de centros reacionais que apresenta.

O estudo eletroquímico e eletroanalítico dos benzalpiruvatos, cujos resultados iniciais foram relatados [85,86], vem sendo desenvolvido, tendo como objetivos principais, 1) contribuir para a expansão de conhecimentos no que se refere à redução de carbonilas α,β -insaturadas, 2) fornecer subsídios aos estudos de complexação que vêm sendo paralelamente conduzidos neste laboratório, 3) o estabelecimento de condições que permitam as análises qualitativa e quantitativa dos benzalpiruvatos, tanto isolada como simultaneamente, 4) a proposição de mecanismo(s) de redução dos α -cetoácidos β,γ -insaturados, notadamente através do emprego de técnicas de reconhecimento de padrões [204].

Finalmente, pretende-se colaborar em linha de pesquisas na qual o Prof. M. Molina é o pesquisador principal e cujos resultados práticos deverão surgir a médio e a longo prazo. O objetivo fundamental é o estudo da variação das constantes de protonação de ligantes e de estabilidade de complexos metálicos em função da força iônica e do meio iônico, possibilitando também a estimativa de constantes termodinâmicas.

A questão analisada relaciona-se com a utilidade dos resultados obtidos nos estudos de formação de complexos metálicos. Têm sido grandes, porém pouco frutíferos, até o momento, os esforços da comunidade química que opera no campo visando padronizar as condições experimentais de maneira que os resultados alcançados para diferentes sistemas pudessem ser diretamente comparados. As tentativas nesse sentido têm esbarrado nas mais diferentes dificuldades do tipo prático e a situação atual é a de disponibilidade de um considerável acervo de dados de constantes de formação obtidas nas mais diferentes condições experimentais (i.e., as que convinham a cada pesquisador) de força iônica, meio iônico, solvente e temperatura, tornando-se tarefa difícil e, com freqüência, praticamente impossível interpolar e/ou extrapolar esses dados para condições encontradas em ambientes reais ou para condições ne

cessárias a qualquer usuário interessado em correlacionar os seus resultados com os de sistemas análogos, anteriormente investigados.

Nos últimos anos, em conexão com a premente e fundamental necessidade de especiação de complexos metálicos em diversos meios, e.g., plasma sanguíneo, urina, águas marinhas, águas servidas, águas fluviais, solos, etc., visando-se principalmente o controle de poluentes, têm-se processado alguns avanços na tentativa de relacionar-se as constantes de formação de complexos com a força e meio iônicos; a finalidade é a de corrigir, calcular ou prever valores dessas constantes para as mais diversas condições, além de estimarem-se os seus valores termodinâmicos, com razoável margem de confiabilidade. As constantes termodinâmicas despertaram acentuado interesse, notadamente nos últimos dez anos, tendo em conta que as mesmas são necessárias para o estabelecimento de correlações visando uma compreensão mais profunda dos fatores que influenciam a química de coordenação de metais e ligantes em solução aquosa [162,175-178,205].

As várias propostas de solução para os problemas acima mencionados [157,177,180,183,184,186,206-208] são passíveis de sérias críticas, uma vez que os procedimentos adotados situam-se entre o emprego de um grande número de aproximações e o de uma sólida fundamentação físicoquímica; nesse último caso os parâmetros de interconversão empregados são geralmente de difícil acesso experimental e acham-se disponíveis, até o momento, quase que exclusivamente para a complexação entre alguns íons metálicos e ligantes inorgânicos simples [186,207], não se observando, nos últimos anos, tendência significativa quanto à expansão dos parâmetros existentes.

Planeja-se contribuir para a solução dos problemas de interconversão e/ou previsão de constantes de formação de complexos metálicos através de uma abordagem experimental e computacional sensivelmente diferentes

das apresentadas até o momento. O procedimento a ser adotado para determinar-se a dependência entre constantes de formação e força iônica permite também estimar as constantes termodinâmicas [209].

CAPÍTULO V - DETALHES EXPERIMENTAIS

V.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

V.1.1. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO ÁCIDO 2-CLOROBENZALPIRÚVICO E RESPECTIVO SAL DE SÓDIO. PADRONIZAÇÃO DE SUAS SOLUÇÕES AQUOSAS. OUTROS BENZALPIRUVATOS CONSIDERADOS.

Descreve-se, a seguir, o procedimento adotado em uma preparação típica: a 29g. de 2-clorobenzaldeído ("J.T.Baker", para síntese), dissolvidos em 500 ml. de metanol, adiciona-se, vagarosamente, sob agitação, 22g. de piruvato de sódio ("Merck", p.a.), dissolvidos em 50 ml de água. O sistema resultante foi mantido em banho de gelo, adicionando-se, lentamente, sob agitação, 60 ml de solução aquosa a 18% (m/v) de hidróxido de sódio. A adição de álcali é regulada de modo que a temperatura do sistema situe-se entre 10 e 12°C. Durante a adição de álcali observa-se a separação de precipitado amarelo-claro. A suspensão resultante é mantida em repouso por aproximadamente 14 horas, à temperatura ambiente (23-28°C). Separa-se, durante esse período, ponderável quantidade do precipitado acima referido.

Filtra-se. O precipitado é lavado com sucessivas porções de metanol (volume total: 500 ml), permitindo-se a sua secagem espontânea, ao ar, durante aproximadamente 24 horas. O produto ainda úmido e visivelmente contaminado com o aldeído de partida (21,5g.) é dissolvido, a quente, em 100 ml de metanol-água 50% (v/v). Filtra-se. Permite-se o resfriamento do filtrado à temperatura ambiente, iniciando-se a separação de precipitado amarelo-claro (2-clorobenzalpiruvato de sódio). O sistema é mantido em refrigerador por 2 dias. Filtra-se. O precipitado, de cor amarela, é lavado com sucessivas porções de metanol (volume total: 600 ml), permitindo-se, em seguida, a sua secagem espontânea ao ar durante aproximadamente 12 horas. O produto é finalmente seco em estufa, a 110°C, até peso constante (6,5g.).

Para a obtenção do ácido 2-clorobenzalpirúvico, 2,5g. do correspondente sal purificado são dissolvidos em 50 ml de água, adicionando-se, sob contínua agitação, 10 ml de ácido clorídrico concentrado. A adição do ácido mineral provoca imediata separação de precipitado amarelo, finamente dividido; o líquido sobrenadante permanece límpido e levemente amarelado. O sistema é mantido em refrigerador (4-5°C) por 4 horas. Filtra-se. O precipitado é lavado com sucessivas porções de água gelada até que o líquido de lavagem esteja livre de cloreto. Permite-se a secagem parcial espontânea do produto ao ar durante aproximadamente 3 dias; é transferido, a seguir, a um dessecador contendo pentóxido de fósforo e mantido a vácuo (2-5 mm Hg) durante 2 dias. Massa do produto: 1,63g. (ácido 2-clorobenzalpirúvico impuro).

O produto é recristalizado de benzeno, lavado com sucessivos volumes de benzeno gelado (ca. 50 ml no total), permitindo-se o seu contato com o ar durante aproximadamente 6 horas. É transferido a um dessecador contendo pentóxido de fósforo e mantido, sob vácuo (2-5 mm Hg) por 24 horas. O precipitado é, finalmente, submetido à secagem, em pistola de Abderhalden, a 2 mm Hg, sob vapor de etanol, até peso constante. Massa final: 0,61g.

O ácido purificado revela ponto de fusão 94,3-95,0°C; dissolvido em etanol-água 60% (v/v) e titulado potenciométricamente com solução de hidróxido de potássio apresenta curva típica de ácido monoprótico, relativamente forte. O valor do equivalente-grama determinado através do processamento dos dados da titulação forneceu o valor 216,2 (valor calculado para o ácido anidro: 210,6). A análise elementar forneceu os seguintes dados: C= 55,91%, H=3,60%; os valores calculados para $C_{10}H_7O_3Cl$ são: C= 57,03%, H=3,35%. O espectro de infravermelho do produto, em pastilha de KBr, revela a presença de água. Os dados obtidos mostram-se compatíveis com a fórmula $C_{10}H_7O_3Cl \cdot 1/3 H_2O$; nesse caso o valor calculado para o equivalente-grama seria 216,6, sendo as porcentagens calculadas de carbono e hidrogênio, respectivamente, as seguintes: 55,45% e 3,57%.

A tenacidade com que os ácidos benzalpirúvicos retêm os solventes de cristalização é característica conhecida de longa data; esse aspecto foi discutido por Reimer [26] em conexão com o ácido benzalpirúvico, que cristaliza de benzeno como monohidrato; sucessivas recristalizações com o mesmo solvente não conduziram ao produto anidro. Ciusa [44] isolou o p-metóxi-derivado, que recristalizado de etanol, revelou a fórmula $C_{11}H_{10}O_4 \cdot 1/3 C_2H_5OH$; o o-nitro- e m-nitroderivado são isolados como monohidratos [48, 49].

No preparo das soluções e ao longo de todas as experiências empregou-se água destilada e desionizada. As soluções aquosas do ácido 2-clorobenzalpirúvico foram padronizadas através de titulação condutométrica com álcali; essa titulação apresenta curva típica de ácido forte, compatível com o pKa do ácido (Tabela VI). As soluções do sal de sódio do ácido em apreço foram padronizadas espectrofotometricamente, sendo a curva padrão construída através de convenientes diluições de uma solução previamente padronizada de H-2Cl-BP; a cada solução submetida ao exame fotométrico adicionava-se NaOH (concentração final $10^{-3}M$) imediatamente antes da medida de absorbância, a 330 nm, para garantir a conversão total do ácido no respectivo sal de sódio. O NaOH, na concentração final acima especificada, era também adicionado às soluções de Na-2Cl-BP submetidas à análise. Paralelamente, as soluções de Na-2Cl-BP foram analisadas por fotometria de chama, visando-se determinar o teor de sódio em solução. Os resultados obtidos por espectrofotometria de absorção e fotometria de chama proporcionaram valores de concentração de Na-2Cl-BP em muito boa concordância. Os resultados permitiram concluir que o produto preparado e purificado conforme acima descrito apresenta peso molecular 270,1; esse valor é compatível com o correspondente ao dihidrato do sal, i.e., $C_{10}H_6O_3ClNa \cdot 2H_2O$ (peso molecular calculado: 268,6. De fato, o espectro do sal na região do infravermelho (pastilha de KBr) evidencia a pre

sença de significativo teor de água. O isolamento e caracterização de sais de sódio de ácidos benzalpirúvicos como hidratos já foi anteriormente registrado [18,44].

Os demais ácidos benzalpirúvicos abordados no presente trabalho foram preparados e caracterizados em investigações anteriores, realizadas neste laboratório [17,18,34,93]. Para estudos de equilíbrios em solução deu-se preferência aos sais de sódio, tendo em vista a sua maior solubilidade em meio aquoso. As soluções matrizes desses sais foram padronizadas empregando-se os procedimentos acima descritos, para o 2-clorobenzalpiruvato de sódio. Ambos os procedimentos, *i.e.*, espectrofotometria de absorção e fotometria de chama conduziram sistematicamente a resultados concordantes.

V.1.2. OUTROS LIGANTES

Soluções matrizes de piruvato de sódio ("Sigma", tipo "A", livre de dímero) foram preparadas imediatamente antes de seu emprego, tendo sido padronizadas através de dois procedimentos: o oxidimétrico, proposto por Singh e Singh [210] e o que tem por base a determinação do teor de sódio em solução (fotometria de chama). Esses procedimentos conduziram a valores concordantes. Soluções aquosas de 2,2'-dipiridila ("Merck", p.a.) foram preparadas por pesagem direta do reagente.

V.1.3. SAIS METÁLICOS

O perclorato de Cobre(II) foi obtido por reação entre ácido perclórico ("Merck", p.a.) a 30% (m/v) e carbonato básico de cobre ("Carlo Erba" R.P.), empregando-se ligeiro excesso do segundo. Cessado o despreendi-

mento de gás carbônico a solução foi filtrada. O volume do filtrado foi reduzido por evaporação, permitindo a cristalização do sal. O perclorato de Cobre(II) foi separado por filtração e recristalizado de água. As soluções matrizes desse sal, bem como as de nitrato de Cobre(II) ("Merck", p.a.) foram padronizadas por titulação com EDTA, empregando-se PAN como indicador [21]. Demonstrou-se anteriormente que os resultados obtidos através desse procedimento revelam excelente concordância com os proporcionados por eletrogravimetria [12]. O perclorato de sódio foi preparado por reação entre ácido perclórico e hidróxido de sódio; o produto cristalizado por evaporação do solvente foi recristalizado de água. As concentrações de soluções matrizes desse sal foram determinadas através de pesagem do resíduo obtido por evaporação de alíquotas de 2,00 ml das mesmas (aquecimento a 130°C, até peso constante). Determinações em triplicata apresentaram boa concordância. Soluções matrizes de nitrato de sódio ("Merck", p.a.) foram também padronizadas gravimetricamente, empregando-se procedimento análogo ao adotado para perclorato de sódio (aquecimento a 120°C, até peso constante).

V.1.4. OUTROS REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções de hidróxido de sódio ou de potássio, empregadas em titulações potenciométricas ou condutométricas, foram padronizadas empregando-se biftalato de potássio como padrão primário. As soluções de ácido perclórico e ácido nítrico foram padronizados condutometricamente, empregando-se solução padrão de hidróxido de sódio como titulante. As demais substâncias, todas de pureza analítica, foram usadas sem ulteriores purificações.

V.2. APARELHOS

Os espectros de absorção, bem como as medidas espectrofotométricas a comprimentos de onda pré-fixados, foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Visível registrador "Varian-Cary", mod. 219, munido de dispositivo para termostatização das cubetas e conectado a um banho de circulação termostatizado "Forma Scientific", mod. 2095, que proporciona controle de temperatura dentro de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. O espectrofotômetro, com mostrador digital, permite medidas de absorbância com precisão de $\pm 0,0001$. Foram empregadas cubas de quartzo de 1,00 cm. de caminho óptico.

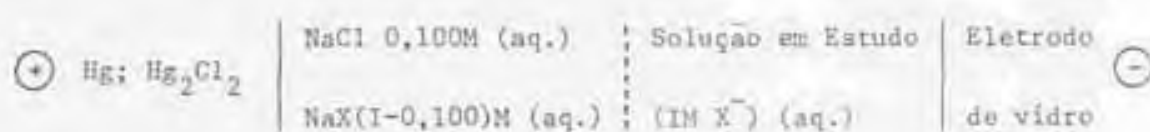
Medidas de acidez foram efetuadas tanto com potenciômetro "Metrohm" mod. E512, cuja escala expandida de pH permite leituras com precisão de $\pm 0,01$ unidades como com aparelho "Micronal" mod. B-275, com mostrador digital, que proporciona medidas de pH com precisão de $\pm 0,0001$ unidades. As condutâncias foram medidas em aparelho "Metrohm" mod. E527, munido de cela de constante $0,78\text{ cm}^{-1}$. Os volumes foram medidos com o auxílio de buretas de pistão "Metrohm" mod. 274, empregando-se, conforme a conveniência, cilindros de 5,000 ou 10,00 ml. As determinações de concentração de íon sódio em solução foram realizadas empregando-se fotômetro de chama "Corning" mod. 400, munido de filtro adequado. Espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em aparelho "Perkin-Elmer", mod. 457. Os pontos de fusão foram determinados em aparelho "Mettler", mod. FP-2.

As soluções destinadas à investigação espectrofotométrica dos sistemas foram preparadas em balões volumétricos de 25 ml, previamente aferidos. Todas as medidas foram realizadas a $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, em sala com desumidificador e dispositivo para controle automático de temperatura a 25°C , com oscilação de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. As computações necessárias à execução do presente trabalho foram realizadas mediante emprego de calculadora eletrônica HP mod. 9810A e microcomputador CP 500, da "Prológica", utilizando-se programas apropriados.

V.3. MÉTODOS

V.3.1. DETERMINAÇÃO DE CONCENTRAÇÕES HIDROGENIÔNICAS

Em conexão com o pH-metro "Metrohm" mod. E512, empregou-se a seguinte célula potenciométrica,



com eletrodo de vidro "Metrohm" mod. EA109 e eletrodo de calomelanos "Corning", mod. 476002, este último modificado conforme indicado na célula acima, $X^- = \text{NO}_3^-$ ou ClO_4^- e I variando de 0,100 a 2,00M. O dispositivo de medidas foi previamente calibrado empregando-se tampões constituídos por ácido acético 0,100M acetato de sódio 0,100M e NaX (1-0,100)M, cujos valores $p[\text{H}]$ ($= -\log [\text{H}]$, onde $[\text{H}]$ representa a concentração em íons hidrogênio) foram atribuídas tendo em conta a constante termodinâmica de dissociação do ácido acético determinada por Harned e Ehlers [212] e os coeficientes de atividade iônica fornecidos por Meites [213]. As medidas realizadas subsequenteemente com o aparelho (pH') foram convertidas nos correspondentes valores $p[\text{H}]$, aplicando-se o fator de calibração $f = \text{H}'/[\text{H}]$, determinado experimentalmente conforme recomendado por Mc Bryde [214]. Valores típicos determinados para $\log f$ são $0,05 \pm 0,01$, para $I = 0,500\text{M}$ (NaClO_4) e $0,04 \pm 0,01$, para $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3).

Nas experiências em que se exigia medidas de $p[\text{H}]$ com maior precisão, empregou-se o aparelho "Micronal" mod. B-275, munido de eletrodo combinado (vidro-Ag/AgCl) "Metrohm", mod. EA125 cuja solução interna original de KCl 3M foi substituída por solução de NaCl de idêntica concentração. A calibração preliminar e a conversão dos valores medidos (pH') nos correspondentes valores de $p[\text{H}]$ foi realizada conforme acima indicado. Um valor típico, para $I = 0,500\text{M}$ (NaNO_3), é $\log f = 0,013 \pm 0,002$.

Cada um desses valores de $\log f$ refere-se à média de várias determinações e expressa a diferença entre pH' e $\text{p}[\text{H}]$, para as condições experimentais fixadas.

V.3.2. OUTROS MÉTODOS

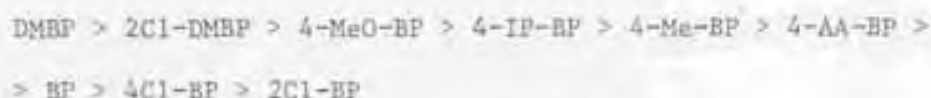
Os procedimentos experimentais e de processamento de dados referentes a constantes de dissociação de ligantes, constantes de estabilidade de complexos metálicos 1:1 e respectivas absortividades molares e de constantes de formação de complexos ternários foram descritos, respectivamente, em II.1-II.2, III.1 e III.7.

R E S U M O

Apresentou-se uma revisão bibliográfica sobre ácidos benzalpirúvicos e compostos relacionados, incluindo-se estudos sobre a interação entre benzalpiruvatos e íons metálicos, anteriormente realizados neste laboratório.

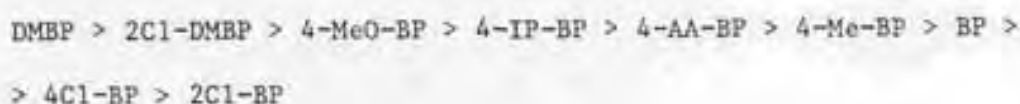
No presente trabalho foram investigados espectrofotometricamente, em meio aquoso, a 25°C e força iônica (I) 0,500M, ajustada com nitrato de sódio os sistemas binários Cu(II)-L e ternários Cu(II)-2,2'-dipiridil-L, onde L representa o piruvato, benzalpiruvato (BP) ou alguns derivados fenil-substituídos desse último ligante, especificamente, 2-Clorobenzalpiruvato (2Cl-BP), 4-Clorobenzalpiruvato (4Cl-BP), 4-Metilbenzalpiruvato (4-Me-BP), 4-Isopropilbenzalpiruvato (4-IP-BP), 4-Metóxi-benzalpiruvato (4-MeO-BP) e 4-Acetamidobenzalpiruvato (4-AA-BP). Adicionalmente, alguns dos sistemas binários foram investigados em diferente força iônica e meio iônico, i.e., os do piruvato e 4-MeO-BP, a I = 2,00M, ajustada com perclorato de sódio; os do 4-MeO-BP e 2-cloro-4-dimetilaminobenzalpiruvato (2Cl-DMBP), a I = 0,100M, também ajustada com perclorato de sódio. Constantes de dissociação (K_a) referentes ao ácido pirúvico e ácidos benzalpirúvicos foram determinadas nas condições experimentais requeridas visando-se estudos posteriores envolvendo Cu(II).

Os valores de pKa presentemente obtidos, em conexão com os de terminados em estudos anteriores envolvendo o 4-dimetilaminobenzalpiruvato (DMBP) e 2Cl-DMBP, obedecem a ordem,



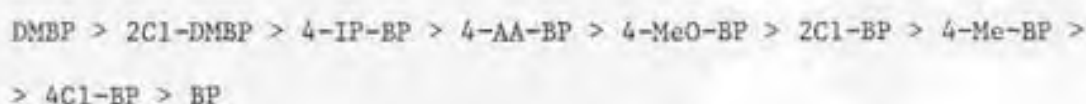
que coincide com a das constantes σ , de Hammett, associadas aos substituintes do grupo fenila.

Para os sistemas binários que envolvem Cu(II) e benzalpiruvatos, a sequência de estabilidade encontrada para os complexos 1:1 (β_1) é:

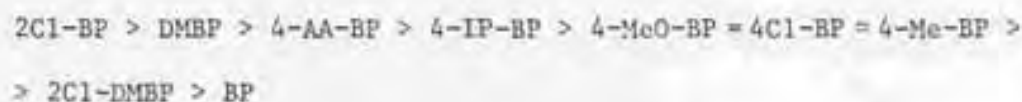


Esses resultados foram tentativamente racionalizados através do conceito de polarização de cargas intraligante induzida pelo Cu(II), tendo em conta principalmente a natureza dos ligantes, os valores das constantes de estabilidade e a comparação desses valores com os associados a complexos de Cu(II) envolvendo piruvato, monocarboxilatos simples e α -hidróximocarboxilatos alifáticos e aromáticos. Os resultados sugerem que os benzalpiruvatos coordenam-se ao Cu(II) e a numerosos outros íons metálicos preponderantemente como ligantes bidentados.

As estabilidades para os complexos ternários 1:1:1, expressas pelas constantes K_{11} , obedecem a sequência:



Constata-se, em termos de $\Delta \log K = \log K_{11} - \log \beta_1$, uma ordem diferente:



Nenhuma dessas duas sequências relaciona-se, de maneira simples, com as correspondentes valores de pK_a e β_1 ou com aquelas referentes a parâmetros que exprimem os efeitos estérico, indutivo, de ressonância

ou de hidrofobicidade associados aos substituintes do anel benzênico. A análise dos resultados sugere a existência de um delicado compromisso entre os diversos efeitos, além da eventual participação de outros fatores não considerados.

Constata-se que a espécie Cu(dipy)^{2+} catalisa a decomposição dos benzalpiruvatos; não foi possível, entretanto, o estabelecimento de correlação entre K_{11} ou $\Delta \log K$ e as velocidades de decomposição dos substratos.

Para todos os sistemas ternários investigados verificou-se $\Delta \log K > 0$, evidenciando que tanto o piruvato como os benzalpiruvatos manifestam maior afinidade pela espécie Cu(dipy)^{2+} relativamente ao Cu(II)(aq.) . Nos sistemas envolvendo benzalpiruvatos, os resultados sugerem a ocorrência de equilíbrio de isomerização com a participação dos complexos nas formas cíclica e acíclica; foram calculadas as constantes de isomerização e as proporções de ambas as formas em equilíbrio, para cada um dos sistemas investigados.

Apresentam-se algumas perspectivas objetivando-se trabalhos futuros, notadamente sobre complexos metálicos envolvendo benzalpiruvatos, alguns de seus derivados e outros monocarboxilatos insaturados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C.B. Melios, "Sobre a Determinação de Ácido Pirúvico em Meios Biológicos Através da Interação Aldeídos Aromáticos - Piruvato", Tese de Doutorado, FFCL Araraquara, 1973.
2. C.B. Melios e R. Molinari, Anal. Proc. (London), 20, 321 (1983).
3. Idem ref. 1, pp. 111-127 e 158-174.
4. C.B. Melios, M. Molina e E. Martins, Ciênc. e Cult. (supl.), 27 (7), 109, 110 (1975).
5. E.D. Stecher, M.J. Incorvia, B. Kerben, D. Lavine, M. Oen e E. Suhl, J. Org. Chem., 38, 4453 (1973) e referências contidas nesse artigo.
6. A.J.L. Cooper, J.Z. Ginos e A. Meister, Chem. Rev., 83, 321 (1983).
7. L. Jung, Bull. Soc. Chim. France, 4692, 4696 (1967).
8. J.C. Koffel, L. Jung e P. Cordier, Compt. Rend. Acad. Sci., Ser. C, 270, 639 (1970).
9. A.J. Datta e T.C. Daniels, J. Pharm. Sci., 52, 905 (1963).
10. M. Semonsky, M. Beran, J. Neumannova, H. Skvorova e V. Jelinek, Collect. Czech. Chem. Commun., 32, 4439 (1967) apud Chem. Abstr., 68, 29683q (1968).
11. I.M. Roushdi, A. El-Sebsi, Y.A. Ibrahim, R.M. Shafik e F. S.G. Soliman, Pharmazie, 27, 731 (1972) apud Chem. Abstr., 79, 5076v (1973).

12. Y.A. Ibrahim, Chem. Ind. (London), 536 (1980).
13. M.M. Kidwai e N.H. Khan, Indian J. Chem., 19B, 802 (1980).
14. G. Schulz, T. Andries e W. Steglich, Synth. Comm., 10, 405 (1980).
15. W. Mayer, H. Rudolph, E. De Cleur e M. Schoenfelder, Ger. Offen. 2, 830, 954 (Cl. CO7C65/20), 24 Jan. 1980, Appl. 14 Jul. 1978, 40 pp apud Chem. Abstr., 93, P26115m (1980).
16. W. Mayer, H. Rudolph, E. De Cleur e M. Schoenfelder, Angew Makromol. Chem., 93, 83 (1981).
17. A.M. Delsin, "Ácidos Benzalpirúvicos: Preparação e Propriedades. Interação com Íons Metálicos", Monografia, IQAr.-UNESP, Araraquara, 1980.
18. V.R. Torres "Interação de Íons Metálicos com o 2-Cloro-4-Dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrios em Solução Aquosa", Dissertação de Mestrado, IQAr.-UNESP, 1984.
19. L. Claisen, Ber., 14, 2472 (1881).
20. E. Erlenmeyer Jr., Ber. 36, 2527 (1903).
21. L. Fieser e M. Fieser, "Química Orgânica", Editorial Grijalbo, México, D.F., 1960, pp. 251, 408 e 825.
22. C.D. Gutsche, "Química de Compostos Carbonílicos", Editoras E. Blücher e Universidade de São Paulo, 1969, pp. 88-93.

23. A.T. Nielsen e W.J. Houlihan, "The Aldol Condensation" em "Organic Reactions", Vol. 16, Wiley, New York, 1968.
24. a) J.P. Guthrie, Can. J. Chem., 56, 962 (1978); b) J.P. Guthrie, J. Cosar, P.A. Cublmore, N.M. Kamkar e K.F. Taylor, Can. J. Chem., 61, 2621 (1983) e referências contidas nesse artigo.
25. M. Reimer, J. Am. Chem. Soc., 46, 783 (1924).
26. M. Reimer, J. Am. Chem. Soc., 48, 2454 (1926).
27. E. Friedmann, Helv. Chim. Acta, 14, 783 (1931).
28. R.N. Sen e B.K. Sen, J. Indian Chem. Soc., 11, 411 (1934) apud Chem. Abstr., 29, 120 (1935).
29. E.P. Davey e E.B. Knott, U.S. Patent 2,443,157 (June 8, 1948) apud Chem. Abstr., 42, P5786d (1948).
30. E.D. Stecher e H.F. Ryder, J. Am. Chem. Soc., 74, 4392 (1952).
31. W.R. Vaughan e D.I. McCane, J. Org. Chem., 20, 143 (1955).
32. E.D. Stecher, F. Dunn e E. Gelblum, J. Am. Chem. Soc., 79, 4748 (1957).
33. S. Bodforss, Ann., 609, 103 (1957) apud Chem. Abstr., 52, 16361f (1958).
34. C.B. Melios, A.M. Delsin, J.O. Tognolli e M. Molina, Eclét. Quím., 6, 51 (1981).

35. M. Reimer e E. Tobin, J. Am. Chem. Soc., 62, 2518 (1940).
36. M. Reimer e E. Chase, J. Am. Chem. Soc., 60, 2470 (1938).
37. R.N. Sen e B.K. Sen, J. Indian Chem. Soc., 11, 411 (1934) apud Chem. Abstr., 29, 120 (1935).
38. F.B. Straub, Z. Physiol. Chem., 244, 117 (1936).
39. C. Schöpf, IX Congr. Intern. Quim. Pura e Aplicada, Madrid, 5, 189 (1934) apud Chem. Abstr., 31, 3050 (1937).
40. H. Kondo e K. Tanaka, J. Pharm. Soc. Japan, 55, 209 (1935) apud Chem. Abstr., 31, 6647 (1937).
41. M. Reimer e M. Howard, J. Am. Chem. Soc., 50, 2508 (1928).
42. M. Reimer e H. Kamerling, J. Am. Chem. Soc., 55, 4646 (1933).
43. E. Lubrzenska e I. Smedley, Biochem. J., 7, 375 (1913).
44. R. Ciusa, Gazz. Chim. Ital., 49, 164 (1919).
45. P. Pec, J. Slouka e K. Nalepa, Acta Univ. Polachy Olomuc, Fac. Rerum Natur., 33, 401 (1971) apud Chem. Abstr., 79, 92170n (1973).
46. M. Reimer e A.L. Morrison, J. Am. Chem. Soc., 63, 238 (1941).
47. R. Weichert, Arkiv Kemi, 5, 553 (1953) apud Chem. Abstr., 48, 3298h (1954).

48. E.D. Stecher e E. Gelblum, *J. Org. Chem.*, 26, 2693 (1961).
49. E.D. Stecher, A. Waldman e D. Fabiny, *J. Org. Chem.*, 30, 1800 (1965).
50. M. Kageura, Y. Ohkura e T. Momose, *Chem. Pharm. Bull.*, 19, 2294 (1971).
51. A.A. Shamshurin e M. Karieva, *Trudy Uzbekskogo Gosudarst Univ. [N.S.]*, n° 25, *Khim. n° 1*, 23-5 (1941) apud Chem. Abstr., 35, 5875 (1941).
52. I. Smedley, *J. Physiol.*, 45, Proc. XXV (1912).
53. I. Smedley e I. Lubrzynska, *Biochem. J.*, 7, 364 (1913).
54. U. Asahina e S. Terada, *J. Chem. Soc. (Japan)*, 502, 855 (1923) apud Chem. Abstr., 18, 1646 (1924).
55. V.V. Feofilactov, *Ber.*, 59B, 2765 (1926) apud Chem. Abstr., 21, 896 (1927).
56. V.V. Feofilactov, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 61, 1145 (1929) apud Chem. Abstr., 24, 832 (1930).
57. A. Kirmman, *Compt. Rend.*, 190, 750 (1930); 194, 1944 (1932).
58. R.L. Berg e W.W. Westerfeld, *J. Biol. Chem.*, 152, 113 (1944) apud Chem. Abstr., 38, 1734 (1944).
59. S. Olsen e G. Havre, *Acta Chem. Scand.*, 8, 47 (1954).
60. C.G. Wermuth, *Compt. Rend.*, 251, 391 (1960).

61. P. Cordier, J. Schreiber e C.G. Wermuth, *Compt. Rend.*, 250, 1668 (1960).
62. J. Schreiber e C.G. Wermuth, *Compt Rend.*, 250, 2587 (1960).
63. C.G. Wermuth, *Bull. Soc. Chim. France*, 1435 (1966).
64. L.I. Zakharkin e L.P. Sorokina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 2096 (1962) *apud Chem. Abstr.*, 58, 9014h (1963).
65. W. Reusch e R. Starkey, *J. Org. Chem.*, 32, 931 (1967).
66. K. Kimura, *J. Biochem. (Tokyo)*, 75, 961 (1974) *apud Chem. Abstr.*, 81, 35412k (1974).
67. W. Trowitzsch e H. Sahm, *Ger. Offen.* 2, 705, 881 (Cl. C07C69/73), 17 Aug. 1978; *Appl.* 11 Feb. 1977, 29 pp. *apud Chem. Abstr.*, 89, 196972y (1978).
68. T.E. Gorizdra e S.N. Baranov, *Zh. Obsch. Khim.*, 26, 3092 (1956); 27, 1703 (1957) *apud Chem. Abstr.*, 51, 8069c (1957); 52, 3821e (1958).
69. R. Bisson, R.B. Yeats e E.W. Warnhoff, *Can. J. Chem.*, 50, 2851 (1972).
70. A. Skita e C. Wulff, *Ann.*, 455, 17 (1927).
71. F. Bergmann e A. Kalmus, *J. Chem. Soc.*, 4521 (1952).
72. J. Slouka, K. Nalepa e P. Pec, *Acta Univ. Polacki. Olomuc, Fac. Rerum Natur.*, n° 33, 405 (1971) *apud Chem. Abstr.*, 79, 92171p (1973).

73. N. Saldabols, Khim. Geterosikl. Soedin, 571 (1969) apud Chem. Abstr., 71, 112707h (1969).
74. D.R. Shridhar, B. Lal, N.K. Vaidya, K.K. Bhopale e H.N. Tripanthi, Indian J. Chem., 18B, 251 (1979).
75. R.E. Miller e F.F. Nord, J. Org. Chem., 16, 1720 (1951).
76. M. Strell e E. Kopp, Chem. Ber., 91, 1621 (1958) apud Chem. Abstr., 53, 1332d (1959).
77. K.D. Schnackerz, J.H. Ehrlich, W. Giesemann e T.A. Reed, Biochemistry, 18, 3557 (1979).
78. J.J. Likos, H. Ueno, R.W. Feldhaus e D.E. Metzler, Biochemistry, 21, 4377 (1982).
79. I.I. Lapkin e Yu. S. Andreichikov, Zh. Org. Khim, 1, 1212 (1965) apud Chem. Abstr., 63, 13111f (1965).
80. I.I. Lapkin e Yu. S. Andreichikov, Khim. Atsetilena, 96 (1968) apud Chem. Abstr., 71, 3104p (1969).
81. E.D. Stecher e A. Clements, J. Am. Chem. Soc., 76, 503 (1954).
82. A.M. Delsin, F. Fertoni, H. Redigolo e C.B. Melios, resultados não publicados.
83. E. Martins, Relatórios de Atividades, FAPESP, períodos: setembro-novembro (1974) e dezembro (1974) - fevereiro (1975).

84. C.B. Melios, V.R. Torres, M.H.A. Mota, J.O. Tognolli, A.M. Delsin e M. Molina, Res. Comunic., 39 Enc. Reg. Quím., Ribeirão Preto, 1981, p.8.
85. R.E.O. Diniz, J.O. Tognolli, C.B. Melios e M. Molina, Res. Comunic., II Enc. Nac. Q. Anal., Rio de Janeiro, 1983, p. 100.
86. R.E.O. Diniz, Relatório de Atividades, FAPESP, período: março-junho (1983).
87. F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", MacGraw-Hill, New York, 1961, pp. 282-284.
88. B. Grabarić, I. Piljac e I. Filipović, Anal. Chem., 45, 1932 (1973).
89. W.A.E. Mc Bryde, Talanta, 21, 979 (1974).
90. M. Born, Z. Phys., 1, 45 (1920).
91. M. Molina, M. Angst, E.K. Garcia e C. Melios, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3215 (1972).
92. M. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 429 (1959).
93. C.B. Melios, V.R. Torres, M.H.A. Mota, J.O. Tognolli e M. Molina, Analyst, 109, 385 (1984).
94. D.L. Leussing e C.K. Stanfield, J. Am. Chem. Soc., 86, 2805 (1964).
95. G.R. Choppin e R.E. Cannon, Inorg. Chem., 19, 1889 (1980).

96. C.B. Melios, J.T. Souza Campos, M.A.C. Mazzeu, L.L. Campos, M. Molina e J.O. Tognolli, *Inorg. Chim. Acta*, 139, 163 (1987).
97. F.L. Fertonani, C.B. Melios, J.O. Tognolli e M. Molina, *Ciênc. e Cult.* (supl.), 38 (7), 445 (1986).
98. C.B. Melios, J.T.S. Campos, M. Molina, R.E.O. Diniz e J.O. Tognolli, *Proc. 2nd. Internat. Conf. Basic & Appl. Chem. f-Transition Elements*, Lisboa, 1987, P(1) 61.
99. L.A. Esteque "Sistemas Ternários Envolvendo Cobre(II), Aminas e 4-Dimetilaminobenzalpiruvato. Equilíbrios em Solução Aquosa", Monografia, IQAr.-UNESP, Araraquara, 1984.
100. Y.E.A. Gabrine "Interação de Íons Metálicos Com Derivados do Ácido Benzalpirúvico. Equilíbrios em Solução Aquosa", Monografia, IQAr.-UNESP, Araraquara, 1984.
101. H. Redigolo e C.B. Melios, resultados não publicados.
102. a) O.E.S. Godinho e L.M. Aleixo, *J. Coord. Chem.*, 6, 245 (1977); b) O.E.S. Godinho, L.M. Aleixo, E. Stein e N.M.S. Vasconcelos, *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 54, 97 (1982).
103. O. Forsberg, B. Gelland, P. Ulmgren e O. Wahlberg, *Acta Chem. Scand.*, A32, 345 (1978) e levantamento bibliográfico contido nesse artigo.
104. R. Medancić, I. Kruhac, B. Mayer e I. Filipović, *Croat. Chem. Acta*, 53, 419 (1980).

105. A.E. Martell e R.M. Smith, "Critical Stability Constants", Vol. 5 (First Supplement), Plenum Press, New York, 1982.
106. M. Ghandour, H. Mansour e M. Khodary, J. Indian Chem. Soc., 61, 862 (1984).
107. R. Griesser e H. Sigel, Inorg. Chem., 9, 1238 (1970).
108. H. Sigel, Angew Chem., Internat. Ed., 14, 394 (1975).
109. M. Otto, H. Zwazinger e G. Werner, Inorg. Chim. Acta, 70, 41 (1983).
110. H. Sigel, "Stability, Structure and Reactivity of Mixed Ligand Complexes in Solution" em "Coordination Chemistry-20" (D. Banerjee, Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1980, pp. 27-45.
111. H. Sigel, "Intramolecular Hydrophobic and Aromatic-Ring Stacking Interactions in Ternary Complexes in Solution" em "Advances in Solution Chemistry" (I. Bertini, L. Lunazzi e A. Dei, Eds.), Plenum Press, New York, 1981, pp. 149-159.
112. E. Dubler, U.K. Häring, K.H. Scheller, P. Baltzer e H. Sigel, Inorg. Chem., 23, 3785 (1984).
113. R. Malini-Balakrishnan, K.H. Scheller, U.K. Häring, R. Tribolet e H. Sigel, Inorg. Chem., 24, 2067 (1985).
114. H. Sigel, R. Malini-Balakrishnan e U.K. Häring, J. Am. Chem. Soc., 107, 5137 (1985).

115. H. Sigel, R. Tribolet e K.H. Scheller, *Inorg. Chim. Acta*, 100, 151 (1985).
116. H. Sigel, *Chimia*, 41, 11 (1987).
117. D.D. Perrin e R.P. Agarwal, "Multimetal-Multiligand Equilibria: A Model for Biological Systems" em "Metal Ions in Biological Systems" (H. Sigel, Ed.), Vol. 2, Marcel Dekker, New York, 1973, pp. 167-206.
118. J.M. Wood, *Naturwissenschaften*, 62, 357 (1975).
119. A. Albert e E.P. Serjeant, "The Determination of Ionization Constants" Chapman & Hall, London, 1971.
120. H.S. Rossotti, *Talanta*, 21, 809 (1974).
121. M. Molina, C. Melios, J.O. Tognolli, L.C. Luchiari e M. Jafelicci Jr., *J. Electroanal. Chem.*, 105, 237 (1979).
122. Idem ref. 87, pp. 274-277.
123. M.T. Beck, "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand-Reinhold, London, 1970, pp. 91-93; 26,27.
124. a) R.W. Ramette, *J. Chem. Educ.*, 44, 647 (1967); b) F. Ingman, *Talanta*, 20, 993 (1973).
125. P. Gans e H.M.N.H. Irving, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1885 (1972).
126. M.C. Chattopadhyaya e R.S. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 70, 49 (1974).

127. K.L. Brown, *Inorg. Chim. Acta*, 37, 1513 (1979).
128. A.V. Zubkov e T.V. Ivanova, *J. Solution Chem.*, 11, 699 (1982).
129. J.R. Long e R.S. Drago, *J. Chem. Educ.*, 59, 1037 (1982).
130. E. Ohyoshi, *Anal. Chem.*, 55, 2404 (1983); *Talanta*, 31, 1129 (1984).
131. L.M. Aleixo, "Estudo da Reação entre Íons de Mn(II) e Íons Azoteto em Solução Aquosa", Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1975, pp. 43-45.
132. H.S. Frank e R.L. Oswalt, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1321 (1947).
133. P. Senise e O.E.S. Godinho, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3641 (1970).
134. E.F.A. Neves e P. Senise, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1915 (1972).
135. F.R. Hartley, C. Burgess e R. Alcock, "Solution Equilibria", Halsted Press, Chichester, 1980, pp. 27, 33-44.
136. J.S. Coleman, L.P. Varga e S.H. Mastin, *Inorg. Chem.*, 9, 1015 (1970).
137. H. Redigolo, "Sistema Binário Cobre(II)-4-Dimetilaminobenzalpiruvato, Estudo Espectrofotométrico de Equilíbrios em Solução Aquosa. Adaptação para Fins Didáticos", Relatório de Atividades, FUNDAP, período: setembro (1984) - abril (1985).
138. H. Redigolo, C.B. Melios e M. de Moraes, *Ciênc. e Cult. (supl.)*, 38(7), 642 (1986).

139. N.V. Raghavan e D.L. Leussing, J. Indian Chem. Soc., 54, 68 (1977).
140. E. Farkas, B.E. Fischer, R. Griesser, V.M. Rheinberger e H. Sigel, Z. Naturforsch., B34, 208 (1979).
141. J.E. Gordon, "The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions", Wiley, New York, 1975, pp. 10-30.
142. a) G. Biedermann e L.G. Sillén, Arkiv Kemi, 5, 425 (1953); b) J. Bjerrum, Trans. Royal Inst. Tech. (Stockholm), 253 (1972).
143. L. Johansson, Coord. Chem. Rev., 12, 241 (1974).
144. N. Bjerrum, Z. Anorg. Chem., 119, 179 (1921).
145. E.A. Neves e M.P. Peters, "Mixed Ligand Complexes of Azide and Pyridine", Proc. 184th. Annu. Meet. Am. Chem. Soc., Kansas City, USA, 1982, paper CHAS N° 60.
146. M.P. Peters, "Estudos de Equilíbrios em Sistemas Mistos Cobre(II) / Aminas Heterocíclicas / Azoteto e Aproveitamento Analítico", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, 1980.
147. S. Musumeci, E. Rizzarelli, I. Fragala e S. Sammartano, Bull. Sedute Accad. Gioenia. Sci. Natur. Catania, 11(5-6), 15 (1972).
148. G. Faraglia, F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti, Inorg. Chim. Acta, 4, 488 (1970).

149. W.A.E. Mc Bryde, "A Critical Review of Equilibrium Data for Proton-and Metal Complexes of 1,10 phenantroline, 2,2'Bipyridyl and Related Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1978.
150. G.A.L'Heureux e A.E. Martell, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 481 (1966).
151. E. John, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 325 (1981).
152. A.C. Massabni, "Estrutura e Propriedades de Complexos de Cobre(II)", Tese de Livre-Docência, IQAr.-UNESP, Araraquara, 1981.
153. a) I. Fabián e H. Diebler, Inorg. Chem., 26, 925 (1987) e referências contidas nesse artigo; b) K.N. Leong e M.W. Lister, Can. J. Chem., 50, 1461 (1972).
154. E. John, Microchem. J., 26, 174 (1981).
155. G.R. Choppin, P.A. Bertrand, Y. Hasegawa e E.N. Rizkalla, Inorg. Chem., 21, 3722 (1982).
156. R.M. Smith e A.E. Martell, "Critical Stability Constants", Vol. 4, Inorganic Complexes, Plenum Press, New York, 1976.
157. P.W. Linder e K. Murray, Talanta, 29, 377 (1982).
158. F. Maggio, V. Romano e L. Pellerito, Ann. Chim. (Rome), 57, 191 (1967).
159. E. Oliveira, "Aproveitamento Analítico da Reação Cobre(II)-Azoteto, Equilíbrios e Dados Termodinâmicos", Tese de Doutorado, Instituto de Química - USP, 1974, p. 146.

160. J. Kielland, J. Am. Chem. Soc., 59, 1675 (1937).
161. E.F.A. Neves, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 571 (1971).
162. R.D. Hancock e F. Marsicano, Inorg. Chem., 19, 2709 (1980).
163. E. Gelles e R.W. Hay, J. Chem. Soc., 3673 (1958).
164. L.G. Sillén e A.E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publications N°s. 17 (1964) and 25 (1971), The Chemical Society, London.
165. D.D. Perrin, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes" Part B: Organic Ligands, Pergamon Press, Oxford, 1979.
166. A.E. Martell e R.M. Smith, "Critical Stability Constants", Vol. 3: Other Organic Ligands, Plenum Press, New York, 1977.
167. E.H. Abbott e A.E. Martell, J. Am. Chem. Soc., 91, 6931 (1969).
168. G. Kubala e A.E. Martell, Inorg. Chem., 21, 3007 (1982).
169. K.N. Leong e D.L. Leussing, Proc. XIV Internat. Conf. Coord. Chem., Toronto, Canada, 1972, pp. 608-610.
170. a) K.B. Yatsimirskii e V.P. Vasil'ev, "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon Press, London, 1960; b) Z.A. Sheka, M.A. Ablova, E.I. Sinyavskaya e K.B. Yatsimirskii, Russ. J. Inorg. Chem., 14, 1625 (1969).

171. E. Högfelddt, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes" Part A: Inorganic Ligands, Pergamon Press, Oxford, 1982.
172. a) E.P. Serjeant e B. Dempsey, "Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Oxford, 1979; b) D.D. Perrin, B. Dempsey e E.P. Serjeant, "pKa Prediction of Organic Acids and Bases", Chapman & Hall, London, 1981.
173. T. Matusinović e I. Filipović, *Talanta*, 28, 199 (1981).
174. M.E.V. Suárez, J.O.G. Pecchioni e E.F.A. Neves, *An. V Simp. bras. Eletroq. Eletroan.*, 1986, pp. 775-780.
- 175. K.G. Ashurst e R.D. Hancock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1701 (1977).
176. R.D. Hancock e B.S. Nakani, *S. Afr. J. Chem.*, 35 153 (1982).
- 177. B.S. Nakani e R.D. Hancock, *J. Coord. Chem.*, 13, 143 (1984).
- ~ 178. R.D. Hancock e F. Marsicano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1096 (1976)
179. R.M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5059 (1958).
180. A. Robertis, C. Stefano, C. Rigano, S. Sammartano e R. Scarcella, *J. Chem. Research (S)*, 42 (1985); *(M)*, 629 (1985).
181. H. Itoh, N. Itoh e Y. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 57, 716 (1984).
182. V.K. Rao, G.R. Mahajan e P.R. Natarajan, *Inorg. Chim. Acta*, 128, 131 (1987).

183. R.M. Smith, A.E. Martell e R.J. Motekaitis, *Inorg. Chim. Acta*, 99, 207 (1985).
184. A.E. Martell, R.J. Motekaitis e R.M. Smith, "Speciation of Metal Complexes and Methods of Predicting Thermodynamics of Metal-Ligand Reactions" *em* "Environmental Inorganic Chemistry" (K.J. Irgolic e A.E. Martell, Eds.), VCH Publishers, Deerfield Beach, USA., 1985, pp. 89-115.
185. P.H. Tedesco e A. Igea, *An. Asoc. Quím., Argent.*, 73, 319 (1985).
186. C.F. Baes Jr. e R.E. Mesmer, "The Hydrolysis of Cations", Wiley, New York, 1976.
187. B. Allard, H. Kipatsi e J.O. Liljezin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1015 (1980).
188. P.L. Brown, R.N. Sylva e J. Ellis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 723 (1985).
189. G.R. Choppin, *J. Less-Common Met.*, 112, 193 (1985).
190. B.A. Miller e D.L. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7146 (1985).
191. O. Exner, "A Critical Compilation of Substituent Constants" *em* "Correlation Analysis in Chemistry - Recent Advances" (N.B. Chapman e J. Shorter, Eds.), Plenum Press, New York, 1978, pp. 439-540.
192. C. Hansch e A. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley, New York, 1979.

193. G.R. Choppin e L.H.J. Lajunen, *Inorg. Chem.*, 25, 3512 (1986).
194. A. Izquierdo, L. Garcia-Puignou e J. Guasch, *Polyedron*, 5, 1253 (1986).
195. Y. Marcus e I. Eliezer, *Coord. Chem. Rev.*, 4, 273 (1969).
196. P.K. Bhattachachya, *J. Scient. Ind. Research*, 40, 382 (1981).
197. R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, 45, 581, 643 (1968).
198. K. Irie e K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53, 1366 (1980).
199. G. Wulfsberg, J. Yanisch, R. Meyer, J. Bowers e M. Essig, *Inorg. Chem.*, 23, 715 (1984) e referências contidas nesse artigo.
200. A.K. Prokof'ev, *Russ. Chem. Rev.*, 45, 519 (1976).
201. M.J. Burk, R.H. Crabtree e E.M. Holt, *Organometallics*, 3, 638 (1984).
202. K.N. Sahu, *J. Indian Chem. Soc.*, 53, 657 (1976).
203. M.A. Cabras e M.A. Zoroddu, *Inorg. Chim. Acta*, 117, 5 (1986).
204. J.F. Rusling, *Anal. Chem.*, 55, 1713, 1719 (1983).
205. R.D. Hancock, "Factors Influencing the Coordination Chemistry of Metal Ions in Aqueous Solutions" em "Environmental Inorganic Chemistry" (K.J. Irgolic e A.E. Martell, Eds.), V.C.H. Publishers, Deerfield Beach, U.S.A., 1985, pp. 117-133.

206. S. Sammartano e colab., a) *Transition Met. Chem.*, 7, 109 (1982); b) *Talanta*, 30, 81 (1983); c) *Ann. Chim. (Rome)*, 73, 741 (1983); d) *Transition Met. Chem.*, 9, 385 (1984); e) *Talanta*, 32, 78 (1985); f) *Ann. Chim. (Rome)*, 75, 115 (1985); g) *Anal. Chem.*, 57, 2956 (1985); h) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2353 (1985).
207. G. Biedermann e J. Glaser, *Acta Chem. Scand.*, A40, 331 (1986).
208. R. Petrola, P. Lampén e S. Lindroos, *Talanta*, 34, 445 (1987).
209. M. Molina, "Tendências e Perspectivas no Estudo de Equilíbrios em Solução", Conferência Plenária, IV Encontro Nacional de Química Analítica, São Paulo, setembro (1987).
210. B. Singh e S. Singh, *Anal. Chim. Acta*, 14, 505 (1956).
211. H.A. Flaschka, "EDTA Titrations", 2^a Ed., Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 85.
212. H.S. Harned e R.W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 65 (1933).
213. L. Meites, "Handbook of Analytical Chemistry", Mc Graw-Hill, New York, 1963, Seção 1, p.8.
214. W.A.E. Mc Bryde, *Analyst*, 94, 337 (1969); 96, 739 (1971).

ERRATA

Nos rodapés das Tabelas V a XIII (pp. 40-48) onde se

lê:

$$* X = (A_{\lambda} - A_I) / [H]$$

leia-se:

$$* X = (A_{\lambda} - A_I) / (A_M - A_{\lambda})$$