

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENTRE A DIMETILETILENOURÉIA E HALETOS DE Zn(II), Cd(II) E Hg(II): SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA
Robson Fernandes de Farias

Departamento de Química - Universidade Federal de Roraima - UFRR - Campus do Paricarana - Av. Venezuela, s/n, Jd. Floresta, 69310-270 - Boa Vista - RR

Ótom Anselmo de Oliveira

Departamento de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN - Campus Central - Av. Senador Salgado Filho, s/n, Lagoa Nova - CP 1662 - 59072-970 - Natal - RN

Recebido em 31/3/95; aceito em 16/11/95

COORDINATION COMPOUNDS OF DIMETHYLETHYLENEUREA WITH Zn (II), Cd (II) AND Hg (II): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMOCHEMISTRY. 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinone (Dimethylethyleneurea - DMEU), a relatively new non-aqueous solvent of high polarity, was used as ligand in the preparation of nine coordination compounds with some zinc group halides. The compounds were characterized by elemental analysis, IR, TGA, DTA and DSC. The metal-oxygen bond enthalpies were estimated, as well another thermochemical parameters.

Keywords: dimethylethyleneurea; coordination compounds; thermochemistry.

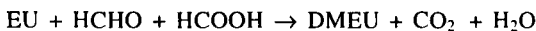
INTRODUÇÃO

A dimetiletlenouréia (uma amida líquida, incolor), vem sendo estudada a vários anos, tendo muitas das suas propriedades físicas e químicas já determinadas¹⁻¹⁴, chegando a ser utilizada como solvente em sínteses ou estudos espectroscópicos^{15,16}.

Em química de coordenação, porém, a sua utilização não tem sido muito extensa (relativamente a outros ligantes), o que implica na possibilidade de novos estudos envolvendo-a, a fim de que suas propriedades químicas possam ser melhor estabelecidas. Neste sentido, as estimativas das entalpias de ligação metal-oxigênio mostram-se particularmente valiosas.

PARTE EXPERIMENTAL
Síntese do Ligante

A síntese da DMEU foi efetuada, seguindo-se o método de Eschweiler-Clark, conforme descrito na literatura¹⁷: a solução resultante da mistura entre 43 g de etilenouréia, 95 mL de formaldeído 37% e 187,2 mL de ácido fórmico 99% foi deixada em refluxo por 48 horas;



O processo de purificação utilizado foi a destilação à vácuo, obtendo-se ao final um líquido oleoso e incolor, de odor característico, com um rendimento de aproximadamente 70%.

Síntese e Análise Elementar dos Compostos

Com exceção do composto com iodeto de mercúrio, todos os demais compostos foram sintetizados por mistura direta entre o haleto e o ligante, sendo este último adicionado em excesso

para garantir a "saturação" da esfera de coordenação do metal; a mistura era deixada em agitação por 24 horas, seguindo-se a lavagem do composto com éter etílico e posterior secagem à vácuo.

Para os compostos com o iodeto e o brometo de cádmio, e com o cloreto de mercúrio, a mistura entre uma solução do haleto em éter etílico e o ligante também foi utilizada como via de síntese, sendo observada imediata precipitação dos compostos. Para o composto com iodeto de mercúrio, esta foi a única via de síntese utilizada, sendo mal sucedidas as tentativas de obter-se o composto por mistura direta entre haleto e ligante.

Os teores de metal nos compostos foram determinados por titulação complexométrica com uma solução 0,01 M de EDTA, sendo os teores dos haletos determinados por titulação potenciométrica com uma solução 0,1 M de AgNO_3 ¹⁸. Os teores de C, N e H foram determinados em microanalisador do IQ da USP.

Com exceção do composto com cloreto de mercúrio, para o qual foram obtidos cristais, todos os demais compostos foram obtidos sob a forma de pó. O composto com iodeto de mercúrio apresenta coloração amarelo-clara, sendo os demais brancos ou de coloração creme.

A existência de alguns compostos com número fracionário de ligantes, sugere que, para estes, ocorreu o fenômeno de polimerização.

Aparelhagem

Os espectros de IV foram obtidos em pastilhas de KBr num 16 FPC FT-IR da Perkin-Elmer.

As curvas TG, DTA e DSC foram obtidas num TGA 7, DTA 1700 e DSC 7 respectivamente, todos da Perkin-Elmer.

As medidas das entalpias de dissolução dos haletos, ligante e compostos a partir das quais os valores dos parâmetros termoquímicos foram calculados, foram efetuadas em um calorímetro construído no D.Q. da UFRN (ver apêndice), tendo sido utilizado etanol como solvente calorimétrico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO
Infravermelho

Todos os compostos apresentam, em seus espectros de IV (tab.1), a banda referente ao estiramento C=O em regiões de menor número de onda, quando comparados com o ligante livre,

enquanto as bandas referentes aos estiramentos C-N simétrico e assimétrico encontram-se em regiões de maior número de onda, o que evidencia que a coordenação entre a DMEU e o metal se dá, em todos os casos, via **oxigênio carbonílico**¹⁹⁻²⁹.

Tabela 1. Principais bandas na região do infravermelho para a DMEU e seus compostos com os haletos do grupo do zinco (cm^{-1}).

composto	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}-\text{N}_{(\text{ass.})}$	$\nu\text{C}-\text{N}_{(\text{sim.})}$
DMEU	1700	1505	1290
$\text{Zn}(\text{DMEU})_2\text{Cl}_2$	1670	1544	1296
$\text{Zn}(\text{DMEU})_2\text{Br}_2$	1666	1538	1296
$\text{Zn}(\text{DMEU})_2\text{I}_2$	1660	1538	1302
$\text{Cd}(\text{DMEU})_{1,5}\text{Cl}_2$	1666	1518	1294
$\text{Cd}(\text{DMEU})_{1,5}\text{Br}_2$	1666	1524	1296
$\text{Cd}(\text{DMEU})_2\text{I}_2$	1666	1518	1292
$\text{Hg}(\text{DMEU})_{1,5}\text{Cl}_2$	1676	1560	1292
$\text{Hg}(\text{DMEU})_{2,5}\text{Br}_2$	1668	1520	1286
$\text{Hg}(\text{DMEU})_2\text{I}_2$	1670	1522	1298

Três fatores podem ser apontados como responsáveis pela coordenação via carbonila: o efeito indutivo dos dois grupos metila, o que aumenta a basicidade da carbonila; o impedimento estérico exercido pelos dois grupos metila sobre os átomos de nitrogênio, diminuindo grandemente a possibilidade destes se constituírem em posições para coordenação e, por último, a deslocalização do par de elétrons livres de cada um dos átomos de nitrogênio, o que também contribui para o aumento da densidade eletrônica na carbonila.

Para os compostos com haletos de zinco, um desdobramento (cloreto) ou alargamento (brometo) da banda $\text{C}=\text{O}$ foi observado, fato que está de acordo com a atribuição feita por Berni³⁰ para a referida banda, considerando-a como sendo: $\nu(\text{C}=\text{O})+\delta(\text{OCN})$, e afirmando que, quando da ocorrência da coordenação, um dos dois fenômenos poderia ser observado: um alargamento da banda, ou resolução em seus componentes.

Fato importante a ser notado, refere-se aos abaixamentos

das frequências de estiramento $\text{C}=\text{O}$ para os compostos com haletos de zinco: os abaixamentos (em relação ao ligante livre), tornam-se progressivamente maiores aos passarmos de cloreto para iodeto, o que determina que, a densidade eletrônica internuclear metal-oxigênio aumenta no mesmo sentido (ou seja, as ligações metal-oxigênio tornam-se progressivamente mais fortes).

TG, DTA e DSC

Nos compostos de zinco e cádmio, a decomposição térmica inicia-se pela saída dos ligantes, ocorrendo em seguida a sublimação do haleto, exceção feita ao $\text{Cd}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_2$, para o qual pode ser verificada a fusão do haleto (um pico endotérmico entre 550° e 600°C na curva DTA). Os percentuais de perda de massa calculados, encontram-se em boa concordância com as fórmulas propostas para os compostos (tab.2).

Para os compostos com haletos de Cd, pode-se observar faixas com perda de massa nula, separando as etapas de saída do ligante e sublimação do haleto (fig.1). Para os compostos com haletos de Zn, apenas uma leve inflexão separa as etapas de perda de massa anteriormente descritas (fig.2), enquanto que, nos compostos com haletos de Hg (fig.3), pode-se supor a ocorrência de superposição das duas etapas, ou mesmo a ocorrência de sublimação do composto como um todo. Estes fatos podem ser explicados em termos das baixas temperaturas de sublimação dos haletos de mercúrio, quando comparados aos de zinco e cádmio.

Para todos os compostos, os picos endotérmicos nas curvas DTA apresentam correspondência com as etapas de perda de massa (e algumas vezes fusão).

Os intervalos de fusão obtidos via DSC, permitem afirmar serem os compostos com haletos de zinco, os únicos a existir na fase líquida, ou seja, estes são os únicos a fundir antes de iniciar-se a decomposição térmica.

Com base nas curvas TG, as seguintes ordens de estabilidade térmica podem ser apontadas;

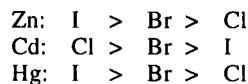


Tabela 2. Resultados da termogravimetria para os compostos entre a DMEU e haletos do grupo do zinco.

Composto	Faixa de Temp. (°C)	% perda de massa	Atribuição
$\text{Zn}(\text{dmeu})_2\text{Cl}_2$	~78 a ~366	~63	$\text{Zn}(\text{dmeu})_2\text{Cl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(\text{s})} + 2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~367 a ~368	~33	$\text{ZnCl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{ZnCl}_{2(\text{g})}$
$\text{Zn}(\text{dmeu})_2\text{Br}_2$	~82 a ~316	~46	$\text{Zn}(\text{dmeu})_2\text{Br}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{ZnBr}_{2(\text{s})} + 2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~317 a ~517	~53	$\text{ZnBr}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{ZnBr}_{2(\text{g})}$
$\text{Zn}(\text{dmeu})_2\text{I}_2$	~96 a ~309	~41	$\text{Zn}(\text{dmeu})_2\text{I}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{ZnI}_{2(\text{s})} + 2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~310 a ~467	~59	$\text{ZnI}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{ZnI}_{2(\text{g})}$
$\text{Cd}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_2$	~103 a ~171	~13	$\text{Cd}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Cd}(\text{dmeu})\text{Cl}_{2(\text{s})} + 1/2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~172 a ~303	~25	$\text{Cd}(\text{dmeu})\text{Cl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{CdCl}_{2(\text{s})} + \text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~380 a ~690	~59	$\text{CdCl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{CdCl}_{2(\text{l})} \rightarrow \text{CdCl}_{2(\text{g})}$
$\text{Cd}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Br}_2$	~87 a ~352	~34	$\text{Cd}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Br}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{CdBr}_{2(\text{s})} + 3/2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~445 a ~625	~59	$\text{CdBr}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{CdBr}_{2(\text{g})}$
$\text{Cd}(\text{dmeu})_2\text{I}_2$	~52 a ~287	~37	$\text{Cd}(\text{dmeu})_2\text{I}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{CdI}_{2(\text{s})} + 2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$
	~288 a ~500	~63	$\text{CdI}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{CdI}_{2(\text{g})}$
$\text{Hg}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_2$	~60 a ~384	~100	$\text{Hg}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{HgCl}_{2(\text{g})} + 3/2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$ e/ou $\text{Hg}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Hg}(\text{dmeu})_{1,5}\text{Cl}_{2(\text{g})}$
$\text{Hg}(\text{dmeu})_{2,5}\text{Br}_2$	~96 a ~310	~98	$\text{Hg}(\text{dmeu})_{2,5}\text{Br}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{HgBr}_{2(\text{g})} + 5/2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$ e/ou $\text{Hg}(\text{dmeu})_{2,5}\text{Br}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Hg}(\text{dmeu})_{2,5}\text{Br}_{2(\text{g})}$
$\text{Hg}(\text{dmeu})_2\text{I}_2$	~129 a ~419	~86	$\text{Hg}(\text{dmeu})_2\text{I}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{HgI}_{2(\text{g})} + 2.\text{dmeu}_{(\text{g})}$ e/ou $\text{Hg}(\text{dmeu})_2\text{I}_{2(\text{s})} \rightarrow \text{Hg}(\text{dmeu})_2\text{I}_{2(\text{g})}$

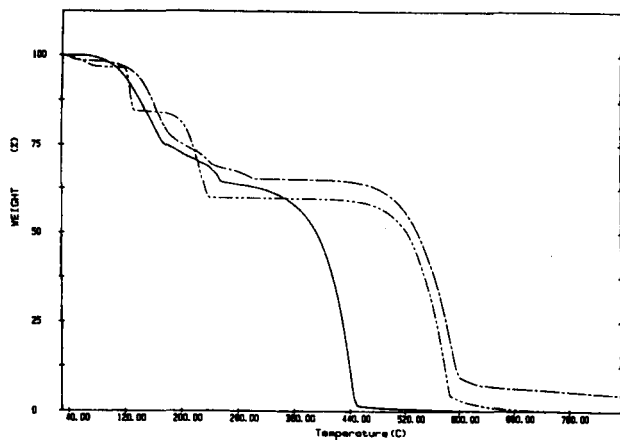


Figura 1. Curvas TG dos compostos entre a DMEU e haletos de Cd.
 $Cd(dmeu)_{1,5}Cl_2$ (— · — · —);
 $Cd(dmeu)_{1,5}Br_2$ (— · — · —);
 $Cd(dmeu)_2I_2$ (—).

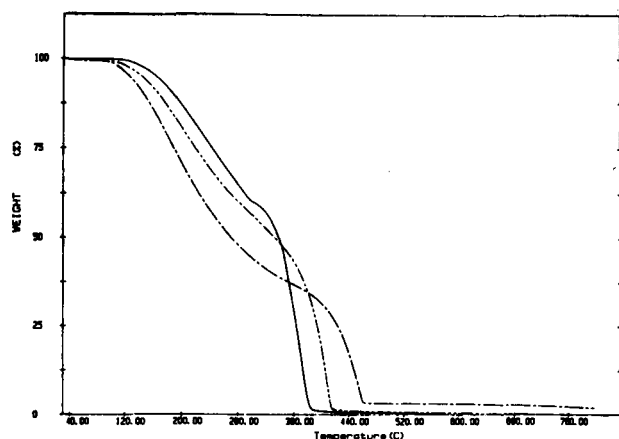


Figura 2. Curvas TG dos compostos entre a DMEU e haletos de Zn.
 $Zn(dmeu)_2Cl_2$ (— · — · —);
 $Zn(dmeu)_2Br_2$ (— · — · —);
 $Zn(dmeu)_2I_2$ (—).

Análise Calométrica

Os parâmetros termoquímicos, que tiveram seus valores calculados (tab.3), conforme descrito na literatura³¹, referem-se aos seguintes processos:

- (1) $MX_{2(s)} + ndmeu_{(l)} = M(dmeu)_nX_{2(s)}$; $\Delta_r H_m^\circ$
- (2) $M(dmeu)_nX_{2(s)} = MX_{2(s)} + ndmeu_{(g)}$; $\Delta_D H_m^\circ$
- (3) $MX_{2(g)} + ndmeu_{(g)} = M(dmeu)_nX_{2(s)}$; $\Delta_M H_m^\circ$
- (4) $MX_{2(g)} + ndmeu_{(g)} = M(dmeu)_nX_{2(g)}$; $\Delta_g H_m^\circ$

sendo $\bar{D}(M-O)$ a entalpia de ligação metal-oxigênio, estimada como sendo igual a $-\Delta_g H_m^\circ/n$, onde n é o número de ligantes.

Tabela 3. Parâmetros termoquímicos para os compostos entre a DMEU e os haletos do grupo do zinco ($kJ\ mol^{-1}$).

composto	$\Delta_r H_m^\circ$	$\Delta_D H_m^\circ$	$\Delta_M H_m^\circ$	$\Delta_g H_m^\circ$	$\bar{D}(M-O)$
$Zn(DMEU)_2Cl_2$	$-67,307 \pm 0,763$	187,4	-336,4	-276,3	138,9
$Zn(DMEU)_2Br_2$	$-84,704 \pm 2,185$	203,8	-334,8	-274,7	137,3
$Cd(DMEU)_{1,5}Cl_2$	$-21,233 \pm 1,652$	111,3	-292,5	-232,4	154,9
$Cd(DMEU)_{1,5}Br_2$	$-34,794 \pm 0,618$	124,9	-276,4	-216,3	144,2
$Cd(DMEU)_2I_2$	$-51,328 \pm 0,240$	171,5	-309,2	-249,1	124,5
$Hg(DMEU)_{1,5}Cl_2$	$-25,793 \pm 0,385$	115,9	-198,7	-138,6	92,42

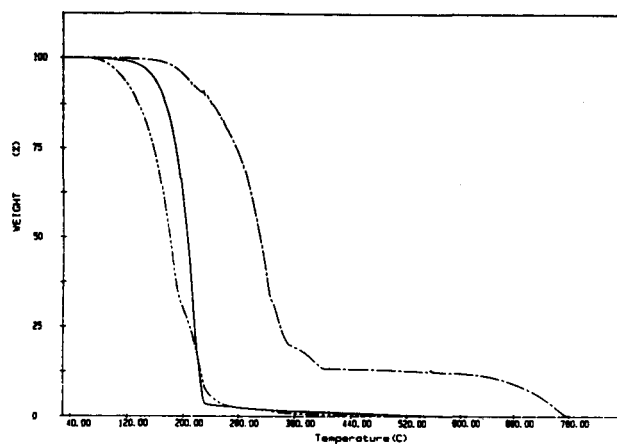
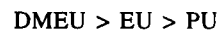


Figura 3. Curvas TG dos compostos entre a DMEU e haletos de Hg.
 $Hg(dmeu)_{1,5}Cl_2$ (— · — · —);
 $Hg(dmeu)_{2,5}Br_2$ (— · — · —);
 $Hg(dmeu)_2I_2$ (—).

Analisando os dados da tabela 3, podemos verificar que, para os compostos com haletos de zinco, os valores calculados para os parâmetros $\Delta_r H_m^\circ$ e $\Delta_D H_m^\circ$ estão em concordância com a ordem de estabilidade térmica observada, fato que não é verificado para os compostos com haletos de cádmio, para os quais a ordem é exatamente oposta, sendo que, para estes compostos, apenas o parâmetro $\bar{D}(M-O)$ concorda com a ordem de estabilidade térmica.

Como citado anteriormente, os compostos com haletos de zinco apresentam um desdobramento, ou alargamento da banda $C=O$. Curiosamente, estes são os que apresentam os maiores valores para $\Delta_r H_m^\circ$, o que nos leva a levantar a seguinte hipótese: para que ocorra o desdobramento ou alargamento da banda $\nu C=O$ na molécula, é necessário que a interação entre o íon metálico e o ligante atinja uma força mínima, sendo possível avaliar o efeito dessa força através do valor do parâmetro $\Delta_r H_m^\circ$. Quanto maior o valor absoluto de $\Delta_r H_m^\circ$ (mais exotérmico), maior será a força de interação entre o ligante e o íon metálico, sendo que, dentro de um certo limite (caso do $Zn(dmeu)_2Cl_2$), ocorrerá a resolução da banda em seus componentes. Caso a interação seja muito mais forte que o limite mínimo (caso do $Zn(dmeu)_2Br_2$), ocorrerá um alargamento da banda, sem que se possa distinguir no espectro as contribuições separadas de cada componente.

Comparando-se os valores de $\Delta_r H_m^\circ$ obtidos para os compostos entre os haletos de Zn e a EU (etilenouréia) e a PU (propilenou-réia)³² (tab.4), com os do presente trabalho, a seguinte ordem relativa de basicidades pode ser estabelecida,



com a maior basicidade da DMEU em relação à EU, podendo ser explicada em termos do efeito indutivo positivo exercido pelos dois grupos metila sobre a molécula na DMEU.

Um fato importante a ser observado na tabela 4, é a diminuição dos valores de $\Delta_r H_m^\circ$ ao passarmos de cloreto para

Tabela 4. Valores de $\Delta_r H_m^\circ$ para compostos entre haletos de zinco, a DMEU, a EU e a PU (kJ mol^{-1}).

composto	$\Delta_r H_m^\circ$
Zn(DMEU) ₂ Cl ₂	-67,307
Zn(DMEU) ₂ Br ₂	-83,704
Zn(EU) ₂ Cl ₂	-46,044
Zn(EU) ₂ Br ₂	-45,352
Zn(EU) ₂ I ₂	-59,196
Zn(PU) ₂ Cl ₂	-44,262
Zn(PU) ₂ Br ₂	-37,750
Zn(PU) ₂ I ₂	-46,956

brometo, e o aumento ao passarmos de brometo para iodeto nos compostos com a EU e a PU, o que não é observado para os compostos com a DMEU.

Podemos explicar este fenômeno, com base na dureza relativa do cátion metálico: o zinco, por ser um ácido de dureza intermediária, tende a formar ligações mais fortes com o íon brometo, uma base de dureza intermediária e, conseqüentemente, uma ligação mais fraca com a molécula do ligante, levando a um abaixamento no valor de $\Delta_r H_m^\circ$.

Tal explicação parece falhar para o caso da DMEU, para a qual o referido abaixamento não é observado. Porém, devemos novamente considerar o efeito indutivo positivo dos grupos metila, tornando o oxigênio carbonílico uma base mais mole na molécula da DMEU do que nas moléculas de EU e PU.

O cádmio, por sua vez, por ser um ácido mole, tende a formar ligações cada vez mais fortes com o ânion ao passarmos de cloreto para iodeto, devendo-se esperar, portanto, uma diminuição progressiva nos valores das entalpias de ligação metal-oxigênio, fato que é realmente observado, não apenas para os compostos com a DMEU, mas também para compostos com DMF (dimetilformamida)³¹, a DMA (dimetilacetamida)³³ e a TMU (tetrametiluréia)³⁴.

APÊNDICE

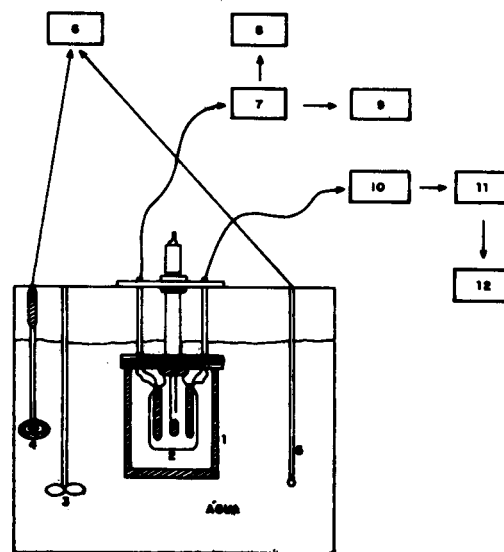
O calorímetro utilizado neste trabalho, foi construído no laboratório de termoquímica da UFRN (figs. 4 e 5). O calorímetro é constituído por um recipiente de latão cromado (cilíndrico, com ~13 cm de altura e ~10,5 cm de diâmetro externo), um sistema de agitação e de quebra-ampolas, pelo porta-ampolas e pelo vaso de reação (de vidro, com capacidade para ~80mL), o qual possui uma resistência padrão (35,2 Ohms), para que seja efetuada a calibração do sistema, além de um termistor (sensor de temperatura).

O dispositivo de agitação e de quebra-ampolas é constituído pelo porta-ampolas e por um estilete de aço inoxidável. O porta-ampolas encontra-se fixado a um rotor de teflon que permite a passagem do estilete, que por sua vez encontra-se fixado a um segundo rotor, situado acima do primeiro, suportado por uma mola e por pinos fixos.

No decorrer da agitação, os dois giram simultaneamente. Para iniciar-se o processo de dissolução, pressiona-se a parte superior do rotor, permitindo-se a descida da ponta do estilete, ocorrendo então a quebra da ampola (na qual se encontra a amostra).

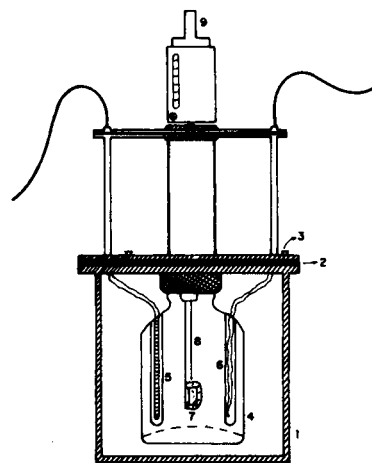
O dispositivo de agitação e quebra-ampolas, juntamente com o vaso de reação, permanecem fixos na tampa do recipiente de latão, sendo que, o vaso de reação pode ser conectado-desconectado à tampa, por um sistema de rosca. A tampa do recipiente de latão é conectada ao corpo, por três parafusos. Entre a tampa e o corpo do recipiente encontra-se uma camada de borracha de silicone, para garantir a vedação do sistema.

O termistor está ligado a um dos braços de uma ponte de Wheatstone, que se liga a um galvanômetro eletrônico, capaz de detectar uma variação de temperatura da ordem de $5 \times 10^5 \text{K}$, estando a saída deste último acoplada a um registrador.



1. Recipiente de latão cromado
2. Vaso de reação
3. Hélice para agitação do banho de água
4. Aquecedor elétrico
5. Sensor de temperatura do banho
6. Controlador de temperatura
7. Fonte estabilizada de tensão
8. Cronômetro
9. Potenciômetro
10. Ponte de Wheatstone
11. Galvanômetro eletrônico
12. Registrador

Figura 4. Diagrama de blocos-calorímetro - DQ-UFRN.



1. Recipiente de latão cromado
2. Camada de borracha de silicone (para vedação)
3. Parafusos para fixação da tampa do recipiente
4. Vaso de reação
5. Resistência de aquecimento
6. Termistor
7. Porta ampolas (com ampola)
8. Estilete de inox para quebra da ampola
9. Dispositivo para quebra da ampola

Figura 5. Reator-calorímetro - DQ-UFRN.

A resistência utilizada para a calibração, encontra-se ligada a um cronômetro e a uma fonte de tensão (estabilizada), estes

dispositivos em conjunto, são utilizados para calibrar eletricamente o calorímetro.

REFERÊNCIAS

1. Kuya, M. K. et al.; *An. Acad. Bras. Ciênc.* **1984**, *56*, 147.
2. Otero, J. C. et al.; *Vibrat. Spectroscopy* **1991**, *1*, 395.
3. Konh, H. et al.; *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 941.
4. Preez, J.G.H. et al.; *Inorg. Chem. Acta* **1987**, *129*, 289.
5. Aitken, C. T. & Onyszchuk, M.; *Org. Chem.* **1985**, *295*, 149.
6. Lumbroso, H. & Curé, J.; *J. Mol. Struc.* **1990**, *239*, 219.
7. Dogan, I. et al.; *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1987.
8. Marongiu, B. et al.; *J. Mol. Liq.* **1985**, *30*, 139.
9. Kneisl, P. & Zondlo, J. W.; *J. Chem. Eng. Data* **1987**, *32*, 11.
10. Rosenfarb, J. et al.; *J. Chem. Eng. Data* **1976**, *21*, 150.
11. Cerioni, G. et al.; *Spec. Acta.* **1983**, *29A*, 929.
12. Kalinowski, H. & Kessler, H.; *Org. Mag. Res.* **1974**, *6*, 305.
13. Maria, P. C. & Gal, J. F.; *Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1296.
14. Fukushima, K. & Haraoka, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2464.
15. Sakurai, H & Kondo, F.; *J. Org. Chem.* **1976**, *117*, 149.
16. Rosenfarb, J. & Caruzo, J. A.; *Can J. Chem.* **1976**, *54*, 3492.
17. Jansen, A. B. A. & Stokes, P. J.; *J. Chem. Soc.* **1962**, 4909.
18. Jeffery, G. H. et al.; Vogel - *Análise Analítica Química Quantitativa*, Ed. Guanabara Koogan, São Paulo, 1992.
19. Airoldi, C.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 998.
20. Kwiatkowski, E. & Trojanowski, J.; *Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 979.
21. Madan, S. K. & Denk, H. H.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 1049.
22. Costamagna, J. A. & Levitus, R.; *Inorg. Nucl. Chem.* **1996**, *28*, 2685.
23. Vicentini, G. & Nunes, D. S. J.; *An. Acad. Bras. Ciên.* **1974**, *46,5*.
24. Vicentini, G. & Matos, J. E. X.; *An. Acad. Bras. Ciên.* **1976**, *48*, 701.
25. Rivest, R.; *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 2234.
26. Barbier, J. P. & Hugel; *Inorg. Chem. Acta* **1974**, *10*, 93.
27. Penland, R. B. et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *79*, 1575.
28. Aggawal, R. C & Singh, P. P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 2597.
29. Chatterjee, K. K. & Porter, G. B.; *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 860.
30. Berni, J. et al.; *Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 807.
31. Oliveira, O. A. et al.; *Inorg. Chem.* **1983**, *22*.
32. Medeiros, J. V.; *Relatório Esp. em Química*, UFRN, 1987.
33. Simoni, J. A.; Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 1978.
34. Assunção, F. P.; Tese de Doutorado, UNICAMP, 1980.