

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ADUTOS DE AMIDAS COM TRICLORETOS
DE ANTIMÔNIO E BISMUTO: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA. (m+p)

CLAUDIO AIROLDI (5)

Tese de Livre Docência

CAMPINAS

1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho

a Lucia,

Flavia, Giovana, Renata e Rogério.

PREFÁCIO

Desde o início o nosso intuito foi desenvolver um trabalho de pesquisa na área de Química Inorgânica, visando o aproveitamento das nossas condições atuais. Acreditamos que o nosso objetivo tenha sido totalmente atingido, uma vez que tentamos usar o maior número possível de técnicas disponíveis, para que se pudesse bem caracterizar os adutos isolados e tirar conclusões sobre o sistema em estudo.

A tese foi dividida em capítulos, abrangendo inicialmente um apanhado bibliográfico para que o problema fosse apresentado. A partir daí, a sequência de idéias mostram como as conclusões foram tiradas a respeito de estrutura, até chegar na energética envolvida na formação dos adutos.

Demos ênfase especial à parte termoquímica, já que esta tem sido a meta de várias pesquisas desenvolvidas ou em desenvolvimento em nosso laboratório. Historicamente podemos dizer que a termoquímica aqui desenvolvida, teve início por volta de 1972, quando foi construído um calorímetro para o estudo de interações de espécies iônicas em solução. Porém, dada às dificuldades técnicas encontradas para se detectar estas interações, este sistema foi abandonado. Daí o marco inicial pode ser tomado como 1974, quando nosso Instituto adquiriu o sistema calorimétrico LKB e após as costumeiras adaptações, começaram os trabalhos. Assim sendo, até agora cinco teses de mestrado e uma de doutoramento já foram feitas, duas teses de doutoramento encontram-se em fase adiantada, além de outras em andamento, sob nossa orientação ou de outros professores.

Como esta é uma tese de Livre Docência, queremos render homenagem sincera a todos aqueles que se dedicam à difícil tarefa de nosso ensino. Destaque especial mereceram e continuam a merecer

aqueles que nos ensinaram as primeiras letras, nos impulsionaram para frente e hoje fazem parte da sofrida, mal paga e desprestigia da classe de professores primários.

Ao lembrarmos os primeiros rabiscos no caderno novo, vem ãmente a minúscula escola rural, que achávamos tão grande na época. Todos os dias escrevíamos o cabeçalho - Escola Mista da Fazenda Cabrini, com cuidado, dedicação e a certeza que naquele dia, tínhamos coisas novas para apreender. A professora era a mocinha que vinha da cidade, enfrentava todas as dificuldades de distância para chegar na hora certa.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, muitas pessoas tiveram participação. Uma participação indireta pode ser evidenciada com aqueles que no trabalho diário mantiveram ou melhoraram a infra-estrutura necessária para a pesquisa. Assim devemos agradecer a todo pessoal administrativo e técnico do Instituto. A participação mais direta de colegas que nos facilitaram no trabalho experimental e pacientemente discutiram conosco. Em particular, as discussões que vimos fazendo continuamente, durante todos estes anos com o colega Aécio Pereira Chagas, envolvendo termoquímica, nos serviram para propiciar um melhor conhecimento do campo. Às técnicas Neusa Maria Couto de Moraes e Cássia Regina Rigoletto, ao excelente datilógrafo William Kalaf e ao pessoal da vidraria, o nosso sincero agradecimento.

Agradecemos muito à diretoria do Instituto pelas facilidades concedidas. Devemos lembrar que a saudosa pessoa do Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello muito contribuiu para que hoje tivéssemos a atual infra-estrutura necessária para a pesquisa e ensino.

Devemos ainda expressar os nossos agradecimentos aos nossos pais, que mesmo com poucas possibilidades financeiras, nos incen-

tivaram ao estudo. À esposa, filhas e filho que souberam compreender esta dedicação que fizemos nestes últimos tempos, a uma tese.

Os nossos agradecimentos ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo e ao Centro de Pesquisa da Rhodia, em Paulínia, pelas análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Finalmente, faz-se mister realçar o grande apôio financeiro proporcionado pela FINEP e FAPESP.

Campinas, março de 1979

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

	<u>Página</u>
<u>Fig.</u> 1. Raio X de $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{tu}$	5
<u>Fig.</u> 2. Raio X de $3\text{BiCl}_3 \cdot 4\text{tc}$	6
<u>Fig.</u> 3. Raio X de $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{etu}$	6
<u>Fig.</u> 4. Frasco de Schlenk	14
<u>Fig.</u> 5. Sistema de vácuo	16
<u>Fig.</u> 6. Diagrama de bloco do aparelho LKB	23
<u>Tab.</u> 1. Entalpia de solução de THAM em HCl	25
<u>Fig.</u> 7. Entalpograma da dissolução de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	27
<u>Fig.</u> 8. Entalpograma da dissolução de BiCl_3	28
<u>Tab.</u> 2. Variação de entalpia de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acetona}$	29
<u>Fig.</u> 9. Variação de entalpia observada vs. número de moles de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	30
<u>Tab.</u> 3. Entalpias de dissolução de várias espécies	31
<u>Tab.</u> 4. Resultados analíticos	33
<u>Tab.</u> 5. Condutância molar e ponto de fusão	35
<u>Fig.</u> 10. Espectro de massa de DMF	38
<u>Fig.</u> 11. Espectro de massa de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	38
<u>Fig.</u> 12. Espectro de massa de $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	39
<u>Fig.</u> 13. Espectro de massa de DMA	39
<u>Fig.</u> 14. Espectro de massa de $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$	40
<u>Fig.</u> 15. Espectro de massa de $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$	41
<u>Fig.</u> 16. Espectro de massa de TMU	41
<u>Fig.</u> 17. Espectro de massa de $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	42
<u>Fig.</u> 18. Espectro de massa de $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	43
<u>Tab.</u> 6. Deslocamentos protônicos	44
<u>Fig.</u> 19. Espectro de RMN de acetona deuterada	45
<u>Fig.</u> 20. Espectro de RMN de $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	46
<u>Fig.</u> 21. Espectro de RMN de $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$	47
<u>Fig.</u> 22. Espectro de RMN de $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	48
<u>Fig.</u> 23. Espectro de RMN de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	49
<u>Fig.</u> 24. Espectro de RMN de $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$	50
<u>Fig.</u> 25. Espectro de RMN de $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$	51
<u>Tab.</u> 7. Frequências e atribuições para DMF, DMA e TMU ..	54
<u>Tab.</u> 8. Frequências observadas para adutos de DMF e DMA.	55
<u>Fig.</u> 26. Bandas de estiramento CO para DMF e $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$.	56

	<u>Página</u>
<u>Fig. 27.</u> Banda de estiramento CO para $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$	58
<u>Tab. 9.</u> Frequências observadas para adutos de TMU	60
<u>Fig. 28.</u> Bandas de estiramento CO para TMU e $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	61
<u>Fig. 29.</u> Banda de estiramento CO para $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	62
<u>Tab. 10.</u> Atribuição de bandas a baixas frequências	64
<u>Tab. 11.</u> Entalpias padrão de reação ácido-base	69
<u>Tab. 12.</u> Entalpias padrão de formação	71
<u>Tab. 13.</u> Entalpias padrão de formação dos adutos	71
<u>Tab. 14.</u> Entalpias de sublimação e vaporização	73
<u>Tab. 15.</u> Entalpia reticular dos adutos	73
<u>Tab. 16.</u> Entalpia padrão de decomposição	74
<u>Tab. 17.</u> Entalpias de ligação metal-oxigênio	79
<u>Tab. 18.</u> Sinópsse dos resultados termoquímicos	81

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

s	-	sólido
l	-	líquido
g	-	gás
DMF	-	N,N-dimetilformamida
DMA	-	N,N-dimetilacetamida
TMU	-	tetrametilurêia
PY	-	piridina
2,2'-bipy-		dipirina
$\phi_3\text{AsO}$	-	trifenilarsinóxido
$\phi_3\text{PO}$	-	trifenilfosfinóxido
Q_{obs}	-	entalpia observada
kJ	-	quilojoule
$\ominus$	-	designa a função padrão
$\Delta H^{\ominus}$	-	variação de entalpia padrão
$\Delta H^{\ominus}_{\text{R}}$	-	entalpia padrão de reação "ácido-base"
$\Delta H^{\ominus}_{\text{f}}$	-	entalpia padrão de formação
$\Delta H^{\ominus}_{\text{M}}$	-	entalpia reticular
$\Delta H^{\ominus}_{\text{D}}$	-	entalpia padrão de decomposição
$\Delta H^{\ominus}_{\text{V}}$	-	entalpia padrão de vaporização
$\Delta H^{\ominus}_{\text{g}}$	-	entalpia padrão de interação na fase gasosa
$\Delta H^{\ominus}(\text{M-O})$	-	entalpia de ligação metal-oxigênio

ÍNDICE

	<u>Página</u>
I. INTRODUÇÃO	1
1. Os primeiros adutos	1
2. Desenvolvimento do campo	2
3. Objetivo do trabalho	11
II. PARTE EXPERIMENTAL	13
1. Reagentes	13
Cloretos de antimônio e bismuto	13
N,N-dimetilformamida	13
N,N-dimetilacetamida	13
Tetrametilurêia	14
2. Solventes	14
Para fins preparativos	14
Para calorimetria	14
Para medidas de condutância	14
3. Preparação de adutos	15
Preparação de $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$	15
Preparação de $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$	17
Preparação de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	17
Preparação de $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	18
Preparação de $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$	18
Preparação de $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	18
Preparação de $\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	19
4. Análises elementares	19
Análise de metal	20
Análise de cloreto	20
Análise de nitrogênio	21
5. Medidas de condutância	21
6. Espectrometria de massa	21
7. Espectrofotometria infravermelho	21
8. Determinação do intervalo de fusão	22
9. Ressonância magnética protônica	22
10. Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1	23
Descrição	23
Calibração por reação	25
Efeitos de dissolução	26

III. CARACTERIZAÇÃO DOS ADUTOS	32
1. Análise elementar e dados gerais	32
2. Ponto de fusão	32
3. Condutância molar	34
4. Espectros de massa	35
5. Espectros de ressonância magnética nuclear	37
6. Espectros no infravermelho	52
7. Espectros no infravermelho à baixa frequência ...	63
Adutos BiL_3Cl_3	63
Adutos ML_2Cl_3	65
Adutos SbLCl_3	65
IV. TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS	67
1. Observações gerais	67
2. Entalpia padrão de reação ácido-base	67
3. Entalpia padrão de formação	70
4. Entalpia reticular do aduto	71
5. Entalpia padrão de decomposição	73
V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	75
VI. CONCLUSÕES GERAIS	83
VII. APÊNDICE	86
VIII. BIBLIOGRAFIA	94

RESUMO

Os adutos SbLCl_3 ($\text{L} = \text{N,N-dimetilformamida (DMF)}, \text{N,N-dimetilacetamida (DMA)}$ e $\text{tetrametilur  ia (TMU)}$), ML_2Cl_3 ($\text{M} = \text{Bi}$ para $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMA}$ e TMU , e $\text{M} = \text{Sb}$ para TMU) e BiL_3Cl_3 ($\text{L} = \text{DMA}$ e TMU) foram isolados e caracterizados por determina  o de ponto de fusão, análise elementar, espectroscopia infravermelho, espectrometria de massa, ressonância magnética nuclear e medida de condutância.

Todos os adutos sofrem decomposi  o ao aquecimento e o espectro de massa apresentou apenas as fragmenta  es dos ligantes e tricloreto. A condutância milimolar em acetona e nitrometano mostrou que os adutos não estão dissociados.

Os dados de infravermelho indicaram que os ligantes coordenavam-se ao metal pela carbonila, fato que foi confirmado por ressonância magnética nuclear. Através de espectros a baixa frequência as seguintes estruturas puderam ser propostas: octaedro com um par de elétron isolado, bipirâmide de base quadrada e bipirâmide trigonal.

Todos os adutos, tricloreto e ligantes tiveram as suas entalpias de dissolu  o em acetona determinada e através de ciclos termoquímicos foram calculados os valores de entalpia padrão para as rea  es: $\text{MCl}_3(\text{s}) + n\text{L}(\text{l}) = \text{ML}_n\text{Cl}_3(\text{s,l})$, $\Delta H_R^\ominus$; $\text{ML}_n\text{Cl}_3(\text{s,l}) = \text{MCl}_3(\text{s}) + n\text{L}(\text{g})$, $\Delta H_D^\ominus$ e $\text{MCl}_3(\text{g}) + n\text{L}(\text{g}) = \text{ML}_n\text{Cl}_3(\text{s,l})$, $\Delta H_M^\ominus$. Também foram calculados os valores das entalpias padrão de forma  o dos adutos e as entalpias de liga  o metal-oxigênio.

Os dados calorimétricos possibilitaram concluir a ordem de acidez $\text{BiCl}_3 > \text{SbCl}_3$ e de basicidade $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$. $\Delta H_M^\ominus$    proposto como o melhor parâmetro para caracterizar energeticamente os adutos.

ABSTRACT

The adducts SbLCl_3 ($\text{L} = \text{N,N-dimethylformamide (DMF), N,N-dimethylacetamide (DMA)}$ and tetramethylurea (TMU), ML_2Cl_3 ($\text{M} = \text{Bi}$ for $\text{L} = \text{DMF, DMA}$ and TMU, and $\text{M} = \text{Sb}$ for TMU) and BiL_3Cl_3 ($\text{L} = \text{DMA}$ and TMU) were isolated and characterized by melting point determination, elemental analysis, infrared spectroscopy, mass spectrometry, nuclear magnetic resonance and conductometric measurements.

All adducts decompose on heating, and mass spectra showed only the fragmentations of ligands and trichlorides. The millimolar conductance in acetone and nitromethane showed that the adducts are not dissociated.

The infrared results indicate coordination to the metal through the carbonyl group and this was confirmed by nuclear magnetic resonance. With the help of low frequency infrared spectra the following structures were proposed: octahedral with unpaired electron, square bipyramid and trigonal bipyramid.

The enthalpies of dissolution in acetone of adducts, trichlorides and ligands were determined and by means of thermochemical cycles and the standard enthalpies for the reactions: $\text{MCl}_3(\text{s}) + n\text{L}(\text{l}) = \text{ML}_n\text{Cl}_3(\text{s}, \text{l})$; $\Delta H_R^\ominus$; $\text{ML}_n\text{Cl}_3(\text{s}, \text{l}) = \text{MCl}_3(\text{s}) + n\text{L}(\text{g})$, $\Delta H_D^\ominus$ and $\text{MCl}_3(\text{g}) + n\text{L}(\text{g}) = \text{ML}_n\text{Cl}_3(\text{s}, \text{l})$, $\Delta H_M^\ominus$ were calculated. The values of standard enthalpies of formation of adducts and metal-oxygen bonds were also calculated.

The calorimetric data allow the conclusion of the acidity order $\text{BiCl}_3 > \text{SbCl}_3$ and the basicity order $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$. $\Delta H_M^\ominus$ is proposed as the best parameter to characterize the adducts energetically.

I. INTRODUÇÃO

1. Os Primeiros Adutos

Os elementos antimônio e bismuto pertencem ao grupo Vb da Ta bela Periódica, também conhecida como a família do nitrogênio, posuem, para o estado fundamental, a configuração eletrônica ns^2np^3 , sendo n o número quântico principal igual a 5 para o antimônio e 6 para o bismuto (1). Esta configuração sugere a formação de compostos trivalentes com estruturas piramidais, baseando-se em hibridização tetraédrica sp^3 , onde o par de elétrons s ocupa uma das posições desta figura geométrica.

Esta família mostra uma variação contínua em certas propriedades, uma vez que, o nitrogênio e fósforo apresentam características essencialmente covalentes, ao passo que, o bismuto mostra uma grande tendência na formação de compostos iônicos.

Antimônio e bismuto podem apresentar número de oxidação variável, no caso dos cloretos podem variar de III a V, mas, os mais estáveis são III e V (2). Os cloretos de As(V) e Bi(V) são bem menos estudados do que os cloretos de Sb(V) (3), sendo este último usado como ácido de referência para o estudo da interação ácido-base (4).

Os tricloretos desta família podem formar complexos, quer pela adição do íon cloreto ou uma molécula orgânica neutra que possui pelo menos um par de elétrons para ser doado ao metal. Neste último caso, forma-se um composto conhecido como composto de adição, numa típica reação de neutralização, onde o ácido de Lewis reage com a base de Lewis. A estereoquímica destes compostos de adição pode ser entendida, considerando a presença do par de elétrons s inerte, o qual pode distorcer as estruturas dos adutos forma

mados (5).

Na descrição de estrutura de complexos (6) feita em 1963 envolvendo haletos e bases oxigenadas, poucas são as referências citadas com Sb(III) e Bi(III). Na comparação de adutos de cloretos de antimônio com números de oxidação III e V, já notamos um número bem maior deste último em relação ao primeiro e que continua se acentuando a todo instante na literatura (7).

De acordo com Pascal (2) os primeiros adutos isolados com SbCl_3 e BiCl_3 foram os amoniacatos: $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ (8), $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (9), $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (10-12), $\text{BiCl}_3 \cdot 12,5\text{NH}_3$, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ e $\text{BiCl}_3 \cdot 0,5\text{NH}_3$ (13). São ainda descritos os compostos: $\text{SbCl}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$, $\text{BiCl}_2(\text{SO}_3\text{Cl})$, $\text{BiCl}(\text{SO}_3\text{Cl})_2$ (14), $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}$ (15), $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NOCl}$ (16) e $\text{BiCl}_3 \cdot \text{NO}_2$ (17,18). Adutos de BiCl_3 com hidrazina (19), anilina, toluidina, piridina, α -naftilamina (20), urotropina (21) e quinina (22) são descritos como ligantes que apresentam o átomo de nitrogênio coordenando ao metal.

Os adutos $\text{SbCl}_3 \cdot \text{NMe}_3$ e $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{NEt}_3$ foram obtidos na reação do tricloreto com as trialkilaminas (23,24), porém os mesmos são estáveis à temperatura inferior a 0°C .

No estudo de cloreto de fosforila como molécula doadora, concluiu-se que a interação que ocorria era puramente de natureza dipolo-dipolo. O composto $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{OPCl}_3$ foi estudado através de espectros infra-vermelho e Raman, mostrando não haver espécies iônicas envolvidas (25,26). Observações semelhantes foram feitas no estudo dos sistemas binários $\text{BiCl}_3\text{-OPCl}_3$ e $\text{SbCl}_3\text{-Me}_2\text{CO}$ onde ocorrem os adutos $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{OPCl}_3$ e $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ (27,28).

2. Desenvolvimento do Campo

Em 1961 foi publicada a primeira revisão bibliográfica sobre

a família do nitrogênio (29). Mesmo admitindo que na década de cinquenta houve um grande impulso da Química Inorgânica, o autor da revisão lamenta o pouco interesse dado ao estudo de compostos da família e ressalta que os compostos de fósforo foram os que receberam maior atenção até aquela época. Tal fato estava vinculado ao desenvolvimento da idéia da participação do orbital 3d do fósforo na ligação e consequentemente, a explicação da ligação formada poderia ser dada através da participação não só de ligação σ , mas também, π . A extensão na qual o fósforo utiliza os orbitais d, vai depender do elemento e a natureza do átomo ou o grupo envolvido na formação da ligação, sendo mais marcante para o orbital 3d do fósforo e menos óbvio no caso do orbital 6d do bismuto.

O aparecimento crescente de adutos ou a preocupação em se estudar os adutos já isolados, destes tricloreto, a partir da década de sessenta, está diretamente ligado ao grande desenvolvimento das teorias de ligação química e as estruturas das moléculas formadas. Na geometria da molécula, os ângulos de ligação, a ordem de ligação e consequentemente as distâncias interatômicas, são fatores importantes a ser considerados. O ângulo de ligação poderá ser afetado pela presença de elétrons contidos na molécula receptora, mas que não participam diretamente da ligação. Neste caso, a existência de um par de elétrons não ligante na molécula de tricloreto, poderá provocar distorções das estruturas dos adutos formados.

O modelo VSEPR - "Valence Shell Electron Pair Repulsion", pode ser aplicado a elementos da família do nitrogênio, devido o par de elétrons isolado, o qual tende a ocupar uma maior posição do espaço, comprimindo assim certos ângulos de ligação. As primeiras formulações deste modelo começaram a aparecer no final da década de cinquenta (30-33) e começo da década seguinte. Nos últimos a-

nos o interesse por este campo tem sido aumentado e do ponto de vista estereoquímico, qualquer aduto destes elementos justifica a sua investigação (34).

Recentemente, a literatura de compostos de antimônio e bismuto são revisadas em periódicos dedicados às publicações de Química dos Elementos Representativos (35) e revisões que abrangem aspectos estruturais (36). Nota-se nestes periódicos um reduzido número de publicações que aparecem a cada ano, que relatam adutos de tricloreto da família Vb com ligantes orgânicos neutros.

O aduto $\text{SbCl}_3 \cdot 2 \phi_3\text{AsO}$ foi o primeiro a ter a estrutura determinada através de difração de raios-X. Nesta estrutura o metal fica centrado numa pirâmide de base tetragonal distorcida com os dois átomos de oxigênio em posição cis (6). O composto de anilina $\text{SbCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{N}\phi$ apresenta uma estrutura de bipirâmide trigonal distorcida, sendo que, uma posição equatorial é ocupada por um par de elétrons (37). No aduto $\text{SbCl}_3 \cdot [(\text{CH}_2\text{S})_3]$ o SbCl_3 situa-se entre as camadas dos hexâgonos formados pelo ligante (38).

As estruturas conhecidas de adutos de BiCl_3 , através de difração de raios X, são todas relacionadas com ligantes de enxofre ou enxofre e nitrogênio. Nestes adutos as estruturas são bastante interessantes, uma vez que, considerando as duas formas do aduto $\text{BiCl}_3 \cdot 3 \text{tu}$ (tu = tiouréia), ou seja, uma amarela (PF = 180°C) e a outra vermelha (PF = 186°C). A forma vermelha contém dois tipos de átomos de bismuto não equivalentes, que são octaetricamente envolvidos por íons de cloro e/ou moléculas de tiouréia. A forma amarela é um dímero, onde dois átomos de cloro funcionam como pontes entre as duas unidades. Este aduto é descrito como di- μ -clorobis[cloro-tri(tiouréia)bismuto(III)]pentacloro(tiouréia)bismutato(III) (39,40), figura 1.

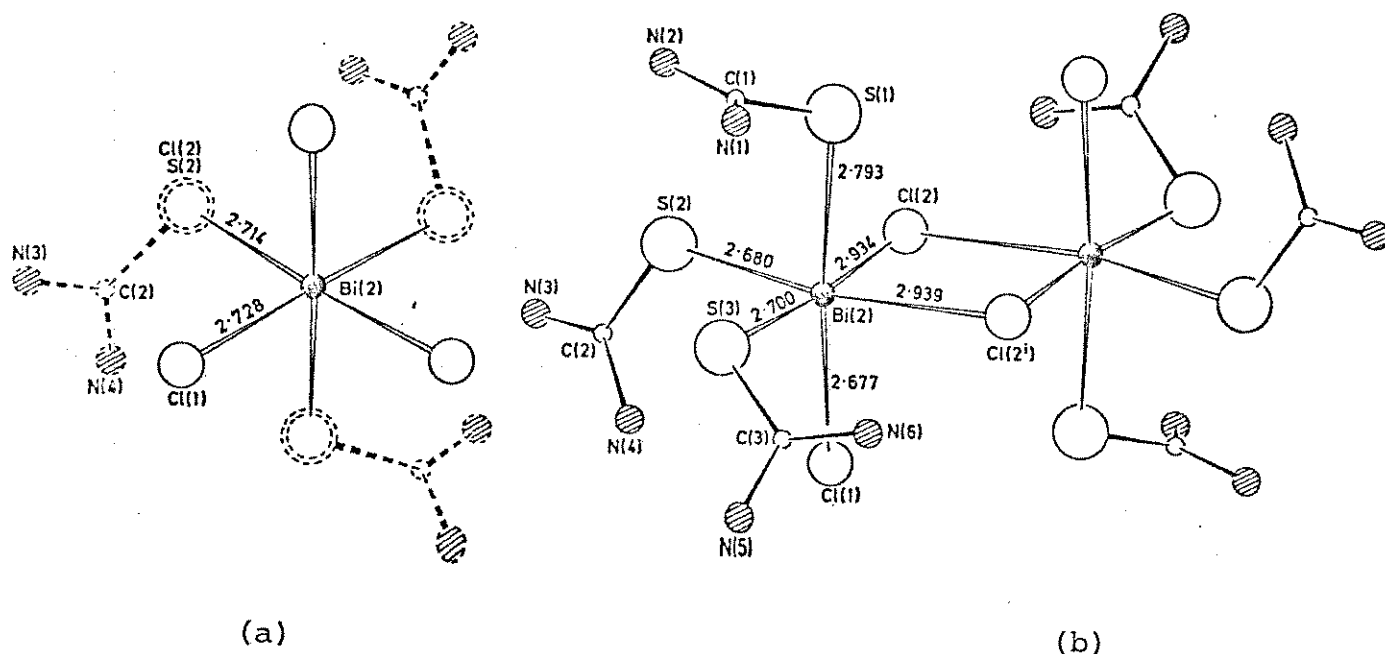


Figura 1. Raio-X das formas (a) vermelha e (b) amarela de BiCl_3 . 3tu; L.P. Bataglia, A.B. Corradi, G. Pelizzi and M.E.V. Tani, J.C.S. Dalton, 1141 (1977).

Situação estrutural mais complexa aparece no composto $3\text{BiCl}_3 \cdot 4\text{tsc}$ (tsc = tiosemicarbazida). No cátion $\text{Bi}_4\text{Cl}_{10}(\text{tsc})_6^{+2}$ encontram-se pontes de átomos de cloro, sendo que, um deles situa-se no centro de um tetraedro de átomos de bismuto e o ânion BiCl_6^- apresenta estrutura octaédrica destorcida. No composto $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{etu}$ (etu = etilenotiouréia) os dois ligantes coordenam diretamente o metal através do átomo de enxofre e a coordenação do bismuto é completada por quatro átomos de cloro, sendo que, dois deles estão situados em centro de simetria, os quais fazem ponte com outros dois átomos de bismuto. Resulta assim, a formação de cadeias infinitas em zig-zag, de octaedros pouco destorcidos, que se compartilham por vértices (41), figuras 2 e 3.

Os tricloreto são ácidos de Lewis e o seu estudo em solução sempre despertou interesse, como por exemplo, para se comparar a ba

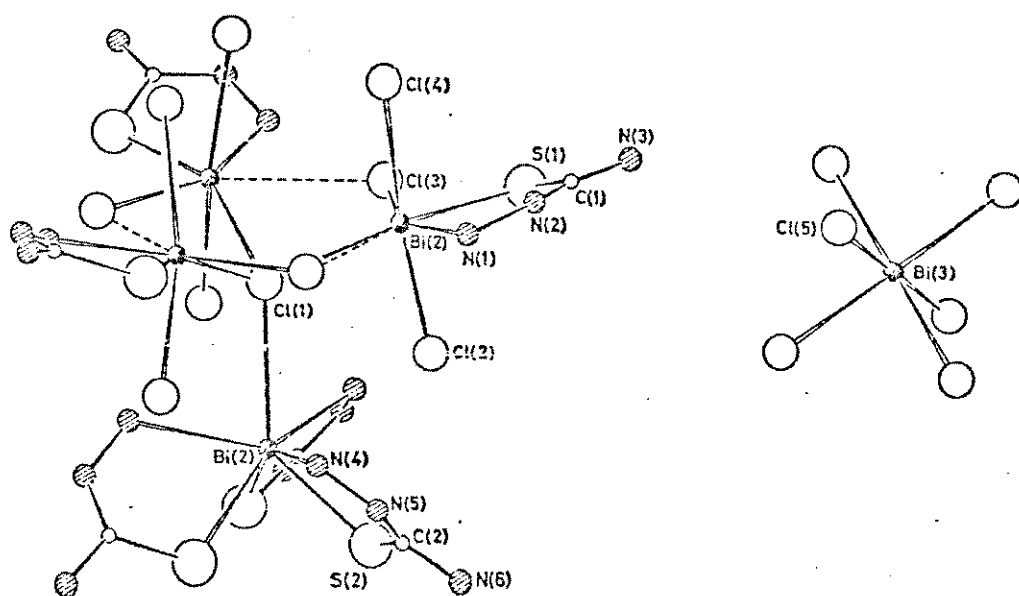


Figura 2. Raio X de $3 \text{ BiCl}_3 \cdot 4 \text{ tsc}$; L.P. Bataglia, A.B. Corradi, M. Nardelli and M.E.V. Tani, J.C.S. Dalton, 583 (1978).

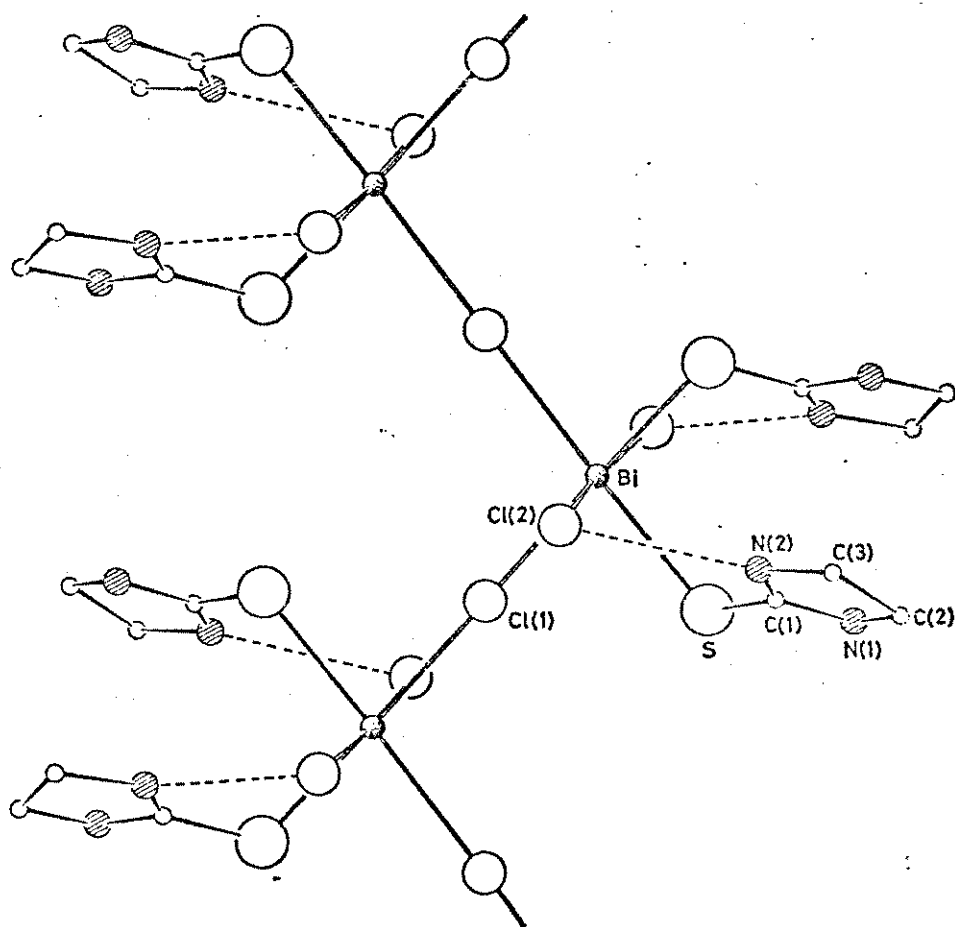


Figura 3. Raio X de $\text{BiCl}_3 \cdot 2 \text{ etu}$; L.P. Bataglia, A.B. Corradi, M. Nardelli and M.E.V. Tani, J.C.S. Dalton 583 (1978).

sicidade relativa. Assim, através da comparação do deslocamento das frequências dos modos vibracionais do anel no plano, das bases contendo nitrogênio heterocíclico, quando interagem com SbCl_3 ou BiCl_3 , estabeleceu-se a ordem de poder doador: 2aminopy > 2metilpy > py > quinoline > 2,2'-bipy (42). Através destas mesmas frequências o SbCl_3 mostrou-se ter maior capacidade receptora que o BiCl_3 para a piridina e derivados (43). Também, utilizando-se a espectroscopia no infravermelho, constatou-se que em solução de tetracloreto de carbono o SbCl_3 formava complexos 1:1 e 1:2 (44) com vários derivados de cetonas. Trabalhos pioneiros em solução foram feitos através do interessante estudo do diagrama de fase em sistema binário SbCl_3 -base, chegando-se a constatação da interação 1:1 e 1:2 com sulfóxidos, sulfonas, cloreto de fosforila (27) e fosfinóxidos (28,45).

A titulação calorimétrica de BiCl_3 dissolvido em acetonitrila com N,N-dimetilformamida e dimetilfosfinóxido, propiciou a verificação experimental dos complexos de estequiometria 1:1 e 1:2 e calculou-se os valores de $\Delta H = -8,4$ e $-12,7$ kcal/mol, respectivamente, para a formação desses complexos (46). Outro estudo em solução que merece destaque é a titulação espectrofotométrica de SbCl_3 com N,N-dimetilacetamida e N-metilacetamida. Neste caso foram constatados os equilíbrios de formação de complexo 1:1 e 1:2 (47).

Recentemente foi publicado um estudo da reação de SbCl_3 com grande número de bases: trifenilfosfinóxido, dimetilsulfóxido, piridina N-óxido, fosfinas, difosfinas, aminas aromáticas, 2,2-bipiridina e 1,10-fenantrolina em solução de 1,2-dicloroetano. A formação de complexos 1:1, na maioria dos equilíbrios, foi determinada por titulação calorimétrica, obtendo-se os valores de constante

de equilíbrio e as respectivas entalpias (48).

Os adutos de SbCl_3 são mais facilmente isoláveis, uma vez que, existe uma grande facilidade na dissolução deste em solventes de baixa polaridade, ao passo que, quase que invariavelmente os adutos de BiCl_3 são preparados em acetona ou acetato de metila.

Os adutos do tipo $\text{BiCl}_3 \cdot \text{L}$, sendo L = quinolina, α -picolina, γ -picolina, benzidina, dimetilanilina, piridina (49) e $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{py}$ (50) foram isolados e caracterizados através de algumas propriedades físicas. Os adutos de piridina e 2-aminopiridina (51,52) foram sintetizados com SbCl_3 e BiCl_3 , sendo caracterizados através do espectro infravermelho, notando-se um grande deslocamento dos modos vibracionais do anel.

O primeiro aduto com ligante N-óxido sintetizado foi o composto $\text{BiCl}_3 \cdot \text{pyNO}$, onde pyNO é a piridina N-óxido (53), sendo que mais recentemente foram isolados os compostos $\text{SbCl}_3 \cdot \text{L}$ e $\text{SbCl}_3 \cdot \text{L}_2$, sendo L = pyNO ; 2-Pic-O 2-picolina N-óxido; 3-Pic-O 3-picolina N-óxido e 4-Pic-O 4-picolina-N-óxido. Estes adutos foram caracterizados por titulação condutométrica, espectro vibracional e titulação dieletrométrica (54).

Os adutos de SbCl_3 e BiCl_3 com para-toluidina (55) e os adutos $\text{BiCl}_3 \cdot 2\text{PC}$, $\text{BiCl}_3 \cdot 4\text{NC}$ e $\text{BiCl}_3 \cdot 3\text{INC}$ sendo PC = picolinamida, NC = nicotinamida e INC = isonicotinamida (56), foram isolados e estudados através do espectro vibracional.

Adutos de dipiridina com SbCl_3 e BiCl_3 em estequiometria 1:1 foram isolados (57) e o seu estudo em solução, tendo nitrobenzeno como solvente, mostraram que os mesmos sofrem dissociação neste meio. Estes mesmos adutos tiveram seus espectros vibracionais estudados mais tarde (58).

Os adutos de terpiridina $3\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{terpy}$ e $\text{BiCl}_3 \cdot \text{terpy}$ foram isolados e através dos dados do espectro vibracional propuseram pa

ra o aduto de antimônio a formulação $[\text{SbCl}_2.\text{terpy}]_2^+ \text{SbCl}_5^{-2}$ (59).

O interesse na obtenção de adutos com ligantes oxigenados, i nicia-se em 1961, com a síntese de $\text{SbCl}_3.2\text{OAs}\phi_3$ (60), dois anos a-pós foram isolados os adutos $\text{MCl}_3.2\text{OP}\phi_3$ ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi) (61), cuja série foi completada com a síntese do aduto $\text{BiCl}_3.2\text{OAs}\phi_3$ (62), que tiveram seus espectros vibracionais estudados e foram feitas propo-sições de estruturas (62,34).

Os adutos $\text{MCl}_3(\text{DMSO})_2$ ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi e $\text{DMSO} = \text{dimetilsulfóxido}$) e $\text{BiCl}_3(\text{DMSO})_3$ foram preparados e caracterizados através de seu es-pectro vibracional, também considerações estruturais são apresentas para estas espécies no estado sólido. Admitindo a forma mono-mérica, tem-se o metal com coordenação cinco em $\text{MCl}_3(\text{DMSO})_2$ e o bismuto com número de coordenação seis em $\text{BiCl}_3(\text{DMSO})_3$ (63).

Utilizando-se o tetrametilenosulfóxido, um sulfóxido cíclico, admite-se para o aduto $\text{SbCl}_3.2\text{TMSO}$ a formação de uma estrutura de pirâmide de base quadrada distorcida, enquanto que para o aduto $\text{BiCl}_3.3\text{TMSO}$, embora não se tenha uma conclusão a respeito de sua estrutura, tudo faz crer que ele esteja mais próximo de um octae-dro (64).

Os adutos de morfolina, $\text{MCl}_3.\text{Morph}$ ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi), foram estudados e, com vista nos dados de espectro vibracional, um arranjo piramidal com simetria Cs pode ser-lhe atribuído (65). Para o adu-to de γ -butirolactona, $\text{SbCl}_3.2\text{BuL}$, com base nos dados do espectro vibracional, uma configuração de pirâmide de base quadrada é pro-posta. Já para o aduto $\text{BiCl}_3.2,5 \text{ BuL}$, uma simetria pseudo-octaéd-rica é admitida com um ligante formando ponte entre átomos metálicos (66).

A obtenção de adutos que contém ligantes de enxofre, passa-ram a despertar maior interesse ultimamente. Isto devido ao fato

de que drogas contendo bismuto ligado ao enxofre tornam-se menos tóxicas, do que as respectivas oxigenadas, porém, nenhuma perda em sua efetividade de ação é observada (67). Com derivados de benzo-tiazol foram obtidos vários adutos com SbCl_3 com estequiometria 1:1, porém os dados não foram conclusivos para se permitir a proposição de estruturas (68). Com tetrametil e tetraetilditioxamida, Me_4D e Et_4D , respectivamente, foram preparados os adutos: $\text{SbCl}_3 \cdot \text{L}$, $\text{L} = \text{Me}_4$ e Et_4D , $\text{BiCl}_3 \cdot (\text{Me}_4\text{D})$ e $\text{BiCl}_3 \cdot (\text{Et}_4\text{D})$. Através de dados de espectros vibracionais são propostas configurações para os mesmos (69).

Para os ligantes de tiomorfolina e derivados, uma série grande de adutos de SbCl_3 e BiCl_3 em proporção variada do ligante, foram também estudados (70), levando em consideração os aspectos vibracionais.

O nosso intuito foi mostrar nesta revisão bibliográfica, em que extensão os adutos de SbCl_3 e BiCl_3 são estudados, quer sejam no estado sólido ou em solução. Verificamos que estes adutos são pouco estudados, dada a pluralidade de ligantes que hoje existe e que são usados em pesquisa de Química Inorgânica.

O nosso principal interesse está voltado para a capacidade de coordenação de moléculas orgânicas neutras que possuem o oxigênio como átomo doador. Notamos que já foram isolados adutos de certos fosfinóxidos, arsinóxidos, derivados de piridina N-óxidos, sulfóxidos e éteres cíclicos. Nesta sequência de ligantes, o agrupamento carbonila foi deixado de lado, pois, só foram isolados os adutos $\text{BiCl}_3 \cdot \text{DMF}$ (71) e $\text{SbCl}_3 \cdot \text{DMA}$ (72). O primeiro foi preparado com a finalidade de se correlacionar a força do ácido de Lewis com o deslocamento químico dos prótons dos grupos metilas, tendo-se o 2-nitropropano ou o cloreto de metileno como solvente. O $\text{SbCl}_3 \cdot \text{DMA}$

foi caracterizado pela análise de deslocamento de frequência da carbonila, além do estudo condutométrico, espectrofotométrico e calorimétrico, tendo-se o 1,2-dicloroetano como solvente. As entalpias de dissolução do ligante e do aduto provocaram efeitos exotérmicos de 3,8 e 36 kJ mol⁻¹, respectivamente. Este último aduto pode ainda ser formado na reação de cloreto de acetila com tris(dimetilamino)estibina (73).

Todos os dados coletados nesta revisão mostram uma grande tendência no conhecimento estrutural dos adutos e onde as configurações são propostas. Tem-se poucos dados sobre o estudo em solução. Fica bem demonstrado o pouco uso de calorimetria nestes adutos, o qual passa a ter destaque especial neste trabalho.

3. Objetivo do Trabalho

O nosso principal objetivo foi iniciarmos uma sistemática nova com a família do nitrogênio, fixando inicialmente nos tricloretos de antimônio e bismuto, os quais apresentam características de elementos metálicos. Uma sistemática visando a caracterização energética, já está sendo desenvolvida em nosso laboratório com os adutos de zinco, cádmio e mercúrio (74-78).

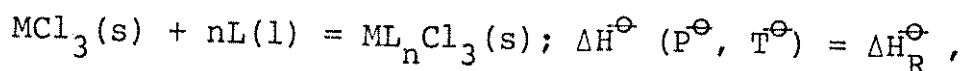
A parte termoquímica foi feita após a caracterização dos adutos, a qual envolveu um aprimoramento de técnica de síntese, uma vez que, os tricloretos de antimônio e bismuto são extremamente sensíveis à umidade. Para tanto, trabalhamos em atmosfera de nitrogênio seco nas sínteses e câmara seca para o manuseio tanto na caracterização como em muitas etapas da calorimetria.

Os ligantes escolhidos foram as amidas N,N-dimetilformamida (DMF); N,N-dimetilacetamida (DMA) e tetrametilurêia (TMU). Cuidados especiais foram tomados com a purificação e a secagem de todos

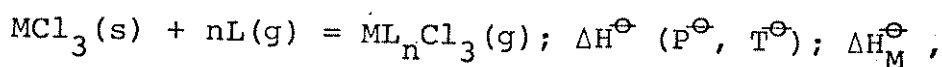
os reagentes e solventes, devido o fato de que isolado o aduto, dificilmente pode-se recrystalizá-lo ou sublimá-lo devido a sua de-composição pelo aquecimento.

Vale a pena fazer suposições de estruturas para os adutos preparados, uma vez que estes compostos são novos e a presença de um par de elétrons isolado, que aparecem nos haletos de elementos desta família, pode distorcer as configurações geométricas.

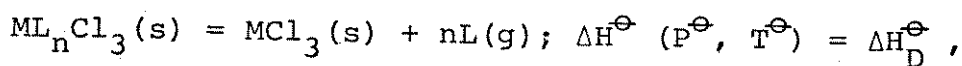
Na parte calorimétrica a entalpia padrão de reação ácido-ba-se:



obtida através de reações em solução, possibilita a determinação da entalpia padrão reticular do aduto:



a entalpia padrão de decomposição:



a entalpia padrão de formação do aduto, $\Delta H_{\text{f}}^\ominus$ e ainda a entalpia da ligação metal-oxigênio, $\Delta H^\ominus(\text{M-O})$. Todos estes dados são subsídios para se comparar a acidez dos metais e basicidade dos ligantes, além de propiciar meios para se conhecer a energética envolvida na formação do aduto.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Reagentes

Cloretos de antimônio e bismuto. Todas as operações envolvendo estes cloretos foram efetuadas em câmara seca e os haletos puros foram obtidos após a sublimação a vácuo. O cloreto de antimônio (Merk) ou o cloreto de bismuto (Carlo Erba) foram transferidos para o sublimador em câmara seca. O primeiro sublimou à temperatura de 70°C com a pressão da linha de vácuo, enquanto que o cloreto de bismuto só sublimou ao ser aquecido em banho de silicone, à temperatura de $160-180^{\circ}\text{C}$, nas mesmas condições de pressão. Em ambos os casos, os produtos sublimados foram transferidos diretamente para um balão de fundo redondo, com auxílio de espátula de vidro. Sempre manteve-se pouco estoque de cloreto para evitar a possível hidrólise dos mesmos. Ponto de fusão do SbCl_3 : 73°C , literatura 73°C (79), Ponto de fusão do BiCl_3 : 232°C , literatura: 233°C (79).

N,N-dimetilformamida. Este reagente (Carlo Erba) foi destilado sobre carbonato de sódio anidro, onde repousou por um dia. Em seguida, sofreu nova destilação a vácuo, recolhendo-se a fração intermediária que destilou à temperatura de 30°C e 6 mm Hg de pressão (80). O destilado foi guardado sobre peneira molecular $4 \text{ \AA}$.

N,N-dimetilacetamida. A N,N-dimetilacetamida, (Merck ou Carlo Erba), foi inicialmente refluxada com óxido de bário previamente calcinado. A operação seguinte consistiu de uma destilação fracionada a vácuo, usando-se uma coluna empacotada com anéis de Raschig. A fração intermediária que destilou à temperatura de 30°C e pressão de 6 mm Hg, foi guardada sobre peneira molecular $4 \text{ \AA}$ (81).

Tetrametilurêia. Este reagente (Carlo Erba), foi destilado a vácuo recolhendo-se a fração intermediária que destilou à temperatura de 80°C e 30 mm Hg de pressão. O produto destilado foi guardado sobre peneira molecular 4 Å (82).

2. Solventes

Para fins preparativos. Acetona, acetato de metila, benzeno, tetracloreto de carbono e n-hexano, foram purificados e secos segundo métodos já descritos na literatura (83). Em todos os casos estes solventes foram estocados sobre peneira molecular 4 Å.

Para calorimetria. Foi usado diretamente a acetona, (RPE, Carlo Erba), em todas as etapas e para todos os compostos.

Para medidas de condutância. O nitrometano (Fisher) e acetona (Carlo Erba), foram secos e purificados por destilação fracionada. Em ambos os casos recolheram-se as frações intermediárias.

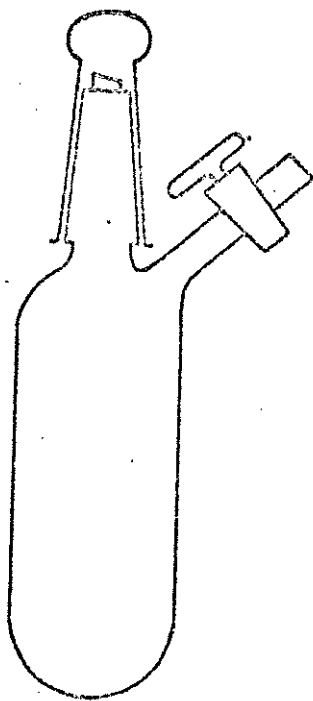


Figura 4. Frasco de "Schlenk".

3. Preparação dos Adutos

Todas as preparações foram feitas em linha de vácuo em atmosfera inerte de nitrogênio seco. O sistema de vácuo está esquematizado na figura 5. A bomba está ligada em J e o cilindro de nitrogênio em A. As torneiras G possuem duas vias, sendo uma para a linha de vácuo propriamente dito e a um giro de 180° , possibilita a entrada de nitrogênio seco no sistema pela outra via. Os "trap" D e I ficam mergulhados em frascos "dewar" contendo nitrogênio líquido. O excesso de nitrogênio sai do sistema através de um manômetro de segurança F. A conexão entre a linha de vácuo e o sistema de reação é feita por tubo plástico maleável, reforçado por linhas de "nylon".

Várias foram as tentativas de solventes para a preparação dos adutos. O cloreto de bismuto mostrou-se bem solúvel em acetona e acetato de metila (84), os quais foram usados na maioria dos casos devido a seus fracos poderes coordenantes. A preparação de $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ e $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$ foram feitas em frascos de "Schlenk" ligeiramente modificados, figura 4, com dimensões aproximadas de 10 cm de comprimento e 3,5 cm de diâmetro, dando capacidade de aproximadamente 80 ml. A junta usada nestes frascos foi F 19/38 .

Preparação de $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$. Num balão de fundo redondo de 50 ml de capacidade pesou-se 2,76 g (8,70 mmoles) de BiCl_3 recém sublimado. Dissolveu-se o sólido em 50 ml de acetona com agitação magnética. Em seguida juntou-se lentamente com seringa 1,60 ml (17,4 mmoles) de DMA, em atmosfera de nitrogênio. Formou-se inicialmente uma turvação e aos poucos foi-se cristalizando. O precipitado foi filtrado em placa de porcelana sinterizada, em atmosfera de nitrogênio.

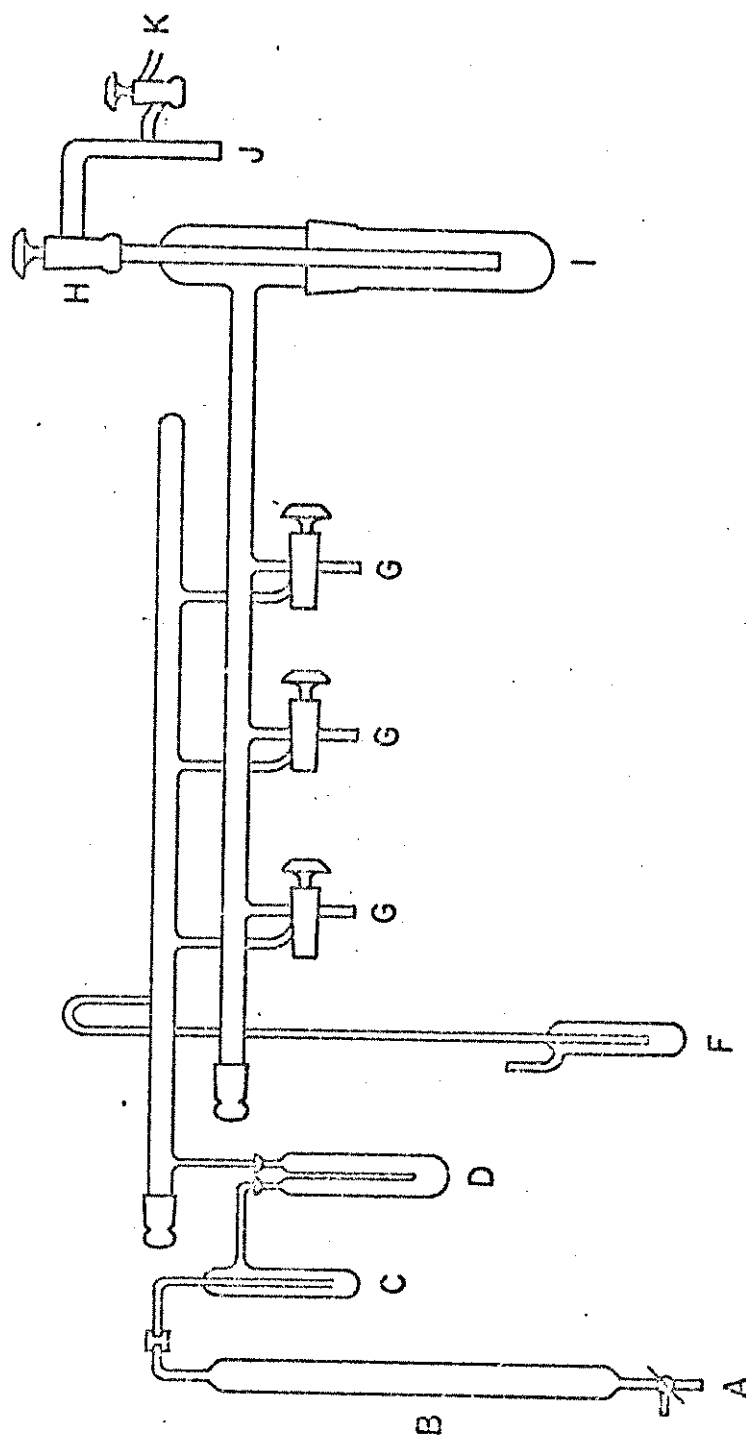


Figura 5. Sistema de vácuo ou nitrogênio seco.

- | | |
|---|-------------------------------------|
| A - torneira para entrada de N_2 gasoso | G - torneira de vácuo/ N_2 |
| B - coluna de sílica gel | H - torneira de segurança |
| C - "trap" | I - "trap" resfriado com N_2 seco |
| D - "trap" resfriado com N_2 líquido | J - ligação com a bomba |
| F - manômetro | K - torneira para entrada de ar |

Preparação de $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$. 1,18 g (3,80 mmoles) de BiCl_3 foram dissolvidos a quente com agitação magnética em 10 ml de acetato de metila. Juntando-se 2,0 ml (25 mmoles) de TMU, o qual provocou uma turvação que pouco mudou após uma noite na geladeira. Com a retirada de parte do solvente houve precipitação; tendo-se filtrado como no caso anterior. Este composto foi recristalizado em acetato de metila.

Preparação de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$. Nesta preparação foram feitas tentativas como nos dois casos anteriores, ou seja, o BiCl_3 era dissolvido em acetona ou acetato de metila. Como não havia a formação de sólido com a adição do ligante nas proporções, 1:1, 1:2, 1:5, 1:7,5; mesmo após o repouso a 0°C por longo tempo, resolvemos provocar a precipitação do sólido pela adição de tetracloreto de carbono ou n-hexano. Em ambos os casos formavam-se óleos que não cristalizavam mesmo após 48 horas a 0°C .

A preparação de estequiometria 1:5 e que formou óleo com a junção de tetracloreto de carbono, foi cuidadosamente evaporada até a secagem em linha de vácuo. Após longo período apareceram os cristais.

Outra tentativa de se preparar o composto consistiu em dissolver 1,24 g (4,0 mmoles) de BiCl_3 em 15 ml (0,29 moles) DMF, com agitação magnética; tomando-se o cuidado de manter o "Schlenk" muito bem refrigerado.

Em ambos os casos obteve-se o mesmo sólido branco, bem solto, que depois de longamente seco ao vácuo, mostraram-se como sendo o mesmo composto.

Vale acrescentar que o composto $\text{Bi}(\text{DMF})\text{Cl}_3$ é descrito na literatura (71), tendo como solvente de reação o 2-nitropropano. Tentativas de se obter este composto foram infrutíferas, mesmo com o

2-nitropropano.

Preparação de $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$. Parte do composto $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$, que foi transferido para o "schlenk" e aquecido em banho de óleo à temperatura de 30°C , formando-se uma massa amorfa que depois de dez horas de aquecimento foi tornando-se bem cristalina. A retirada completa do ligante requereu mais 24 horas ao vácuo à temperatura ambiente. Falharam as tentativas para obtenção deste composto em solução.

Preparação de $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$. 3,20 g (10,0 mmoles) de BiCl_3 foi dissolvido a frio em 10 ml (0,11 mmoles) de DMA, com agitação magnética e mantendo o "schlenk" à baixa temperatura. Com a retirada do excesso de ligante e depois de longa secagem, obteve-se o composto.

Preparações de $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$. O composto $\text{SbCl}_3(\text{DMA})\text{Cl}_3$ já fora preparado anteriormente (72) tendo o 1,2-dicloroetano como solvente. No nosso caso 2,26 g (~10 mmoles) de SbCl_3 são dissolvidos em 10 ml de benzeno, em atmosfera de nitrogênio e com agitação magnética, 5 ml (49 mmoles) de DMA são então adicionados. Agita-se magneticamente por uma noite e a retirada gradativa dos solventes provoca o aparecimento de um líquido extremamente viscoso de tonalidade amarelada.

Fazendo este mesmo procedimento com 4,16 g (18,2 mmoles) de SbCl_3 e 5 ml de DMF (55,0 mmoles) obteve-se no final um sólido de ponto de fusão $37-37,5^\circ\text{C}$, indicando ser $\text{Sb}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$, mas que com o passar do tempo decompunha-se, tornando impossível o seu manuseio.

Para se preparar $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$ partiram-se de 3,87 g (17 mmoles) de SbCl_3 que foram tratados com 0,87 ml (17 mmoles) de DMF.

Após a evaporação dos solventes, obteve-se também um óleo incolor e de extrema viscosidade.

Preparações de Sb(TMU)Cl_3 e $\text{Sb(TMU)}_2\text{Cl}_3$. Estas preparações foram feitas identicamente ao caso anterior. Para o primeiro aduto partiram-se de 5,83 g (26 mmoles) de SbCl_3 e 2,05 ml (26 mmoles) de TMU. Já para o $\text{Sb(TMU)}_2\text{Cl}_3$ partiram-se de 6,51 g (28,5 mmoles) de SbCl_3 e 9 ml (0,11 moles) de TMU. Em ambos os casos após a retirada dos solventes, apareceram sólidos, os quais foram secos por longo período na linha de vácuo.

4. Análises Elementares

As análises elementares, bem como todas as medidas físicas, foram feitas após uma secagem rigorosa dos adutos. O ponto de fusão e um controle preliminar através do espectro infravermelho, serviram para detectar o possível excesso de ligante ainda existente no aduto.

Todos os adutos de bismuto podem ser facilmente pesados na atmosfera, porém, os adutos de antimônio são altamente higroscópicos, daí toda a transferência para o recipiente de pesagem teve que ser feita em câmara seca.

Para o manuseio dos adutos sólidos usaram-se pequenas espátulas de vidro e no caso dos adutos líquidos, estes foram transferidos para outros recipientes através do auxílio de pipeta de Pasteur. Para a pesagem dos sólidos foram usados pequenos pesa-filtros de 6 mm de diâmetro externo por 13 mm de altura. O pesa-filtro para líquido com 11 mm de diâmetro externo por 22 mm de altura, possui uma pipeta presa à tampa, facilitando assim a transferência. Todos estes pesa-filtros foram construídos em nossas oficinas.

Análise de metal. Dos vários métodos descritos para se titular bismuto (85-87), todos enfatizam a facilidade operacional de se usar o EDTA como titulante, tendo-se o xilenol orange como indicador, devido a facilidade de se perceber a mudança de cor de vermelha a laranja no ponto de equivalência.

Nesta titulação ~20 mg do composto, eram dissolvidos em 0,5 ml de HNO_3 concentrado e seguindo sugestões da literatura para que se titule em pH bem baixo (88), adicionávamos ~10 ml de água, juntamente com o gotejamento da solução de EDTA (~0,01 M), para evitar a hidrólise do metal. Após a adição de pequeno volume da solução de EDTA, o volume total era elevado a 50 ml e finalizava-se a titulação.

Na titulação de antimônio com EDTA os resultados não são tão satisfatórios (89), muito embora sugere-se que melhores resultados são encontrados com titulação de retorno com zinco em pH 5-5,5 (90). Também aqui os resultados não foram bem reprodutíveis, além de se ter problema com a hidrólise. Os melhores resultados foram obtidos quando titulou-se o antimônio com iodo, após o tratamento do composto com hidrogenotartarato de potássio em solução de bicarbonato de sódio (91). Nesta titulação usaram-se ~20 mg do aduto, com iodo $5,0 \times 10^{-3}$ M. O ponto final azul é bem nítido devido a presença do amido.

Análise de cloreto. O cloreto foi determinado por titulação potenciométrica com nitrato de prata. Os compostos foram dissolvidos em 0,5 ml de HNO_3 concentrado e depois adicionava-se água até cobrir o eletrodo e aí começava-se a titulação. Em muitos casos a determinação não foi possível devido a uma hidrólise pronunciada.

Análise de nitrogênio. O nitrogênio dos compostos de antimônio foram analisados pelo método de Kjeldahl (92). Após meia hora de digestão de ~20 mg de amostra, o produto resultante foi tratado com hidróxido de sódio concentrado e a amônia destilada foi recebida sobre solução de ácido bórico 5%, contendo um indicador misto de vermelho de metila e azul de metileno, onde é titulada com solução de ácido sulfúrico 0,0269 M.

As demais análises elementares dos compostos de bismuto foram feitas no Centro de Pesquisa da Rhodia, em Paulínia, ou no Instituto de Pesquisas Tecnológicas, em São Paulo.

5. Medidas de Condutância

Estas medidas foram efetuadas a $(25,00 \pm 0,05)^{\circ}\text{C}$, com soluções milimolares dos adutos e dos sais, usando-se uma ponte de condutividade Konduktoskop Metrohm E 365 B, com uma cela de constante $0,0875\text{ cm}^{-1}$. Os solventes usados foram o nitrometano, de condutância específica $70 \times 10^{-6}\text{ ohm}^{-1}$, e a acetona que apresentou condutância específica $2,8 \times 10^{-6}\text{ ohm}^{-1}$.

6. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa dos adutos, dos ligantes e dos cloretos foram obtidos usando-se um Espectrômetro Finnigan 1015 S/L de deflexão quadrupolar. A temperatura em que se obteve os espectros dependem do ponto de fusão da amostra. Em todos os casos foram obtidos espectros abaixo e acima do ponto de fusão.

7. Espectrofotometria Infravermelho

Os espectros infravermelho dos adutos e ligantes foram obti

dos na região de 4000 a 160 cm^{-1} , num aparelho Perkin-Elmer modelo 180. Para a região de 4000 a 1300 cm^{-1} fez-se uma suspensão em Fluorolube LG 160 usando-se janelas de cloreto de sódio. Na região de 1300 a 400 cm^{-1} usou-se a suspensão em Nujol, tendo janelas de brometo de potássio. Na região de 500 a 160 cm^{-1} usou-se ainda Nujol, com a suspensão colocada entre placas de polietileno.

Para os ligantes e os compostos líquidos usou-se a técnica de filmes em janelas de brometo de potássio até 400 cm^{-1} e polietileno de 500 a 160 cm^{-1} .

8. Determinação do Intervalo de Fusão

Os intervalos de fusão para os compostos de bismuto foram determinados, colocando-se o aduto entre lamínulas de vidro e verificando-se as temperaturas inicial e final da fusão e/ou decomposição.

A aparelhagem utilizada foi uma placa de Kofler em microscópio (Termopan Ultramicroscope, Reichert) que possibilita o uso de luz polarizada. Em todos os casos usou-se uma baixa velocidade de aquecimento.

O ponto de fusão do BiCl_3 foi obtido com o sólido em tubo capilar selado, o qual foi colocado num bloco de cobre com dois orifícios em ângulo reto (74).

Os intervalos de fusão para os adutos $\text{Sb}(\text{TMU})_n\text{Cl}_3$ ($n = 1$ ou 2) foram obtidos com as amostras em capilares selados e mergulhadas em banho de óleo. O aparelho utilizado (Thomas) permite uma agitação do banho de óleo e aquecimento controlado.

9. Ressonância Magnética Protônica

Obteve-se os espectros protônicos de todos os adutos e li-

gantes em acetona deuterada, tendo como padrão interno o tetrametilsilano em um aparelho Varian T-60.

Para o composto $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ obteve-se além do espectro protônico também o espectro de carbono-13, com variação de temperatura no aparelho Varian XL 100.

10. Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1

Descrição. Este sistema calorimétrico de precisão foi utilizado para a obtenção dos dados necessários para a avaliação dos parâmetros termoquímicos dos adutos. A figura 6 mostra o diagrama de blocos do aparelho.

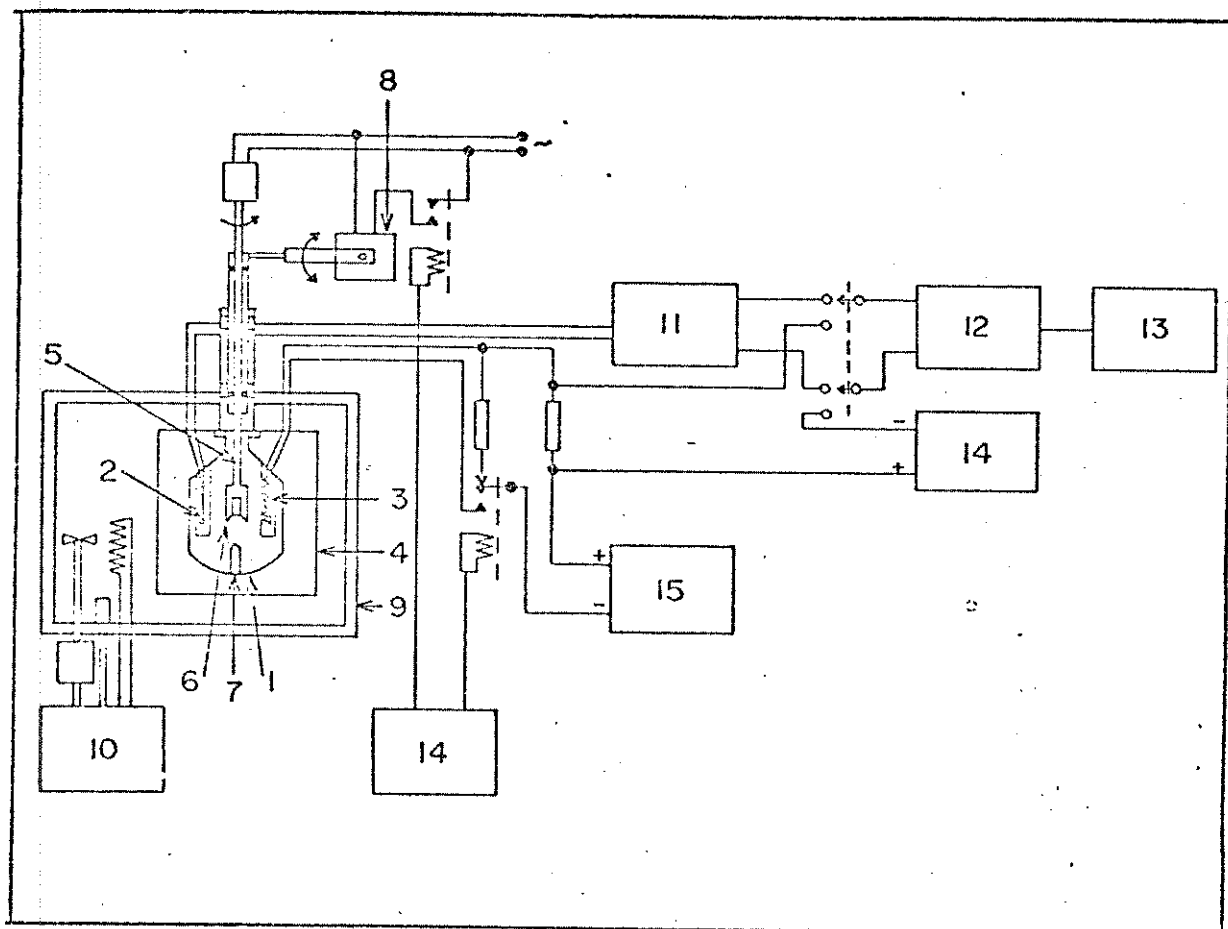


Figura 6. Diagrama de blocos do aparelho LKB 8700.

O vaso calorimétrico 1 de borosilicato, com capacidade de 100 ml, contém um termistor 2 de 2.200 ohms (coeficiente de temperatura -80 ohm K^{-1} a 298 K) e um resistor de aquecimento de 50 ohms 3. O agitador de ouro 5 gira no interior deste vaso, cujas hélices 6 possibilitam o encaixe de uma ampola cilíndrica de vidro, que contém a substância a ser dissolvida. Esta dissolução será efetuada quando o sistema em estudo estiver atingido um estado estacionário. Nesta condição a ampola poderá ser pressionada contra a extremidade de safira 7, que está fixa no fundo do vaso, usando-se o dispositivo 8, o qual possibilita abaixar o agitador. O vaso calorimétrico encontra-se num cilindro cromado 4, havendo em torno do mesmo uma camada de ar. Esse cilindro é mergulhado no termostato 9, contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante a $\pm 0,001^\circ\text{C}$ (93). Esta estabilidade é obtida por um controlador proporcional 10, também através de outro termostato externo a $24,0^\circ\text{C}$ (Heto, modelo Hetotherm), que não se encontra no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um outro termostato com unidade de refrigeração Braun, modelo Frigomix, a 18°C .

O termistor 2 é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (de seis décadas: 0,01 a 6111,1 ohms), a um galvanômetro eletrônico 12 Hewlett Packard 419 A, que chega a detectar a variação de temperatura da ordem de $5 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$, e cuja saída está acoplada a um registrador Goerz Electro, modelo Servogor S 13.

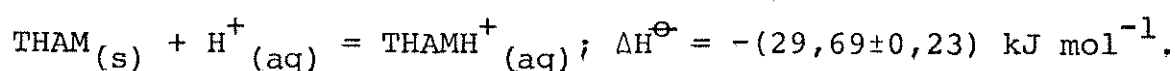
O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do resistor 3, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15, mais estável do que 1:50 000, com uma potência de saída que pode ser regulada entre 20 e 500 mw (93). A medida da resistência de 3 é feita pela fonte de corrente 15 e pelo potenciômetro 16, (faixa de medida entre 0,99000 a 1,01199 V, com precisão de 1:50 000) (93). A

corrente da ponte é calibrada com o auxílio do potenciômetro, de resistores e pilha padrão.

Calibração por reação. A exatidão e reprodutibilidade dessa calibração foi testada anteriormente (76,77) através de medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano ("THAM") em solução 0,1 M de HCl, de acordo com recomendação da IUPAC (94).

O "THAM" (Carlo Erba), foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com ácido clorídrico, mostrando pureza igual a 99,86% em peso (95), sendo que 0,14% corresponde à água ocluída (96).

Para a reação de calibração temos:



Este valor de entalpia encontrado pode ser confrontado com os vários valores de literatura, como mostra a tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Entalpia de solução do THAM em 100 ml de HCl 0,1M a 298K.

Autor	$\Delta H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Referência
Irving e Wadsö	$-29,73 \pm 0,016$	97
Sunner e Wadsö	$-29,752 \pm 0,004$	98
Ojelund e Wadsö	$-29,757 \pm 0,008$	99
Hill, Ojelund e Wadsö	$-29,744 \pm 0,003$	100
Vanderzee e King	$-29,748 \pm 0,016$	101
Curnutt	$-29,773 \pm 0,016$	102
Gunn*	$-29,736 \pm 0,003$	103
Resultado do nosso laboratório	$-29,69 \pm 0,23$	76,77

* Valor recomendado pela IUPAC.

Efeitos de dissolução. Para a medida da variação de entalpia produzida pela dissolução de uma substância em um determinado solvente, colocaram-se de 7,70 a 85,57 mg da substância desejada na ampola de vidro, a qual possui parede bem fina (104) com a finalidade de facilitar a sua quebra no vaso calorimétrico. A pesagem de ampolas deu-se em uma balança eletrônica Mettler ME-22.

As substâncias sólidas foram introduzidas nas ampolas através de pequenos funis de vidro. Os reagentes líquidos foram introduzidos nas ampolas com micro-seringas. No caso de substâncias sensíveis à umidade, esta introdução deu-se em câmara seca. Após a pesagem, estas ampolas eram refrigeradas através de circulação de água gelada e em seguida seladas a fogo, na extremidade do cone próximo ao corpo da mesma, com um micro-maçarico.

As ampolas foram quebradas em acetona, usando-se o dispositivo 8 para baixar o agitador. Escolheu-se a acetona como solvente, uma vez que ela possibilita uma dissolução imediata dos sais, dos adutos e dos ligantes.

A determinação da entalpia de dissolução das substâncias é feita comparando-se os sinais de variação de entalpia de dissolução com aqueles obtidos através de calibração elétrica no registrador. Para estes cálculos utilizou-se o método de Dickson (105,106). A calibração poderá ser feita antes ou após a dissolução, isto se considerarmos que a variação de capacidade calorífica do sistema ser praticamente desprezível.

Para ilustrar a parte de calorimetria, vamos considerar o entalpograma de dissolução endotérmica de 29,71 mg do aduto $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ em 100 ml de acetona e com a respectiva calibração elétrica, figura 7, podemos verificar que o trecho 1 precede a quebra da ampola e dá a linha base antes da dissolução. O trecho 2 mos-

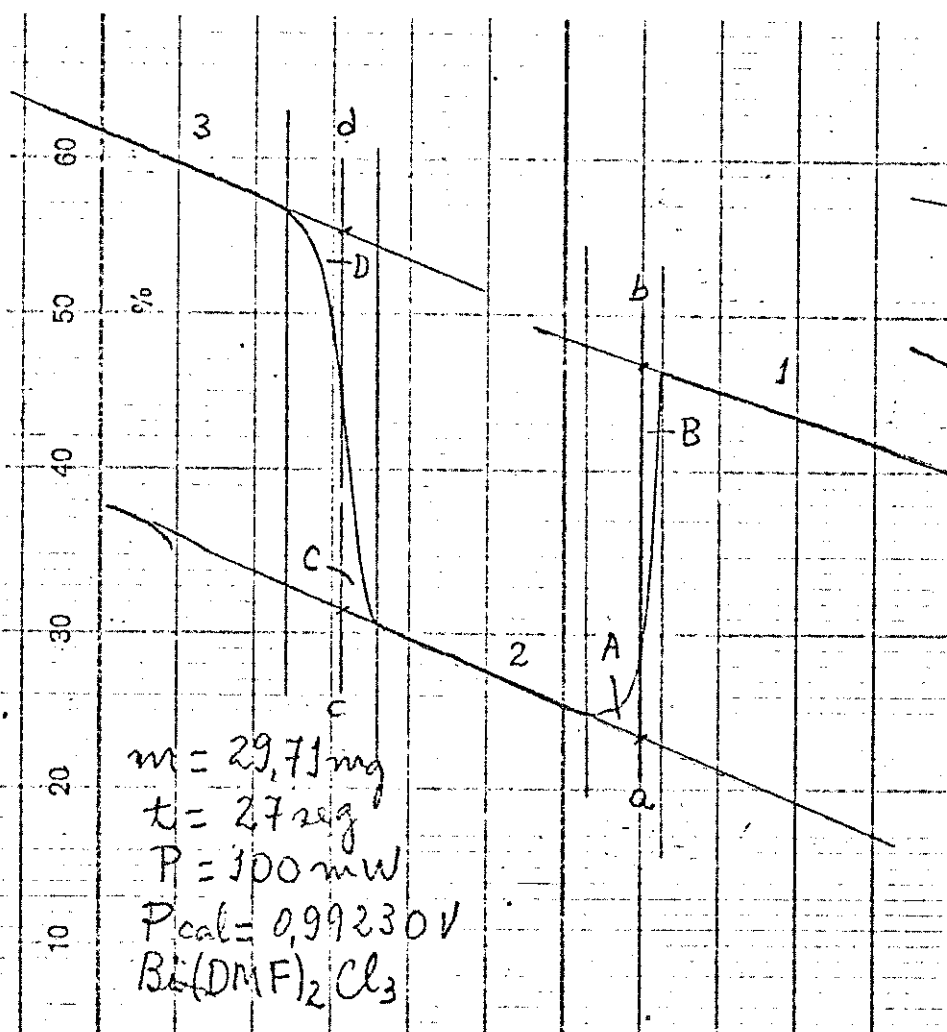


Figura 7. Entalpograma da dissolução de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ em acetona.

tra a linha base após a dissolução da ampola, enquanto que o trecho 3 a linha base após o aquecimento. O deslocamento ba da linha base 1 foi provocado pela dissolução do aduto e o deslocamento cd da linha base 2 foi provocado pelo aquecimento elétrico. Os segmentos ba e cd, proporcionais às variações de temperatura dos efeitos térmicos, são tomados quando as áreas de cada lado do segmento são iguais, ou seja, $A = B$ e $C = D$, respectivamente.

Na figura 8, notamos a dissolução exotérmica de 27,91 mg do cloreto de bismuto em 100 ml de acetona contendo o dobro de moles

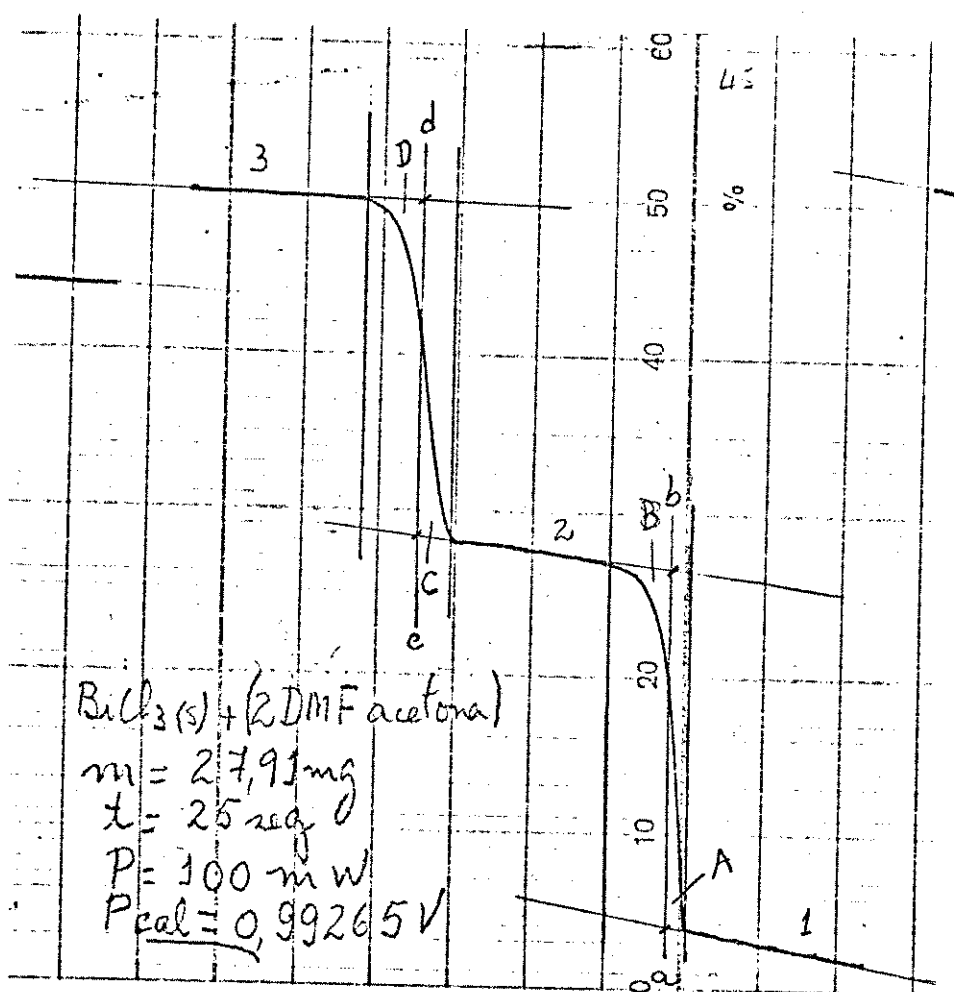


Figura 8. Entalpograma da dissolução de BiCl_3 e acetona contendo 2 DMF.

de DMF já dissolvidos. Identicamente, os trechos 1, 2 e 3, correspondem às linhas bases antes da quebra da ampola, após a dissolução do sal e linha base após o aquecimento, respectivamente. Os segmentos ab e cd são obtidos quando as áreas $A = B$ e $C = D$.

Durante a calibração elétrica passa-se uma corrente i em um intervalo de tempo t , no resistor de calibração R , desta maneira, devido ao efeito Joule há uma variação de entalpia no calorímetro dada por:

$$Q_{(\text{calibração})} = R i^2 t$$

O efeito Joule provoca o deslocamento cd no registrador, en

quanto a dissolução provoca o deslocamento ab , correspondente a variação de entalpia dada pela equação:

$$Q_{\text{(observado)}} = \frac{cd}{ba} R i^2 t = \frac{cd}{ba} Q_{\text{(calibração)}}$$

Desta forma o registrador tem a sua escala diretamente calibrada em unidades de entalpia.

Para cada processo de dissolução foram feitas pelo menos quatro determinações e a variação de entalpia total está relacionada com o número de moles pela expressão: $Q_{\text{(observado)}} = n \Delta H^{\ominus}$ (93) onde o valor de $\Delta H^{\ominus}$ poderá ser calculado.

Os resultados para a dissolução do aduto $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ em acetona, encontram-se na tabela 2.

Tabela 2. Variação de entalpia do processo: $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ (s) + acetona = Solução de $(\text{BiCl}_3 + 2 \text{DMF})$.

Aduto m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,89	3,022	1,230
19,41	4,191	1,699
24,08	5,205	1,976
29,71	6,419	2,538
39,19	8,467	3,358

Construindo-se um gráfico usando a variação de entalpia observada contra o número de moles do aduto dissolvido, nota-se na figura 9, a linearidade dos pontos, donde pode-se tirar o coeficiente angular desta reta, que é numericamente igual a $\Delta H^{\ominus}$.

As entalpias de dissolução, bem como as estimativas dos desvios padrões, sempre foram calculados pelo método de mínimos qua-

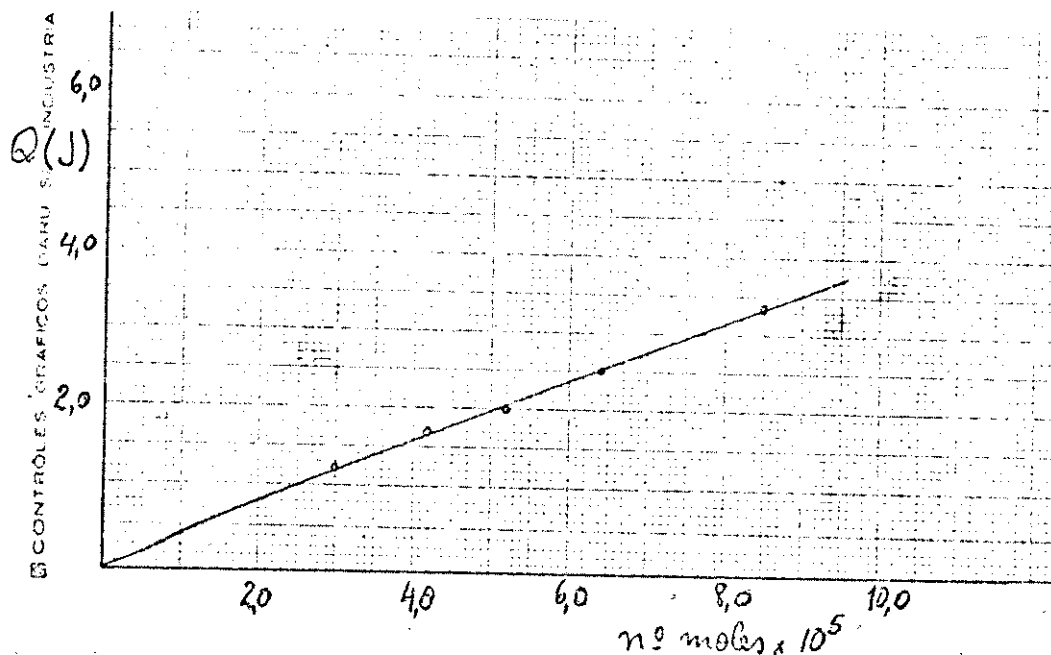


Figura 9. Gráfico da variação de entalpia observada vs. número de moles do aduto $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ dissolvido em acetona.

drados (107), usando-se uma calculadora programável Hewlett-Packard, modelo 9820 A.

Na tabela 3 estão listados todos os valores de entalpias de dissolução, referentes a vários processos, cujos valores experimentais encontram-se tabelados no apêndice.

Na tabela quando aparece a dissolução do tricloreto na solução do ligante em acetona, segue-se indicação da estequiometria da reação, ou seja, $1,0 \times 10^{-5}$ moles do BiCl_3 reage com $2,0 \times 10^{-5}$ moles de DMF, que já fora previamente dissolvida na acetona.

Tabela 3. Entalpias de dissolução de várias espécies
a 298 K e 101,325 kPa.

Substância	Solvente	$\Delta H^\ominus/\text{kJ.mol}^{-1}$
DMF (l)	Acetona	$1,46 \pm 0,03$
DMA (l)	Acetona	$1,18 \pm 0,01$
TMU (l)	Acetona	$0,95 \pm 0,02$
BiCl_3 (s)	Acetona	$-33,28 \pm 0,43$
SbCl_3 (s)	Acetona	$-47,76 \pm 0,10$
2 DMA (l)	Solução de BiCl_3 em acetona	$1,18 \pm 0,01$
BiCl_3 (s)	Solução de 2 DMF em acetona	$-29,55 \pm 0,15$
BiCl_3 (s)	Solução de 2 TMU em acetona	$-32,52 \pm 0,22$
BiCl_3 (s)	Solução de 3 DMA em acetona	$-32,40 \pm 0,12$
BiCl_3 (s)	Solução de 3 TMU em acetona	$-38,05 \pm 0,32$
SbCl_3 (s)	Solução de DMF em acetona	$-23,57 \pm 0,09$
SbCl_3 (s)	Solução de DMA em acetona	$-24,10 \pm 0,07$
SbCl_3 (s)	Solução de TMU em acetona	$-24,52 \pm 0,11$
SbCl_3 (s)	Solução de 2 TMU em acetona	$-24,17 \pm 0,07$
$\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$39,52 \pm 0,40$
$\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$59,26 \pm 0,38$
$\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$53,26 \pm 0,39$
$\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$64,99 \pm 0,50$
$\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$81,99 \pm 0,61$
$\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$ (l)	Acetona	$5,71 \pm 0,03$
$\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ (l)	Acetona	$15,04 \pm 0,08$
$\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$21,29 \pm 0,14$
$\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ (s)	Acetona	$54,69 \pm 0,31$

III. CARACTERIZAÇÃO DOS ADUTOS

1. Análise Elementar e Dados Gerais

Os dados analíticos estão na tabela 4 e indicam as seguintes formulações para os adutos: BiL_3Cl_3 ($\text{L} = \text{DMA}$ e TMU), BiL_2Cl_3 ($\text{L} = \text{DMF}$, DMA e TMU), $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ e SbLCl_3 (DMF , DMA e TMU).

Todos os adutos sólidos são de cor branca e os adutos BiL_3Cl_3 apresentam características cristalinas mais acentuadas. Os adutos líquidos apresentam enorme viscosidade, sendo o aduto de DMF incolor, porém, mais viscoso que o de DMA , e este último apresenta uma leve tonalidade amarela.

Os adutos de antimônio são mais solúveis em solventes orgânicos do que os de bismuto. Os adutos líquidos dissolvem-se, após a agitação, em solventes orgânicos apolares.

2. Ponto de Fusão

Na tabela 5 estão indicados os pontos de fusão dos tricloretos e os pontos de decomposição dos adutos. Todos os adutos sofreram decomposição ao aquecimento. Após o resfriamento formava-se uma massa amorfa, que submetida a novo aquecimento, não mais apresentou um ponto de decomposição definido.

Os dados da tabela 5 revelam que $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ tem ponto de decomposição maior que $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$, porém, a olho nu notamos que eles diferem muito quanto a aparência, o primeiro tem características de pó bem fino e o segundo já é mais cristalino. Além do mais os métodos preparativos foram distintos. Os adutos $\text{Bi}(\text{TMU})_n\text{Cl}_3$, $n = 2$ ou 3 , apresentam ponto de fusão bem próximos, também tiveram métodos de preparação diferentes. Talvez, a comparação mais lógica está nos adutos de SbCl_3 onde o bisaduto de TMU mostra ponto de

Tabela 4. Resultados analíticos para os adutos calculados e (encontrados).

Composto	% Metal	% Cloreto	% Nitrogênio	% Carbono	% Hidrogênio
Bi(DMF) ₂ Cl ₃	45,18 (44,90)	22,98 (22,80)	6,06 (5,92)	15,58 (15,82)	3,05 (3,28)
Bi(DMA) ₂ Cl ₃	42,60 (43,00)	21,68 (21,47)	5,71 (5,56)	19,58 (15,38)	3,70 (3,54)
Bi(TMU) ₂ Cl ₃	38,08 (37,90)	19,38 (18,80)	10,21 (10,23)	21,89 (21,75)	4,41 (4,44)
Bi(DMA) ₃ Cl ₃	36,17 (36,33)	18,41 (18,28)	7,27 (6,92)	24,95 (24,27)	4,71 (4,54)
Bi(TMU) ₃ Cl ₃	31,43 (31,50)	15,99 (16,00)	12,64 (12,66)	27,09 (26,73)	5,46 (5,47)
Sb(DMF)Cl ₃	40,42 (41,03)	35,31 (34,64)	4,65 (4,38)	-	-
Sb(DMA)Cl ₃	38,62 (37,99)	33,74 (32,78)	4,44 (4,63)	-	-
Sb(TMU)Cl ₃	35,36 (34,97)	30,89 (29,99)	8,14 (7,94)	-	-
Sb(TMU) ₂ Cl ₃	26,44 (26,59)	23,09 (22,85)	12,17 (11,93)	-	-

decomposição maior que o monoaduto.

3. Condutância Molar

Os dados de condutância em solução de concentração próxima a milimolar, estão listados na tabela 5. Obteve-se a condutância dos tricloreto e de todos os adutos em estudo, usando-se acetona e nitrometano como solventes.

De uma maneira geral, a escolha do solvente para este tipo de determinação requer alta constante dielétrica, baixa viscosidade, de, baixa condutividade específica, fácil purificação e fraca capacidade doadora a íons metálicos (108). Claro que se torna quase impossível conseguir um solvente que satisfaça todas estas características. Porém, o nitrometano serve bem para este tipo de medida. Por outro lado, utilizamos também a acetona, apesar de sua elevada capacidade doadora, já que foi o solvente utilizado em todas as determinações calorimétricas. Os dados de condutância estão contidos na tabela 5.

As substâncias que apresentarem condutância molar em nitrometano até $\sim 91,5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ são considerados como eletrólitos do tipo 1:1, enquanto que em acetona, este mesmo tipo de eletrólito, precisa alcançar a condutância de $\sim 130 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ (108). Na observação dos dados notamos que os adutos BiL_2Cl_3 ($\text{L} = \text{DMA e TMU}$) apresentam maior condutância em nitrometano, porém, ainda inferior a eletrólito do tipo 1:1. Os adutos também são não eletrólitos em acetona, da mesma maneira o composto $\text{Bi(DMA)}_2\text{Cl}_3$ apresenta a maior condutância e os dados de condutância em acetona são inferiores aos seus respectivos dados em nitrometano.

Tabela 5. Condutância molar dos adutos (em solução de acetona e nitrometano) e ponto de fusão.

Composto	Acetona		Nitrometano		P.F./°C
	C/A	Λ_M/B	C/A	Λ_M/B	
BiCl_3	1,11	0,924	0,965	7,89	232
$\text{Bi(DMF)}_2\text{Cl}_3$	1,12	2,22	1,04	8,13	65-67
$\text{Bi(DMA)}_2\text{Cl}_3$	1,10	31,5	1,02	59,4	101-103
$\text{Bi(TMU)}_2\text{Cl}_3$	1,19	2,59	1,14	45,3	65-67
$\text{Bi(DMA)}_3\text{Cl}_3$	1,04	4,58	1,17	29,2	91
$\text{Bi(TMU)}_3\text{Cl}_3$	0,939	2,08	0,962	20,5	64-65
SbCl_3	1,81	1,58	1,00	7,23	73
Sb(DMF)Cl_3	1,14	1,83	1,38	3,49	-
Sb(DMA)Cl_3	1,20	3,26	1,21	10,3	-
Sb(TMU)Cl_3	1,17	0,165	1,50	11,9	52-55
$\text{Sb(TMU)}_2\text{Cl}_3$	0,845	3,23	1,07	15,0	75-77
$\text{Sb(DMF)}_2\text{Cl}_3$	-	-	-	-	37-37,5

$A \equiv \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $B \equiv \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. Espectros de Massa

Obteve-se os espectros de massa dos ligantes e de todos os adutos. No caso dos adutos, procurou-se obtê-los abaixo e acima de seu ponto de fusão e estendendo o espectro até a uma alta relação m/e, no intuito de verificar a presença de fragmentos ou possível combinação química durante a obtenção do espectro.

A principal fragmentação que ocorre com os derivados da uréia, durante a obtenção de seus espectros de massa, é a clivagem no íon molecular, da ligação entre o nitrogênio e o átomo de car-

bono central (109). Este mesmo tipo de fragmentação é observado com a DMF e DMA (110,111). Nos três ligantes formam-se os fragmentos 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$ e 57 $(\text{CH}_3)\text{NCO}$.

Os resultados obtidos listados a seguir, indicam a temperatura de obtenção dos espectros para os ligantes, seguidos da relação m/e e respectiva fragmentação.

DMF (35°C) - 73 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 58 CH_3NCOH , 57 CH_3NCO , 45 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, 44 CH_3COH , 44 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 43 CH_3CO , 42 CH_2CO .

DMA (35°C) - 87 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOCH}_3$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 58 CH_3COCH_3 , 57 CH_3NCO , 45 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, 44 CH_3COH , 44 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 43 CH_3CO , 42 CH_2CO .

TMU (35°C) - 116 $(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$, 87 $(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$, 73 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 58 CH_3NCOH , 57 CH_3NCO , 45 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, 44 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 44 CH_3COH , 43 CH_3CO , 42 CH_2CO .

Nos espectros de massa dos adutos, devemos levar em conta a participação dos tricloreto, os quais sublimam dentro das condições experimentais. Os espectros de massa dos tricloreto apresentam picos MCl_3^+ , MCl_2^+ , MCl^+ , M^+ , podendo apresentar ainda Cl^+ e os respectivos picos metálicos bipoisitivos (112), com baixa intensidade.

Os espectros de massa de todos os adutos mostraram que seus picos são os mesmos do ligante livre, com picos adicionais dos tricloreto, refletindo a presença de isótopos de cloro (35 e 37) e antimônio (121 e 123).

Os espectros de $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ foram obtidos a 40°C e 90°C , resultando o mesmo espectro. Sendo característico pico intenso em 73 (DMF), o seu pico vizinho $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, ainda os seguintes picos: 209 (Bi); 244 e 246 (BiCl); 279, 281 e 283 (BiCl_2) e 314, 316 e 318 (BiCl_3). Apareceram ainda somente neste espectro de 40°C com grande ampliação de sinal, picos a 352, 354 e 356 (BiCl_4).

O espectro de $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$ foi obtido a 40°C e apresentou os seguintes picos: 57 (CH_3NCO), o pico molecular da DMF, 121 e 123 (Sb); 156, 158 e 160 (SbCl); 191, 193 e 195 (SbCl_2) e 226, 228, 230 e 232 (SbCl_3).

Os espectros de massa de $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$ e $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$ foram obtidos a 110 e 70°C , 120 e 80°C , respectivamente, enquanto que para o aduto $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ foi obtido o espectro a 40°C . Em todos os adutos notou-se o pico de 72 [$(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$], o pico molecular da DMA e os picos dos tricloreto.

Os espectros de massa dos adutos $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ e $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$ foram obtidos a 50 e 80°C ; 50 e 90°C , respectivamente. Enquanto que para $\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ obtiveram espectros a 40 e 70°C ; 40°C respectivamente. Em todos estes adutos apareceram os picos 57 (CH_3NCO), 72 [$(\text{CH}_3\text{N})_2\text{NCO}$], o pico molecular da TMU e os picos dos tricloreto.

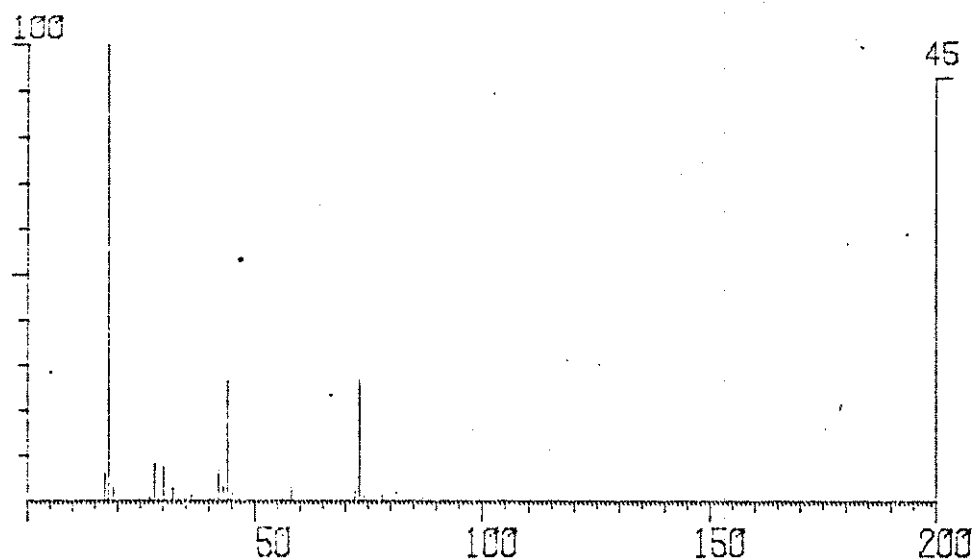
Os espectros de massa dos ligantes, $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$, $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$, $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$, $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$, $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ são mostrados nas figuras 10 a 18.

5. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

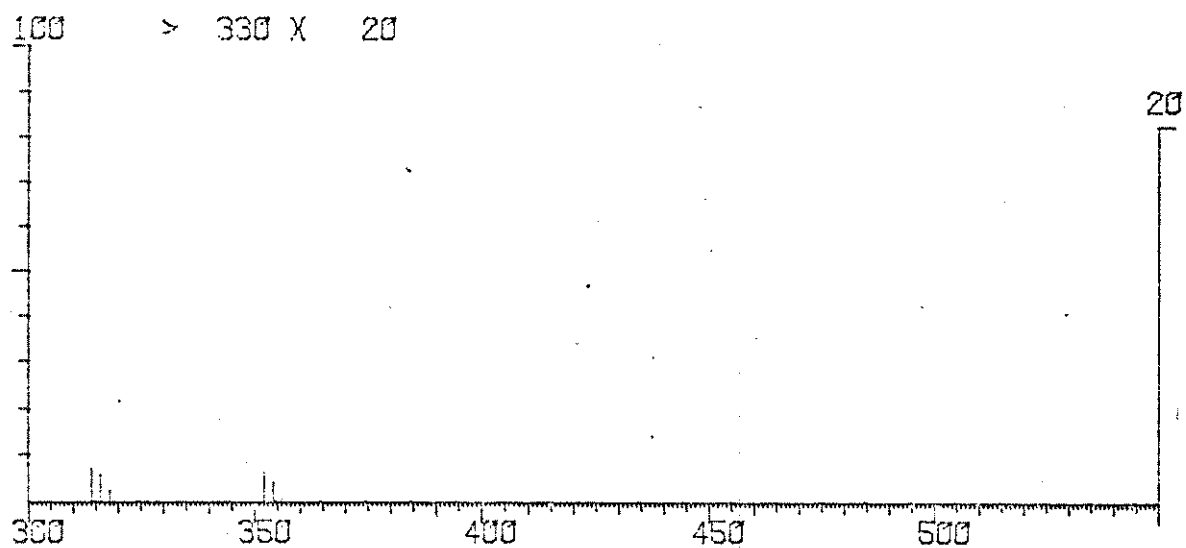
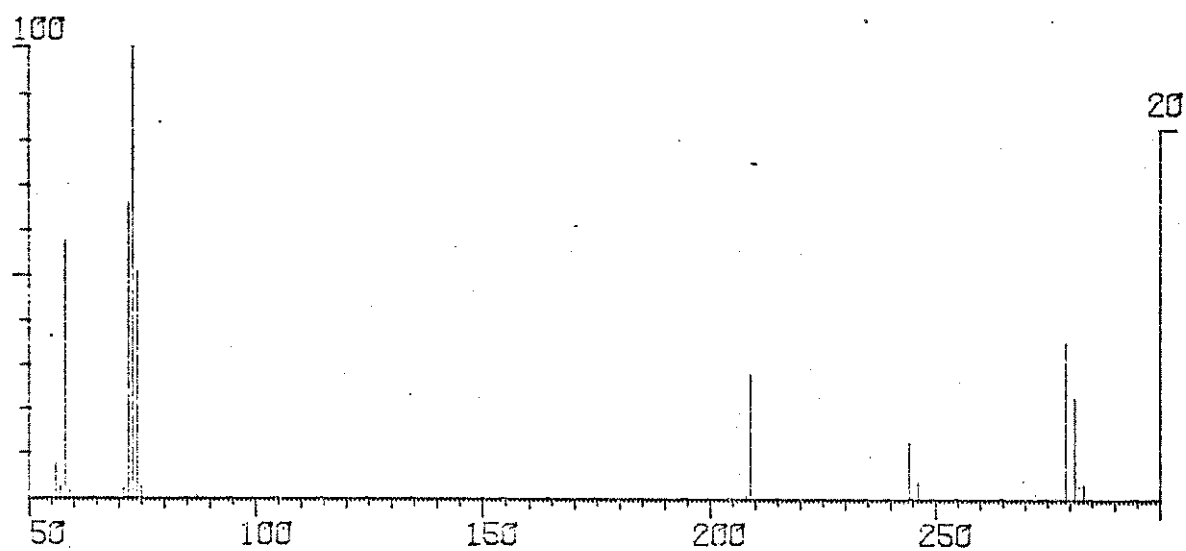
Os espectros de ressonância magnética protônica foram obtidos para todos os adutos e ligantes, tendo a acetona deuterada como solvente, o qual apresentou um multiplete centrado em 2,05 ppm e um singleto em 2,9 ppm. Estes sinais afetaram mais os espectros de DMA e seus adutos.

Todos os resultados dos espectros referem-se aos deslocamentos em campo mais baixo em relação ao tetrametilsilano, tomado como padrão interno. Na tabela 6 estão listados os valores para os ligantes e adutos, sendo que, alguns espectros estão nas figuras 19 a 25.

280702/DMF Fig. 10
16 TEMPERATURA DA AMOSTRA=35C

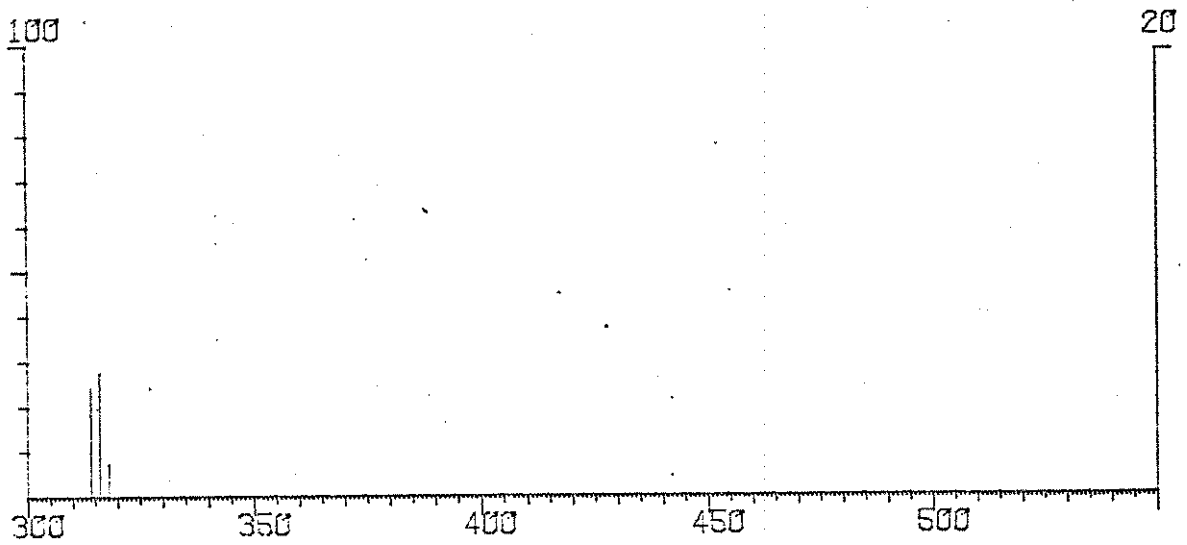
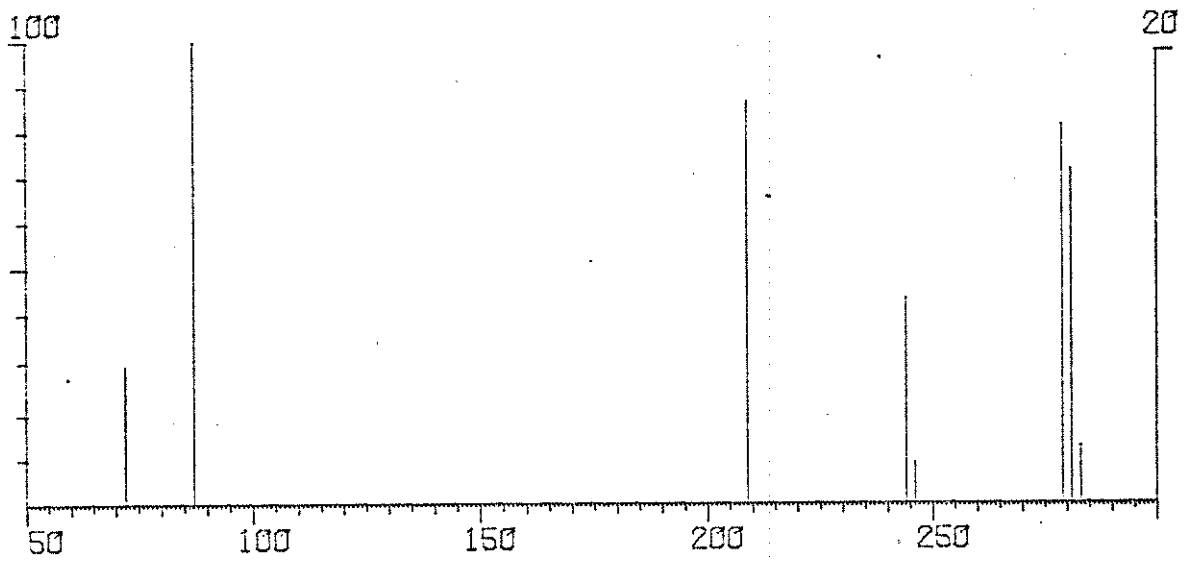


270705/BICL3(DMF)2 Fig. 11
7 TEMPERATURA DA AMOSTRA=40C

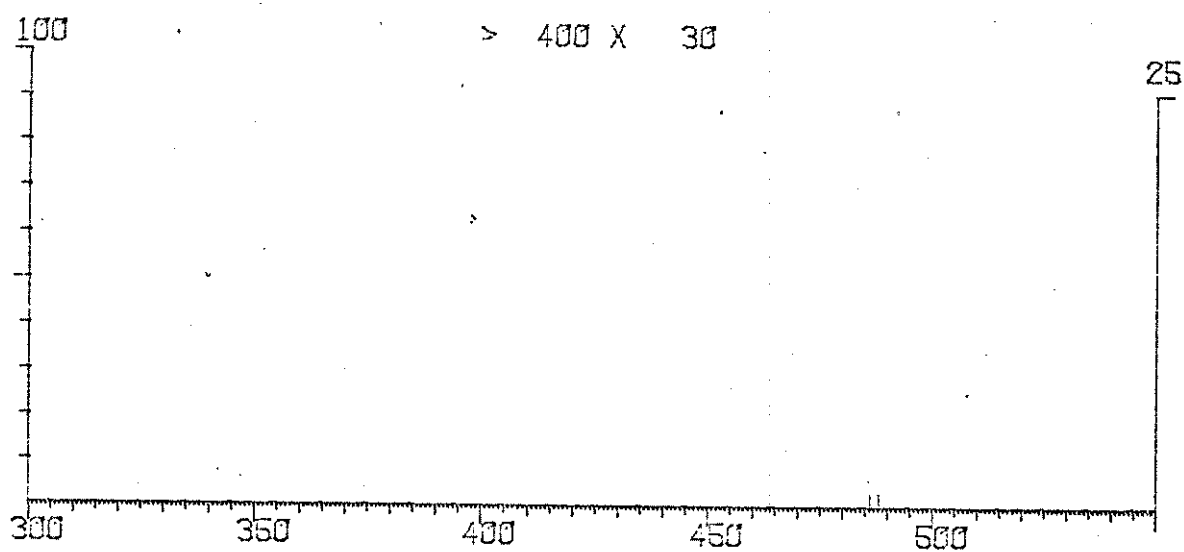
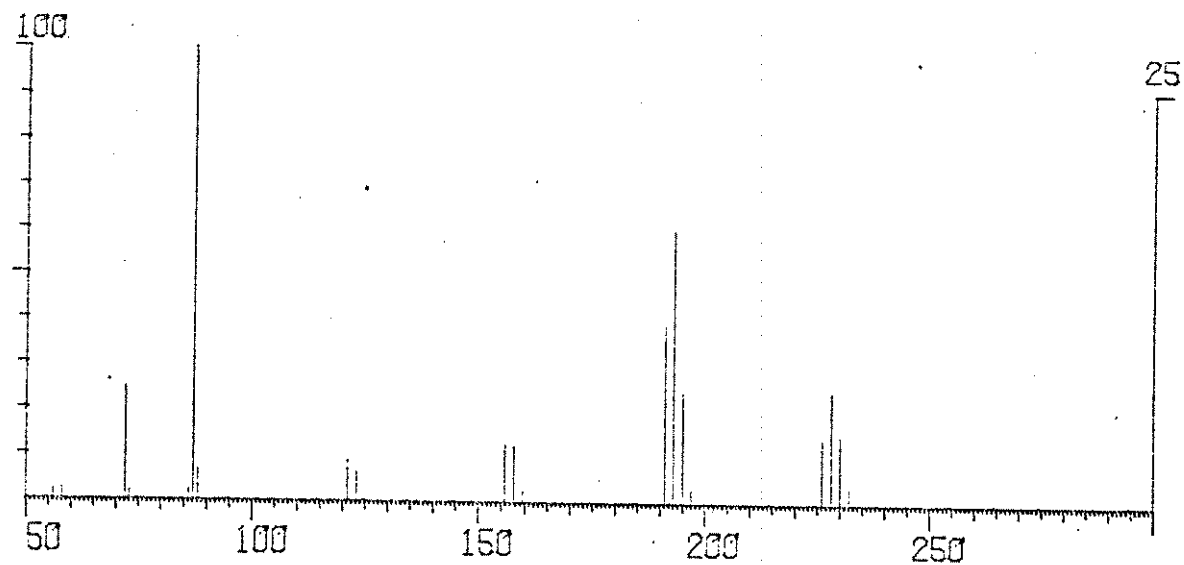


270703/BICL3(DMA)2 Fig. 14

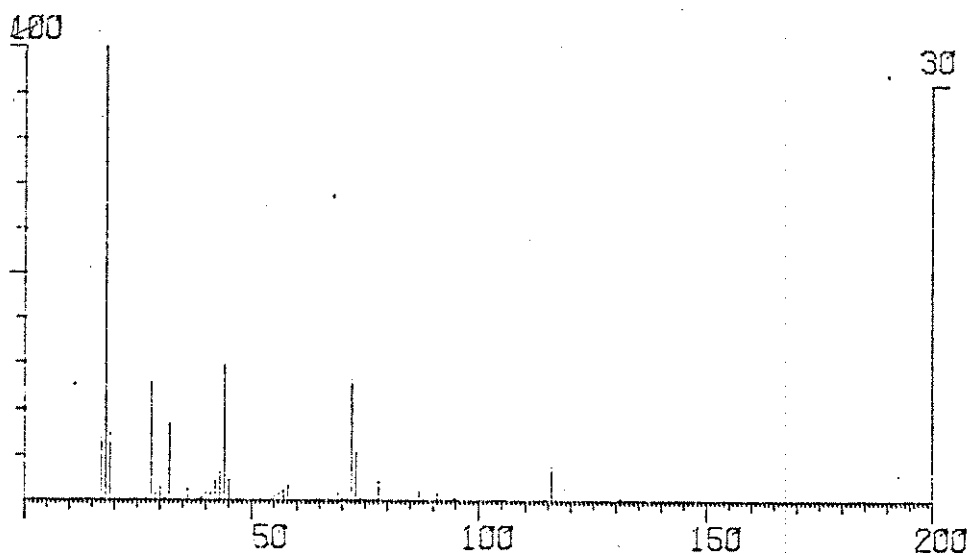
7 TEMPERATURA DA AMOSTRA=120C



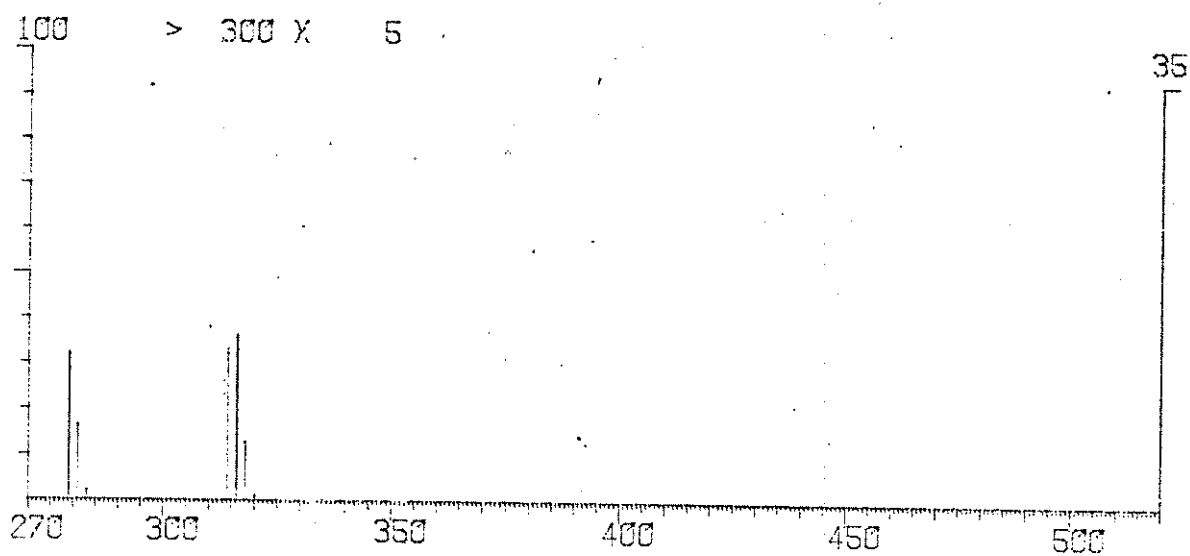
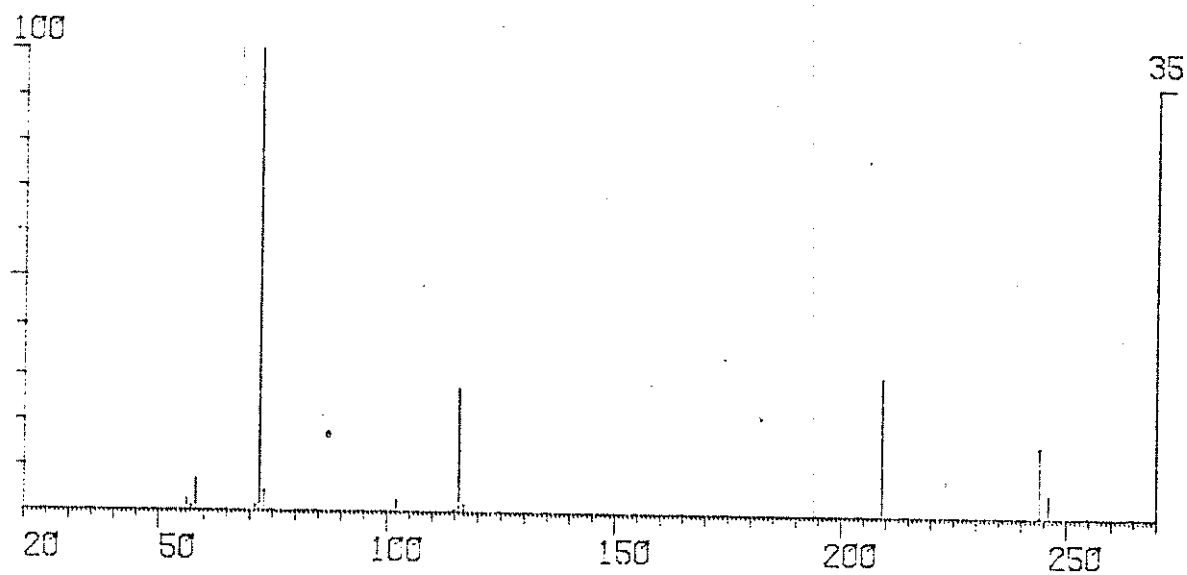
270707/SBCL3 DMA Fig. 15
3 TEMPERATURA DA AMOSTRA=400



280703/ATMU Fig. 16
TEMPERATURA DA AMOSTRA=350



290808/BICL3-(TMU)2 Fig. 17
3 TEMPERATURA DA AMOSTRA=800



17C805/SBCL3-(TMU)2 Fig. 18

3 TEMPERATURA DA AMOSTRA=400

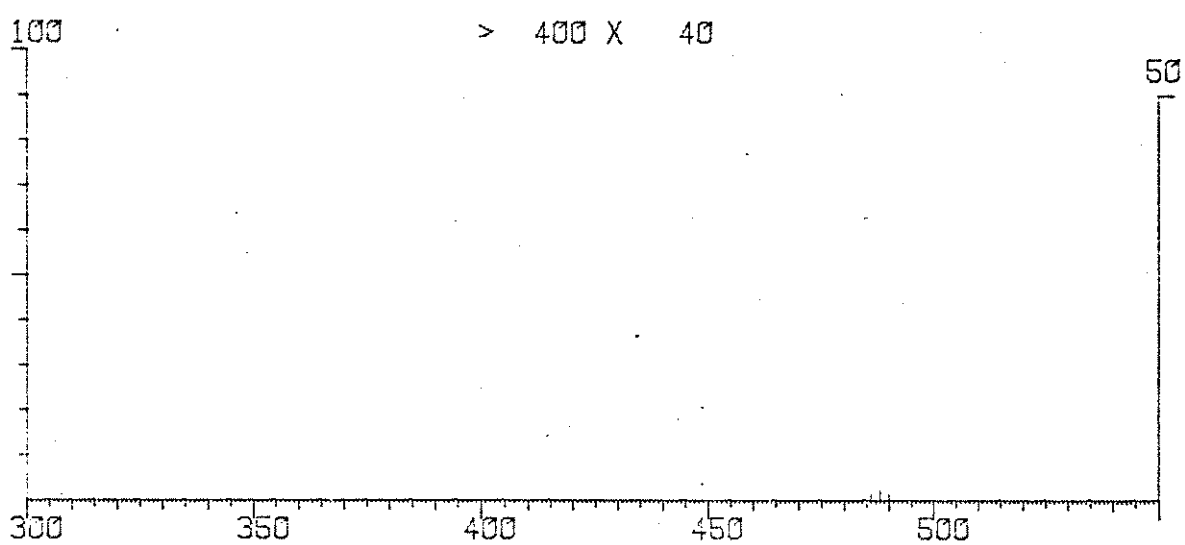
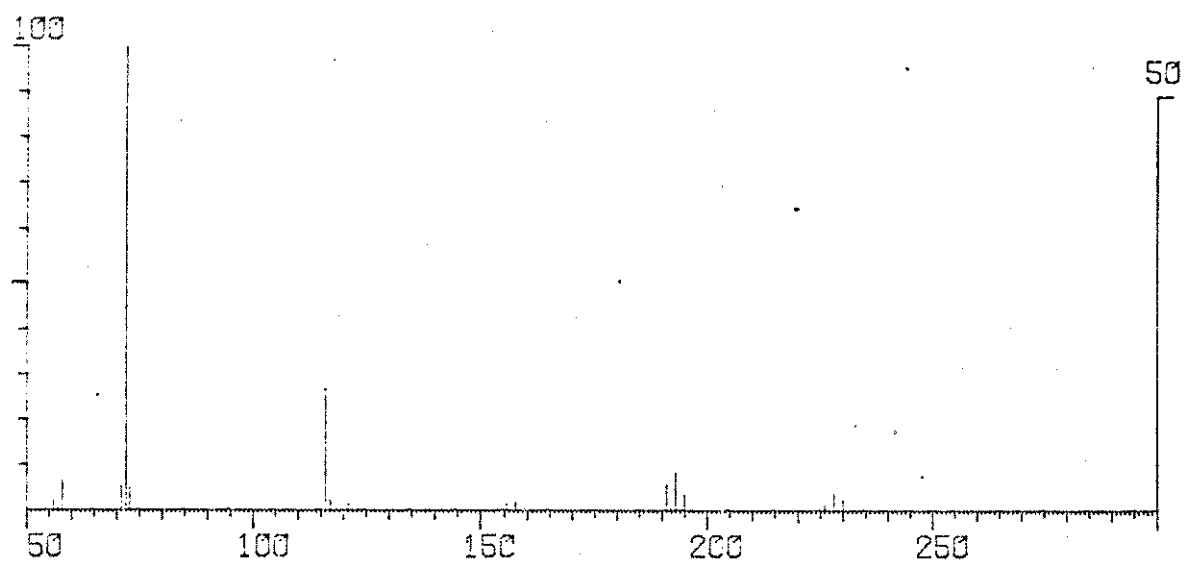


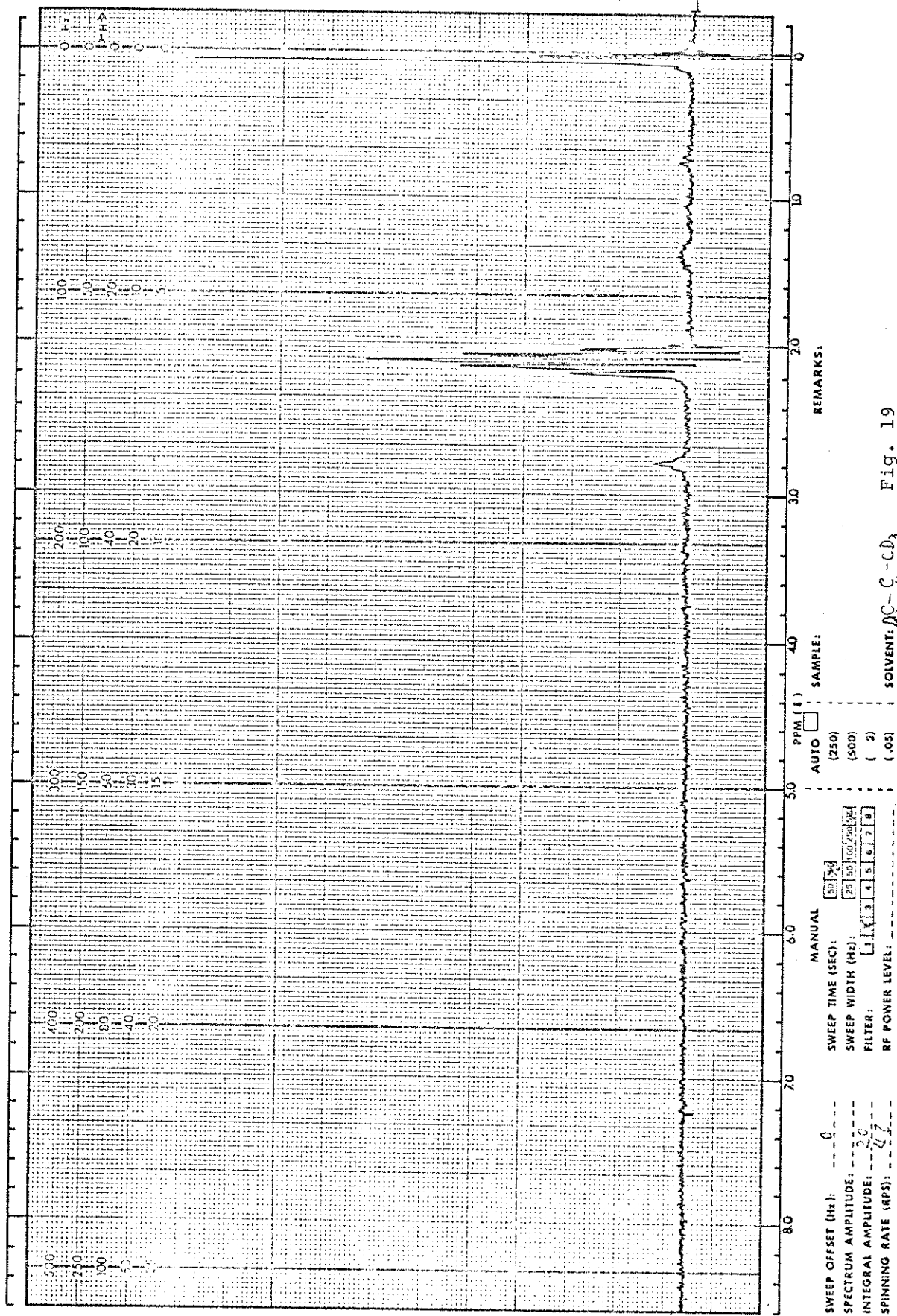
Tabela 6. Deslocamentos protônicos para ligantes e adutos.

Substância	Metila cis/Hz	Metila trans/Hz	H "aldeídico"/Hz	Metila "acetônico"/Hz
DMF	168	178	483	
Bi(DMF) ₂ Cl ₃	171	181	484	
Sb(DMF)Cl ₃	174	184	486	
DMA	171	181		118
Bi(DMA) ₂ Cl ₃		188		124
Bi(DMA) ₃ Cl ₃	174	184		126
Sb(DMA)Cl ₃	176	184		126
TMU	167			
Bi(TMU) ₂ Cl ₃	171			
Bi(TMU) ₃ Cl ₃	168			
Sb(TMU)Cl ₃	170			
Sb(TMU) ₂ Cl ₃	169			

Observando a tabela, notamos que todos os prótons tiveram um deslocamento para campo mais baixo. Tanto os ligantes como os adutos de DMF e DMA tiveram a separação dos prótons metílicos em cis e trans, referindo-se cis ao grupo metila situado mais próximo ao grupo carbonila. No aduto Bi(DMA)₂Cl₃ não houve a esperada separação do dublete.

No TMU e seus adutos, os grupos metilas mostraram-se todos idênticos, apresentando-se como um único singlete, não sendo possível distingui-los e na tabela aparece numa posição intermediária entre os metilas cis e trans dos outros ligantes.

A existência de dubletes para o grupo -N(CH₃)₂ da DMF e DMA,



REMARKS:

SAMPLE:

AUTO

(250)

(500)

(100)

(2)

(0.05)

SWEEP TIME (SEC):

MANUAL

25.00

SWEEP WIDTH (Hz):

25.00

FILTER:

11345678

RF POWER LEVEL:

47

SWEEP OFFSET (Hz):

0

SPECTRUM AMPLITUDE:

20

INTEGRAL AMPLITUDE:

47

SPINNING RATE (RPS):

47

60 MHz NMR

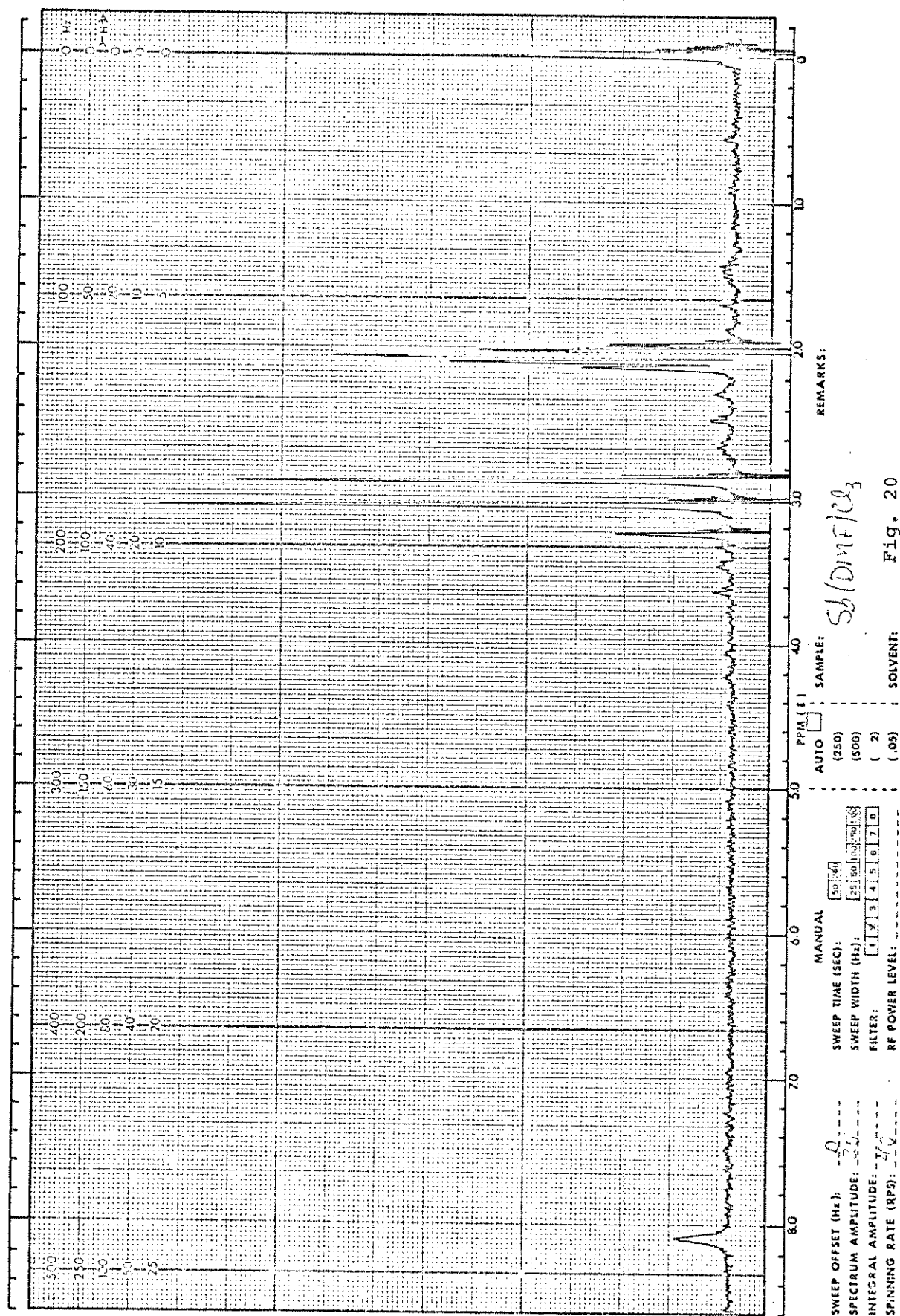
SPECTRUM NO.

OPERATOR:

DATE: 12/2/79

VN S-60T

REMARKS: GRAPHIC DATA VIA MONITOR SCREEN



REMARKS:

SAMPLE: *Sb(DMF)2Cl3*

☐ AUTO
 (250)
 (500)
 (2)
 (.05)

SOLVENT:

SWEEP OFFSET (Hz): *0*
 SPECTRUM AMPLITUDE: *25*
 INTEGRAL AMPLITUDE: *10*
 SPINNING RATE (RP): *10*

SWEEP TIME (SEC):

SWEEP WIDTH (Hz):

FILTER:

RF POWER LEVEL:

MANUAL

[50]

[25]

[10]

[10]

60 MHz NMR

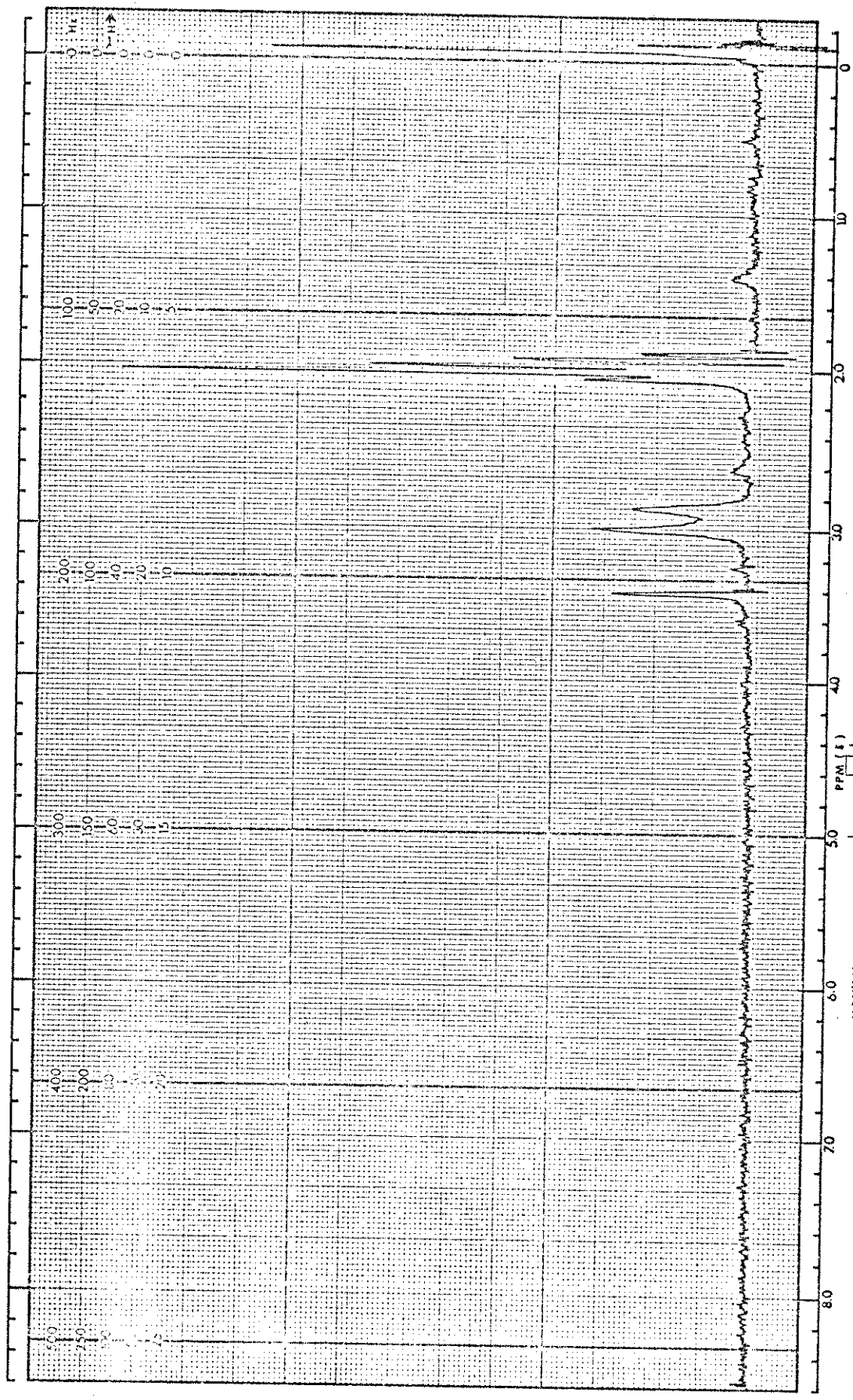
SPECTRUM NO.

OPERATOR:

DATE: *12/02/79*

VN S-60T

IN CONTROL: SPECTRO GARD VIA MOUTHERA SPART-EMA



REMARKS:

SAMPLE: *SL(DMA)Cl₃*

Fig. 21

SAMPLE:

SOLVENT:

AUTO

(250)

(500)

(1)

(.05)

MANUAL

SWEEP TIME (SEC):

SWEEP WIDTH (Hz):

FILTER:

RF POWER LEVEL:

SWEEP OFFSET (Hz):

SPECTRUM AMPLITUDE:

INTEGRAL AMPLITUDE:

SPINNING RATE (RPS):

60 MHz NMR

SPECTRUM NO.

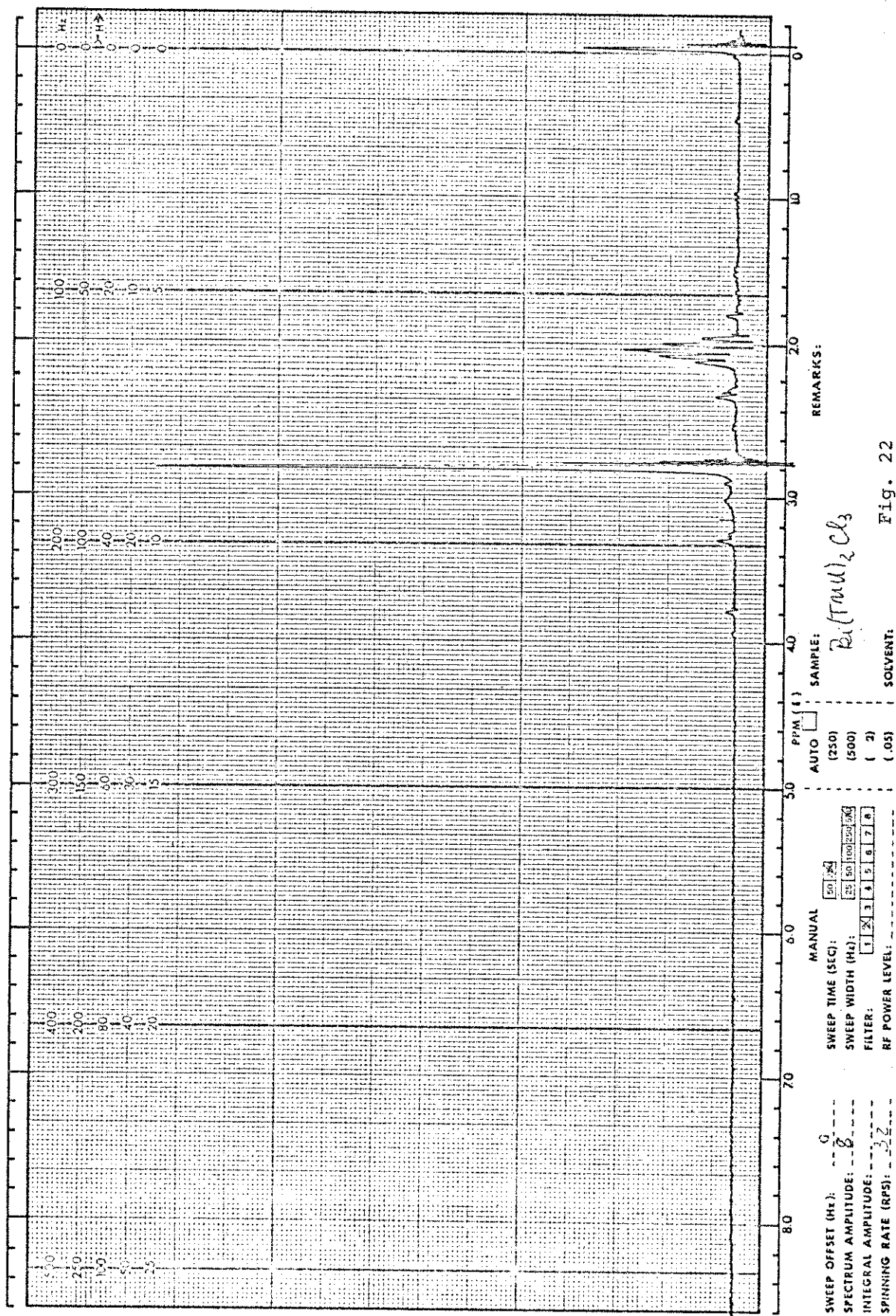
OPERATOR:

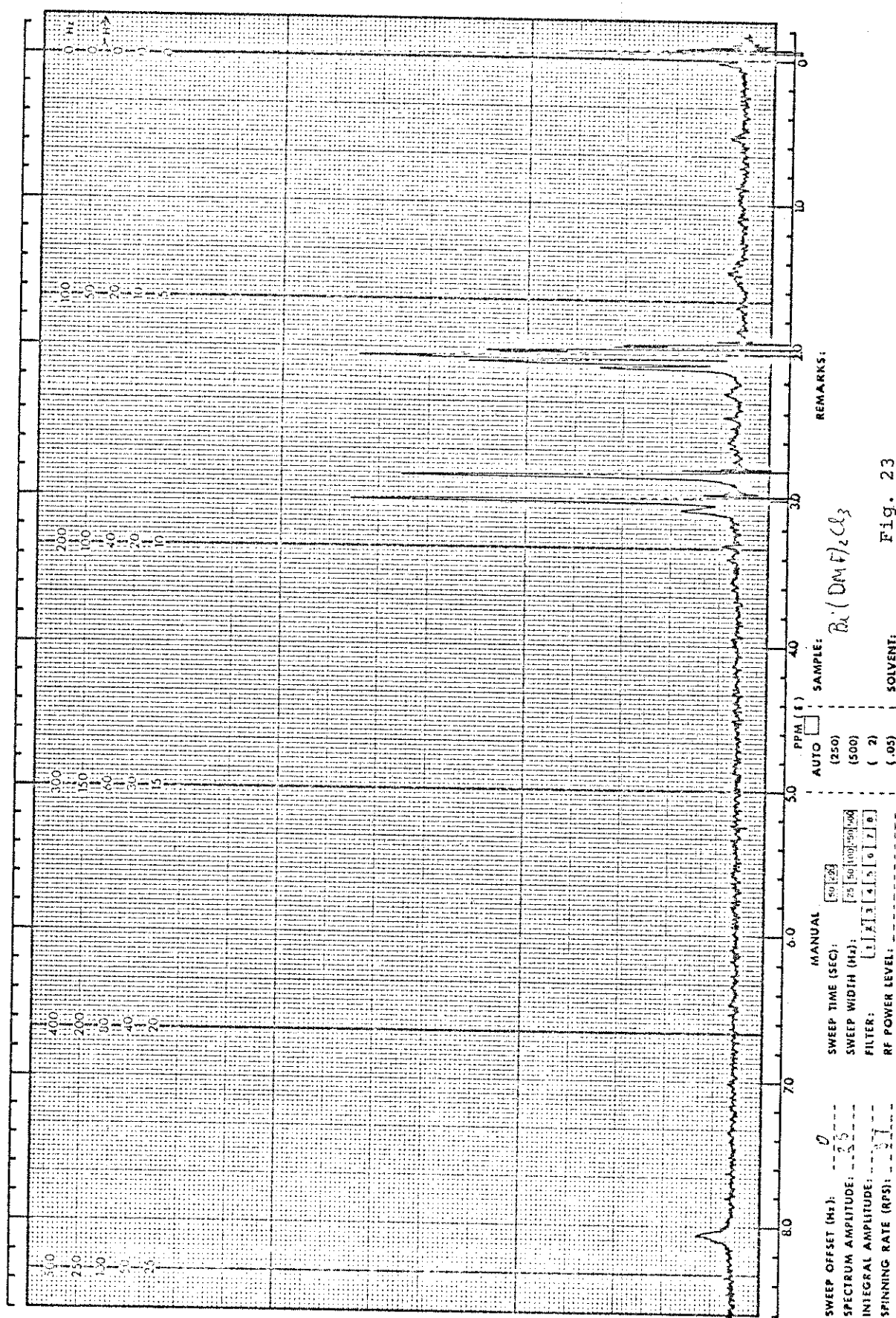
DATE:

W102/79

VN S-60T

CONTROLE GRÁFICO DADO VIA MOUTRA BRANCA





60 MHz NMR

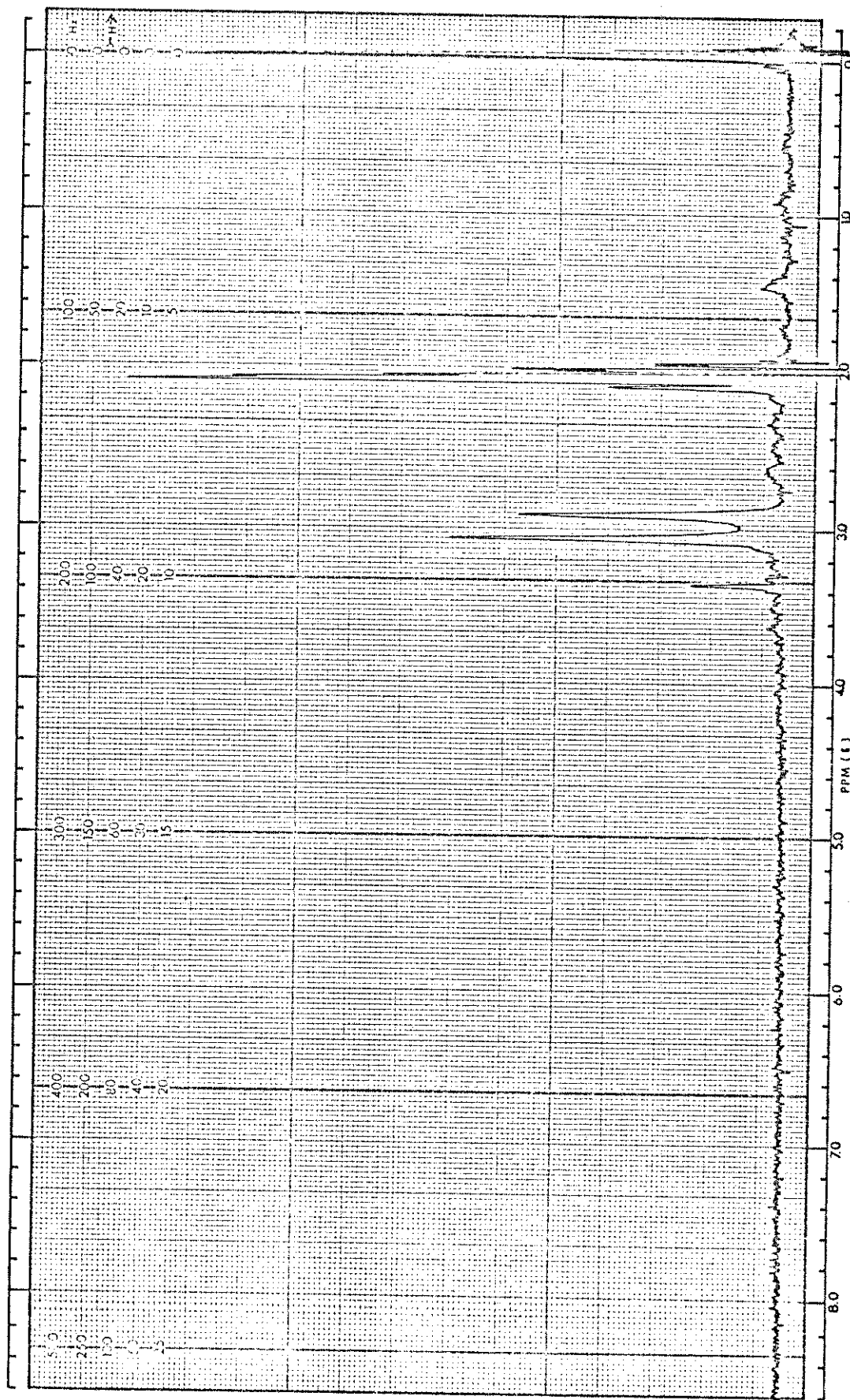
SPECTRUM NO.

OPERATOR:

DATE: 12/17/79

V.M. S. ENT

INSTRUMENT: JNM-FX 60 MHz NMR



REMARKS:

SAMPLE:

$Bu_4(OMe)_3Cl_3$

SOLVENT:

Fig. 24

MANUAL

SWEEP TIME (SEC):

SWEEP WIDTH (Hz):

FILTER:

RF POWER LEVEL:

SWEEP OFFSET (Hz):

SPECTRUM AMPLITUDE:

INTEGRAL AMPLITUDE:

SPINNING RATE (RPS):

60 MHz NMR

SPECTRUM NO.

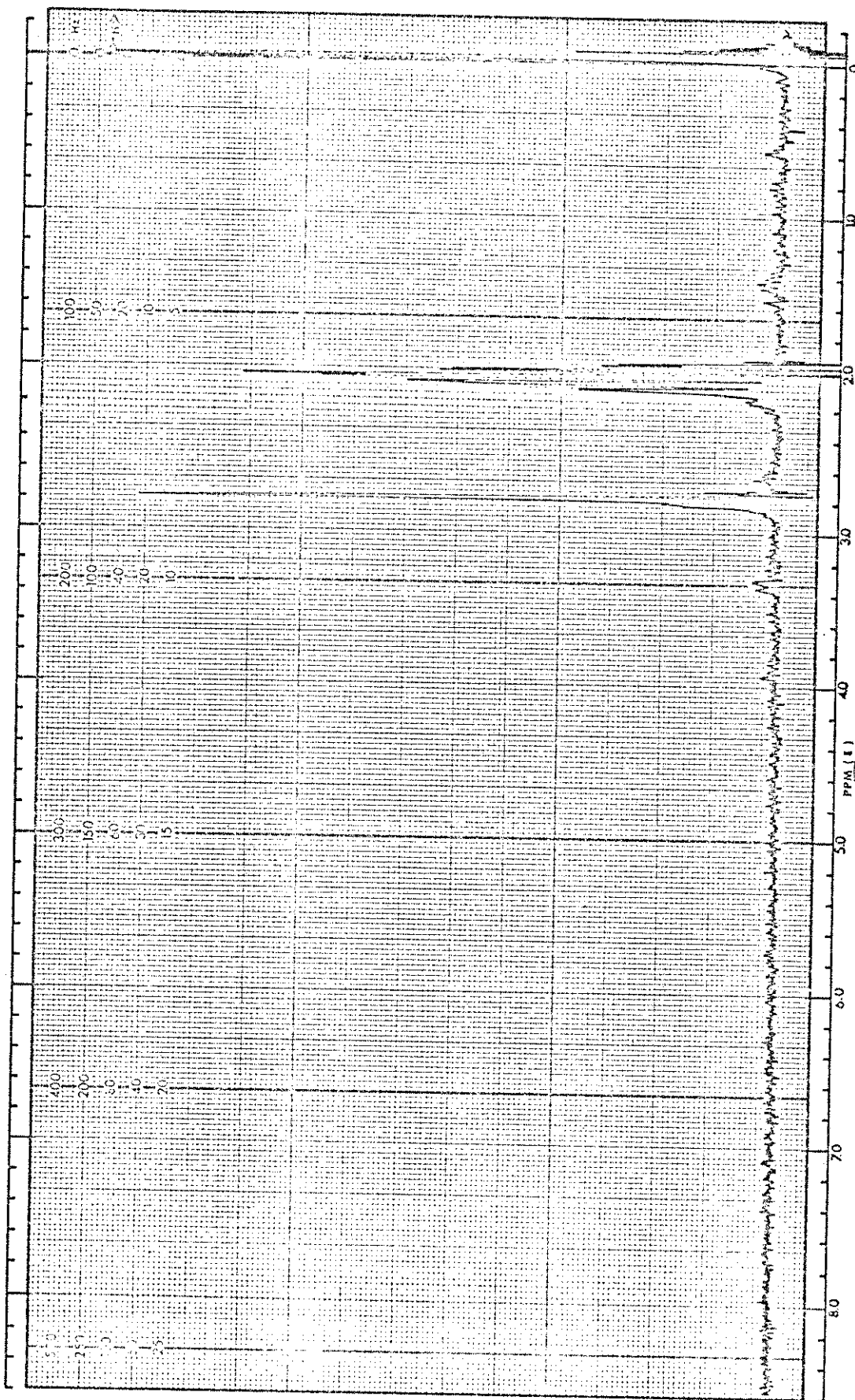
OPERATOR:

DATE: 13/02/79

VN 5-60T

RECEIVED BY: VN 5-60T

A



REMARKS: *Di (TMU)₃ Cl₃*

DATE: *14/02/79*

OPERATOR: _____

60 MHz NMR SPECTRUM NO. _____

Fig. 25

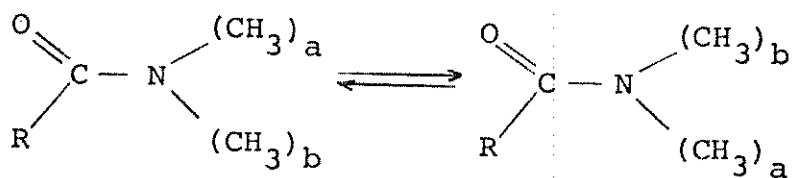
PPM (δ) SAMPLE: *Di (TMU)₃ Cl₃*

AUTO (250) (500) (1) (2) (0.05)

MANUAL SWEEP TIME (SEC): *50* SWEEP WIDTH (Hz): *25* FILTER: *1* RF POWER LEVEL: *1*

SWEEP OFFSET (Hz): *0* SPECTRUM AMPLITUDE: *32* INTEGRAL AMPLITUDE: *24* SPINNING RATE (RPS): *24*

é provocada pelas vizinhanças magnéticas não equivalentes dos grupos metilas. Desta maneira, propõe-se para estas substâncias a existência de isômeros rotacionais, como representados abaixo:



Para converter um isômero no outro, existe uma barreira rotacional, a qual pode ser determinada por um elegante método que consiste na medida de forma de linhas em função da temperatura através da ressonância magnética nuclear (113-115).

Na temperatura ambiente existe os dois isômeros, porém, com o aumento da temperatura, a velocidade de troca entre as duas vizinhanças magnéticas aumenta e com isso provoca a coalescência dos picos de metila cis e trans.

Em experiências preliminares feitas com o aduto $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ e com o próprio ligante, notou-se que a temperatura de coalescência era diferente para o aduto, em comparação com o ligante livre. Este sistema, bem como $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$ e DMF, eventualmente outros adutos destes ligantes com elementos da família, serão objeto de pesquisa futura, com o intuito de se obter as grandezas termodinâmicas envolvidas nestas trocas de vizinhança magnética.

Foram obtidos espectros de carbono-13 para $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$ e DMA, mas, os deslocamentos químicos permaneceram o mesmo no aduto e ligante livre.

6. Espectros no Infravermelho

Nos ligantes N,N-dimetilformamida (116,117); N,N-dimetilacetamida (118-121) e tetrametilurêia (122) já tiveram as suas ban-

das atribuídas. Estas bandas apresentam-se listadas na tabela 7, onde ao lado das frequências atribuídas encontram-se as suas respectivas intensidades relativas. Para tal, as seguintes denominações para os símbolos, devem ser consideradas: vs - muito forte, s - forte, m - média, w - fraca, vw - muito fraca, sh - ombro e b - larga. As denominações que aparecem nas frequências são: ν - estiramento, ρ - "rocking" e δ - outras deformações. Ainda o índice s e a significam simétrica e antisimétrica, respectivamente.

Da mesma forma, nas tabelas 8 e 9, encontramos os valores das bandas encontrados nos adutos estudados.

Em todos os espectros não notamos indicação alguma de banda larga em $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$, como indicativa da presença de água.

Na comparação do espectro da DMF com o espectro de $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$, constatamos que as bandas localizadas em $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes aos estiramentos C-H, não sofrem alterações. Na região do estiramento CO, a banda intensa em 1668 cm^{-1} , desloca-se para 1635 cm^{-1} . Este dado está coerente com a ligação através do grupo carbonila (123).

Deveríamos esperar um deslocamento da banda de 1495 cm^{-1} do ligante livre para frequências mais altas, mas, no aduto existe um pico em 1480 cm^{-1} . Porém, esta é na banda complexa tendo ainda participação de estiramento CO e deformação C-H.

Estando o metal ligado à carbonila todas as frequências dependendo deste grupo passam a sofrer alterações. A banda de 1370 cm^{-1} do ligante desloca-se para 1390 cm^{-1} e a banda de deslocamento CO fora do plano passa de 650 cm^{-1} no ligante livre para 665 cm^{-1} no aduto.

Na mesma comparação com o aduto $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ verificamos que o máximo da banda de estiramento da carbonila sofre apenas um pe-

Tabela 7. Frequências observadas e as atribuições feitas para DMF, DMA e TMU.

DMF		DMA		TMU	
Freq.Obs.	Atrib.	Freq.Obs.	Atrib.	Freq.Obs.	Atrib.
2925 m	$\nu_a(\text{CH}_3)$	3010 m	$\nu_a(\text{CH}_3) \text{N}(\text{CH}_3) $	3000 m	$\nu(\text{CH}_3)$
2860 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$	2925 s	$\nu_s(\text{CH}_3) \text{N}(\text{CH}_3) $	2960 s	
1668 vs	$\nu(\text{CO})$	2860 sh	$\nu_a(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3) $	2890 s	
1495 m	$\nu(\text{CO})\nu(\text{CN})\delta(\text{CH})$	2810 sh	$\nu_s(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3) $	2810 vw	
1450 sh	$\delta_a(\text{CH}_3)$	1645 vs	$\nu(\text{CO})$	2795 vw	
1432 m	$\delta_a(\text{CH}_3)$	1495 m	$\nu(\text{CN})$	1640 vs	$\nu(\text{CO})$
1397 sh	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1405 m	$\delta_s(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3) $	1495 s	$\nu_a(\text{CN})$
1370 s	$\delta(\text{CH})\nu(\text{CO})\nu(\text{CN})$	1390 s	$\delta_s(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3) $	1455 m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1248 m	$\delta_a(\text{CH}_3\text{NCH}_3)$	1350 m	$\delta_s(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3) $	1425 w	$\delta(\text{CH}_3)$
1085 s	$\rho(\text{CH}_3)$	1260 m	$\nu_a(\text{CN})$	1400 w	$\delta(\text{CH}_3)$
1055 m	$\rho(\text{CH}_3)$	1180 s	$\rho(\text{CH}_3) \text{N}(\text{CH}_3) $	1368 s	$\delta(\text{CH}_3)$
860 w	$\nu_s(\text{CH}_3\text{NCH}_3)$	1055 m	$\rho(\text{CH}_3) \text{N}(\text{CH}_3) $	1330 vw	
650 vs	$\delta(\text{OCN})$	1030 w	$\rho(\text{CH}_3) \text{C}(\text{CH}_3) $	1308 vw	$\delta_s(\text{CH}_3)$
405 w	$\delta(\text{CH}_3\text{NCH}_3)$	1005 s	$\nu_a(\text{CN})$	1230 m	$\nu_s(\text{CN})$
360 s	$\delta(\text{CH}_3\text{NCH}_3)$	950 vw	$\nu(\text{CC})$	1135 s	$\rho(\text{CH}_3)$
322 m	$\rho(\text{CH}_3\text{NCH}_3)$	730 w	$\nu_s(\text{NC})$	1055 s	$\rho(\text{CH}_3)$
		585 s	$\delta(\text{OCN})$	1015 m	$\rho(\text{CH}_3)$
		470 m	$\delta(\text{CCO})$	910 m	$\nu_a(\text{CN})$
		385 w	$\delta(\text{CNC})$	775 m	$\delta(\text{CO})$
		335 w	$\delta(\text{CNC})$	732 w	$\nu_s(\text{CN})$
		254 w	$\delta(\text{CNC})$	572 m	$\nu_a(\text{CN})$
				545 m	$\delta(\text{NCN})$
				410	
				353	$\rho(\text{NCH})$

s - forte, m - média, w - fraca, vw - muito fraca, sh - ombro, b - larga,
 ν - estiramento, ρ - "rocking", δ - deformação.

Tabela 8. Frequencias observadas para os adutos de DMF e DMA.

$\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	$\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	$\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$	$\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$	$\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$
3120 w	2990 vw	3010 m	2980 w	2970 w
3050 w	2950 sh	2960 s	2940 s	2940 m
3000 sh	2920 m	2910 m	1570 vs	1660 m
2985 sh	2885 m	1660 sh	1510 m	1585 vs
2935 m	1660 vs	1590 vs	1445 s	1515 m
1635 vs	1635 sh	1510 m	1418 m	1455 m
1480 m	1485 m	1450 m	1385 s	1418 w
1420 s	1425 m	1422 w	1300 w	1390 w
1390 vs	1405 w	1400 s	1250 m	1375 m
1105 m	1350 bs	1370 m	1190 m	1255 m
1048 m	1248 m	1248 m	1175 w	1180 m
820 m	1155 vw	1195 m	1150 w	1060 m
690 sh	1115 s	1168 m	1060 m	1020 s
665 s	1055 m	1000 m	1000 m	963 w
600 w	825 bw	900 mvb	900 mvb	742 m
	720 w	745 w	745 w	725 vw
	670 vs	715 m	735 w	625 w
		640 m	720 w	590 m
		592 m	635 m	474 vs
		555 s	590 w	426 m
		482 m	560 s	
		440 w	492 w	
			440 w	

queno deslocamento de 1668 cm^{-1} no ligante livre para 1660 cm^{-1} , apresentando ainda um ombro em 1635 cm^{-1} . As mesmas conclusões são tiradas em relação a banda de 1495 cm^{-1} do ligante livre e a banda próxima a 1400 cm^{-1} sofre desdobramento. A banda 650 cm^{-1} de ligante livre, como no caso anterior, sofre um aumento de intensidade relativa e desloca-se para 670 cm^{-1} .

A figura 26 mostra a comparação das bandas de estiramento

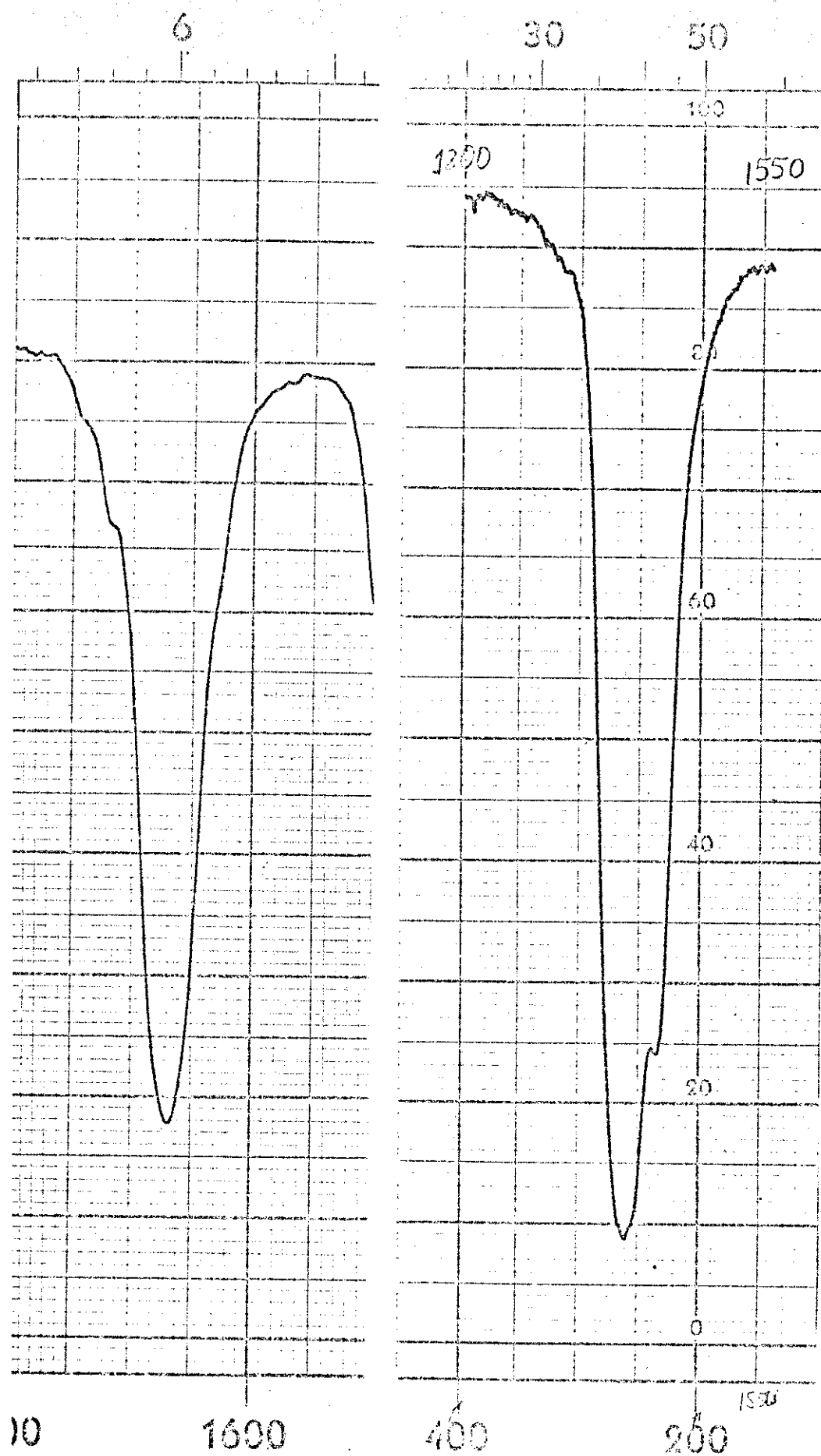


Figura 26. Comparação da banda de estiramento CO para DMF e $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$.

CO para a DMF e $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$.

Os espectros de adutos de DMA deram espectros bem mais pobres em detalhes devido a grande dificuldade em se obter boas suspensões. As bandas de estiramento simétrica e assimétrica de C-H, diminuíram de intensidade e a região de 1600 a 800 cm^{-1} deram bandas mal resolvidas.

A banda de estiramento da carbonila de 1645 cm^{-1} na DMA livre, desloca-se para 1590 cm^{-1} , mas com um ombro em 1660 cm^{-1} para o aduto $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$. A banda de estiramento CN de 1495 cm^{-1} do ligante livre, desloca-se para 1510 cm^{-1} no aduto. Estes dados estão de acordo com a coordenação da carbonila ao metal, onde ocorre um decréscimo da ordem de ligação de CO e aumento em CN. Este pequeno deslocamento de CN é devido ao acoplamento com os modos vibracionais da molécula (118,119,124).

A banda de 585 cm^{-1} que corresponde a deformação OCN é sensível à natureza do metal e desloca-se para 592 cm^{-1} e a deformação CCO em 470 cm^{-1} desloca-se para 482 cm^{-1} no aduto.

A banda de estiramento CO para o aduto $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ aparece em 1570 cm^{-1} , enquanto que no aduto $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$ ela aparece em 1585 cm^{-1} mas, é acompanhada por outra banda média em 1660 cm^{-1} . A figura 27 mostra a banda de estiramento da carbonila para o aduto $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$.

As bandas de estiramento CN aparecem em 1510 e 1515 cm^{-1} para o $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ e $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$, respectivamente. A deformação OCN localiza-se em 590 cm^{-1} em ambos adutos, já a deformação CCO apareceu em 492 cm^{-1} e 474 cm^{-1} nos adutos mencionados.

Os espectros dos adutos de TMU, tal como os de DMF, mostraram-se bem resolvidos. As bandas nas proximidades de 2900 cm^{-1} no ligante livre, perderam a intensidade nos adutos.

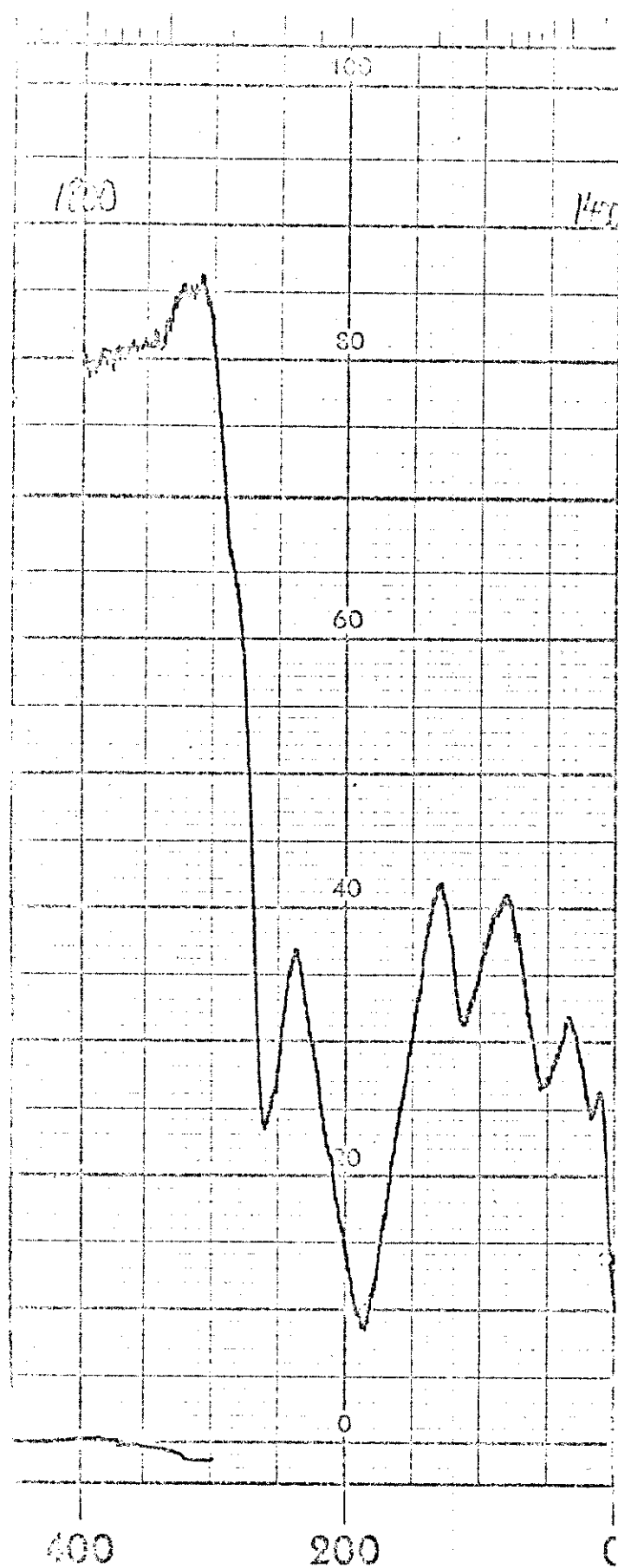


Figura 27. Banda de estiramento CO para $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$.

As atribuições das bandas feitas no espectro da TMU líquida, discordam, até certo ponto, quanto a localização da banda de estiramento CO. Encontramos os valores 1675 (122), 1650 (125) e 1640 (7) cm^{-1} . O valor desta banda obtido em nosso trabalho, concorda com o último valor.

Em todos os adutos de TMU, observamos um grande decréscimo na frequência do máximo da banda de estiramento CO, a qual é acompanhada de ombros, porém, torna-se bastante complexa, porque a banda de estiramento CN assimétrica, que se encontra em 1495 cm^{-1} no ligante livre, desloca-se para frequências mais altas provocando assim, um alargamento da banda resultante, tornando difícil a atribuição correta.

De um modo geral ao máximo que se encontra em frequência mais alta atribui-se como sendo o estiramento CO, enquanto que o segundo máximo atribui-se o estiramento CN (122,125,7,126). Assim as bandas dos adutos $\text{Bi}(\text{TMU})_n\text{Cl}_3$, $n = 2$ ou 3, são bem parecidas donde podemos atribuir em 1555 e 1505 cm^{-1} , e 1578 e 1530-1520 cm^{-1} como sendo as bandas de estiramento CO e CN para o tris e bisaduto, respectivamente.

As bandas dos adutos $\text{Sb}(\text{TMU})_n\text{Cl}_3$, $n = 1$ ou 2, são bem parecidas, com máximos em 1510 e 1535 cm^{-1} , que são acompanhados de ombros em 1550 e 1553 cm^{-1} , respectivamente, nos adutos $\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$. Aos primeiros picos podemos atribuir como sendo a frequência de estiramento CO e ao segundo as frequências de estiramento CN.

As figuras 28 e 29 mostram as bandas de estiramento CO para a TMU, $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ e $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$.

Outra banda interessante a ser considerada é a deformação do grupo CO, que aparece em 775 cm^{-1} no ligante livre. Para o com

Tabela 9. Frequências observadas para os adutos de TMU.

Sb(TMU)Cl_3	$\text{Sb(TMU)}_2\text{Cl}_3$	$\text{Bi(TMU)}_2\text{Cl}_3$	$\text{Bi(TMU)}_3\text{Cl}_3$
2980 w	3000 w	2965 w	3000 w
2965 w	2970 m	2885 w	2965 m
2885 w	2885 m	2795 vw	2932 m
1648 w	1648 w	1648 w	2795 w
1600 m	1598 vw	1595 sh	1645 w
1550 sh	1553 sh	1578 m	1595 sh
1510 vs	1535 vs	1530 vs	1555 vs
1460 s	1472 m	1520 vs	1505 vs
1445 s	1450 m	1470 m	1460 m
1415 s	1428 m	1448 m	1445 w
1410 m	1410 m	1428 s	1422 m
1325 m	1390 s	1412 s	1410 m
1235 m	1322 m	1398 m	1370 vs
1165 m	1238 m	1382 s	1322 m
1070 m	1110 s	1325 vw	1150 vs
1045 vw	1068 m	1238 m	1060 m
910 m	1038 w	1165 s	1030 m
780 m	910 m	1148 s	912 m
740 vs	772 m	1070 m	775 m
710 vw	742 vs	1030 w	742 s
568 m	565 m	910 m	562 m
425 m	412 s	770 m	412 m
		742 vs	
		565 m	
		412 m	

posto Sb(TMU)Cl_5 esta banda foi atribuída em 894 cm^{-1} (7), já em compostos $\text{L}_n(\text{TMU})_6(\text{ClO}_4)_3$ a mesma banda foi atribuída por volta de 760 cm^{-1} (127), ou como não sofrendo modificação durante a complexação (126). No nosso caso, as três possibilidades poderiam se aplicar, já que todos adutos possuem picos em $\sim 740\text{ cm}^{-1}$, em ~ 770

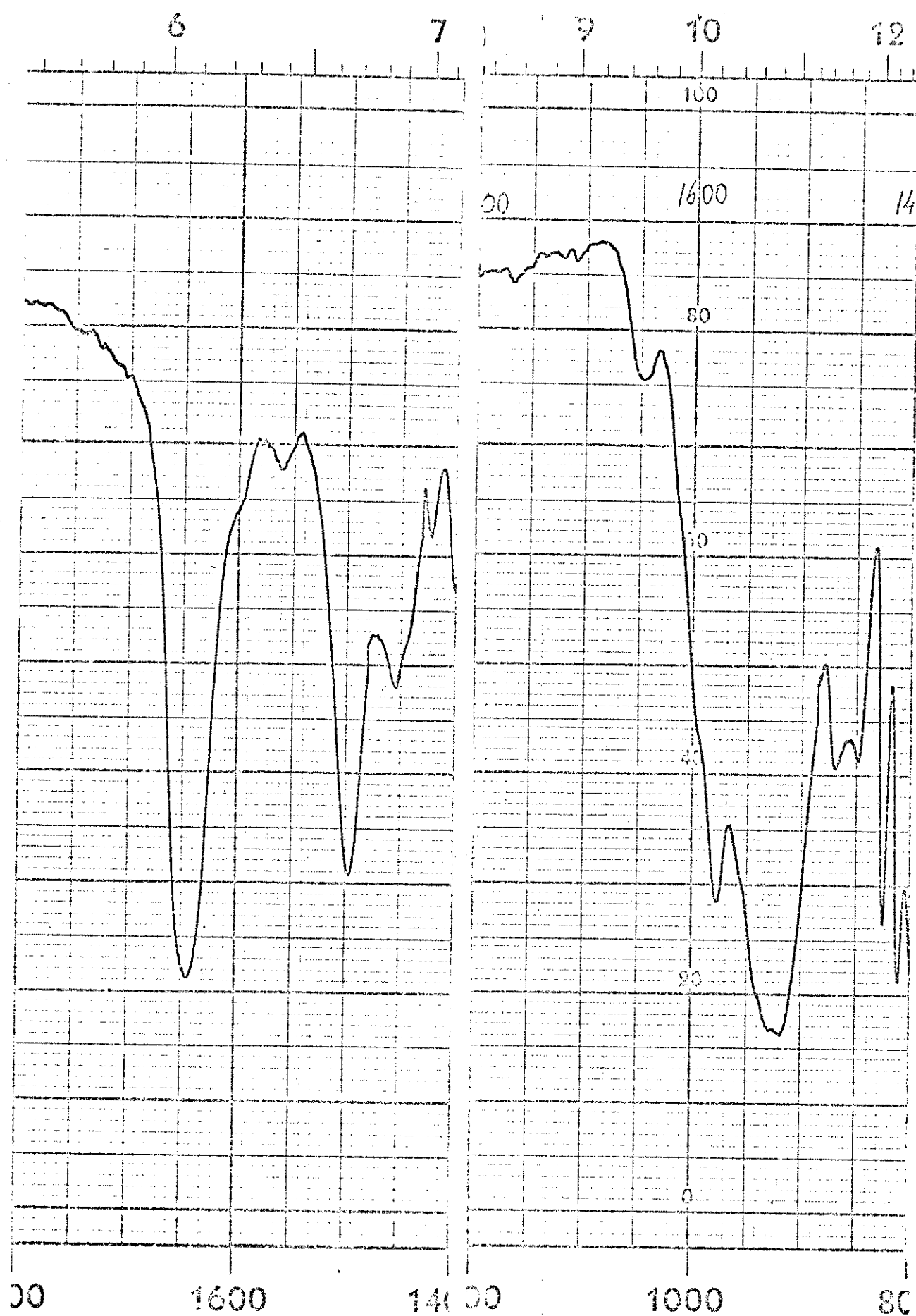


Figura 28. Bandas de estiramento CO de TMU e $\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$.

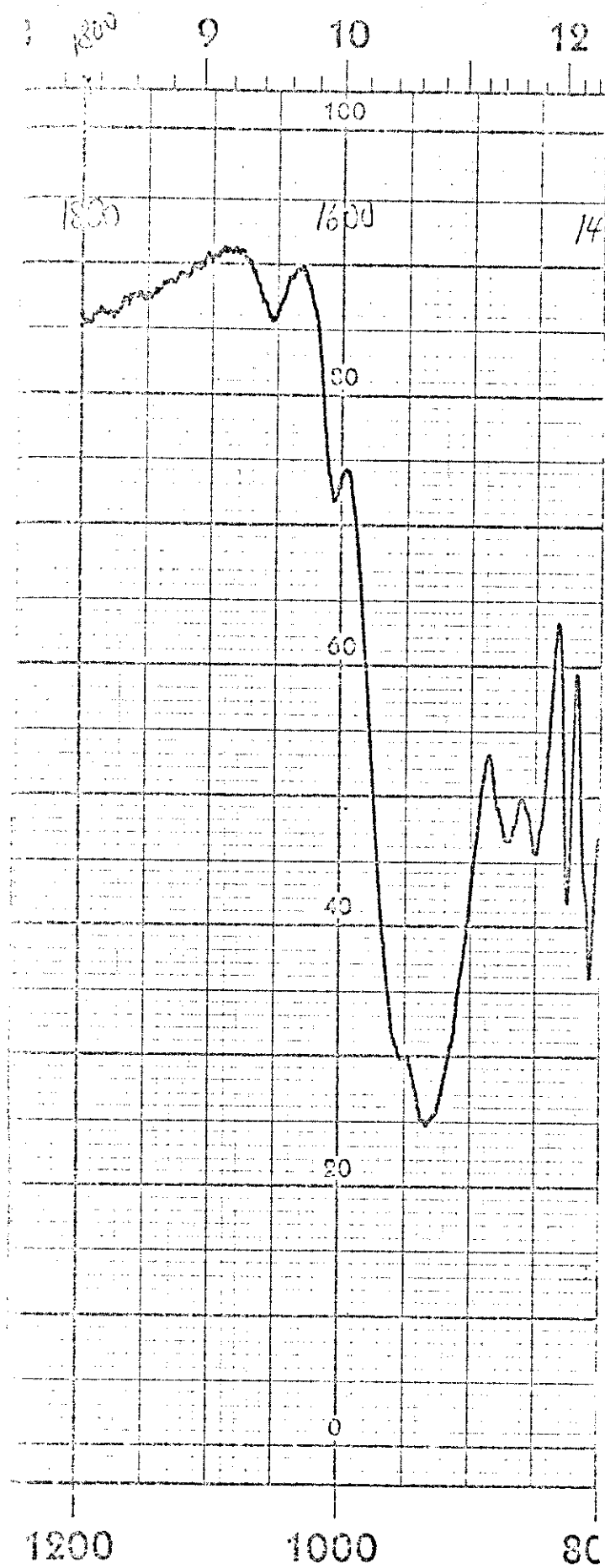


Figura 29. Banda de estiramento CO para $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$.

cm^{-1} ou $\sim 910 \text{ cm}^{-1}$. Muito embora, nos parece mais lógico atribuí-la em $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$.

O grande deslocamento de frequência de estiramento CO parece não deixar dúvida da coordenação do ligante através do grupo carbonila, este deslocamento é bem maior do que os observados nos adutos de DMF e DMA, o que parece indicar que os grupos metilas aumentam a basicidade da tetrametilurêia.

7. Espectros no Infravermelho à Baixa Frequência

Os espectros dos adutos de mesma estequiometria apresentaram bandas bastante semelhantes no intervalo de 500 a 160 cm^{-1} . As bandas que aparecem perto de 400 cm^{-1} são atribuídas, a estes tipos de adutos, como modos vibracionais envolvendo a frequência de estiramento metal-oxigênio (34,63,64,66). A posição desta banda não depende do haleto, em certos casos aparecem duas bandas, sendo a de frequência mais alta a simétrica e a de frequência mais baixa a assimétrica (63).

As atribuições de bandas nesta região foram todas feitas por tentativas, levando sempre em consideração as semelhanças dos espectros com os descritos na literatura.

Na tabela 10 estão as atribuições das bandas para os adutos.

Na discussão dos dados, vamos considerar os adutos de mesma estequiometria:

Adutos BiL_3Cl_3 - as bandas de intensidade média em 426 e 412 cm^{-1} foram atribuídas como sendo frequência de vibração metal-oxigênio, para os adutos de DMA e TMU, respectivamente. Para compostos de tris-tiomorfolina e derivados, outras bandas também foram atribuídas (70), assim as bandas de intensidade média em 342 e

Tabela 10. Atribuição por tentativa das bandas a baixas frequências.

Aduto	$\nu(\text{M-O})$	$\nu(\text{M-Cl})$	Outras bandas
$\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$	426m, 342m	270sh, 228vs	474vs, 180w
$\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$	412m, 358m	276s, 248vs	185w
$\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	410s	280w, 248s,b	385s, 348m, 295sh
$\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$	440w (?)	274s, 258vs	492w, 182m
$\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	412s	267s, 250vs	358sh, 194wb
$\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	412s	300s, 250bw	345sh, 190w
$\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	410m	321vs, 318vs	343sh
$\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$	445w (?)	300vs, 285vs	485w, 180w
$\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$	425m	315w, 250vsb	350m, 205w, 195w, 170m

358 cm^{-1} foram atribuídas às bandas de estiramento metal-oxigênio, para os mesmos adutos.

O aduto de DMA possui uma banda forte em 228 cm^{-1} com ombro em 270 cm^{-1} , enquanto que no aduto de TMU esta banda é bem mais definida aparecendo dois picos, sendo um em 276 e outro em 248 cm^{-1} . Pelo fato de existir duas bandas metal-ligante e duas bandas para metal-cloreto, podemos supor um arranjo octaédrico para estes adutos, já que a regra de seleção para a simetria C_{3v} , com os ligantes em cis, estão de acordo com a atribuição das bandas ativas no infravermelho $a_1 + e$. Assim as frequências mais altas são as simétricas e as mais baixas as antisimétricas (59,63).

As bandas atribuídas encontram-se um pouco acima da frequência simétrica em ~258 cm^{-1} e antisimétrica 239-219 cm^{-1} para o

BiCl_6^{-3} (29-130). Este critério é obedecido pelo aduto de dimetil sulfóxido (63).

Adutos ML_2Cl_3 - para o aduto $\text{Sb}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_3$ as bandas de estiramento metal-cloreto simétrico e antisimétrico (63) foram atribuídas em 300 e $\sim 250 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. No aduto $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ estas bandas encontram-se também em 300 e 250 cm^{-1} . Estes dados nos conduzem a uma tentativa de conclusão que o aduto é uma pirâmide de base quadrada, com simetria C_{4v} , onde o par de elétrons ocupa a outra posição axial da pirâmide. Donde deve existir duas frequências ativas no infravermelho para esta simetria. Assim é que para SbCl_5^{-2} duas frequências são encontradas e os dados de raios-X confirmam tal estrutura (131). Da mesma maneira, as duas vibrações foram encontradas para o aduto $\text{Sb}(\text{OAs}\phi_3)_2\text{Cl}_3$ cuja simetria C_{4v} também foi confirmada por difração de raios-X (6).

O aduto $\text{Bi}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_3$ apresenta as bandas simétricas e antisimétricas de bismuto-cloreto em 271 e 250 cm^{-1} . Em nosso caso estas bandas para os adutos de TMU, DMF e DMA aparecem em 267 e 250; 280 e 248; 274 e 258 cm^{-1} , respectivamente. Para o íon BiCl_5^{-2} os estiramentos simétrico e antisimétrico aparecem em 276 e 245 cm^{-1} , respectivamente (128,129).

As frequências de estiramento metal-ligante foram atribuídas em 412 cm^{-1} para os adutos de TMU, 410 cm^{-1} para o aduto de DMF, enquanto que para o aduto de DMA, apenas aparece uma banda fraca em 440 cm^{-1} , o que torna sua atribuição duvidosa.

Adutos SbLCl_3 - os adutos de DMF e DMA apresentam espectros bem parecidos, com uma banda bem forte por volta de 300 cm^{-1} . Ambas apresentam pequeno desdobramento e apenas são notadas bandas fracas em frequências mais altas.

As bandas em 410 e 425 cm^{-1} para os adutos de DMF e TMU podem ser atribuídas como antimônio-oxigênio, enquanto que para o aduto de DMA, existe uma banda fraca em 445 cm^{-1} , o que torna duvidosa esta atribuição.

Para as frequências de estiramento antimônio-cloreto, duas bandas foram possíveis serem atribuídas para cada aduto. A multiplicidade destas bandas nesta região estão de acordo com a simetria Cs para este tipo de aduto (65,70).

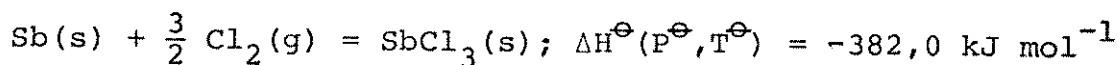
O aduto com os três átomos de cloro no plano, e o ligante e o par de elétrons em posições axiais nos conduz a uma bipirâmide trigonal, de simetria C_{3v} . Neste caso devemos esperar duas bandas, a simétrica (a_1) e a antisimétrica (e) para as frequências de vibração antimônio-cloreto (62). Os dados obtidos possibilitam uma suposição de bipirâmide trigonal, com simetria C_{3v} para os nossos adutos.

IV. TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS

1. Observações Gerais

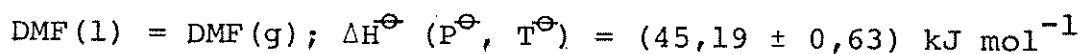
Em todas as teses sobre termoquímica desenvolvidas neste Instituto (74-78) sempre foram usadas as definições e convenções revisadas recentemente (130), e a notação empregada é a recomendada pela IUPAC (132-134).

Em termos de definição, pode-se dizer que a "entalpia padrão de formação" de uma espécie A é dada pela variação de entalpia devido à reação de formação da espécie A, quando os seus elementos encontram-se nas suas formas alotrópicas mais estáveis, à pressão de 101,325 kPa ($P^\ominus$) e à temperatura de 298,15 K ($T^\ominus$); o símbolo ($^\ominus$) define a função termodinâmica padrão. Considerando a entalpia padrão de formação do tricloreto de antimônio sólido, temos:



ou $\Delta H_f^\ominus(\text{SbCl}_3; \text{s}, P^\ominus, T^\ominus) = -382,0 \text{ kJ mol}^{-1}.$

Quando ocorre uma mudança de fase, como por exemplo na DMF, temos:



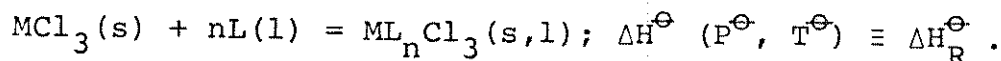
ou $\Delta H_v^\ominus(\text{DMF}; \text{l}, \text{g}; P^\ominus; T^\ominus) = (45,19 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1}.$

Todos os esquemas gráficos para a aplicação do "princípio da aditividade" (135) aos sistemas estudados, serão denominados de "ciclos termoquímicos" ou simplesmente "ciclos".

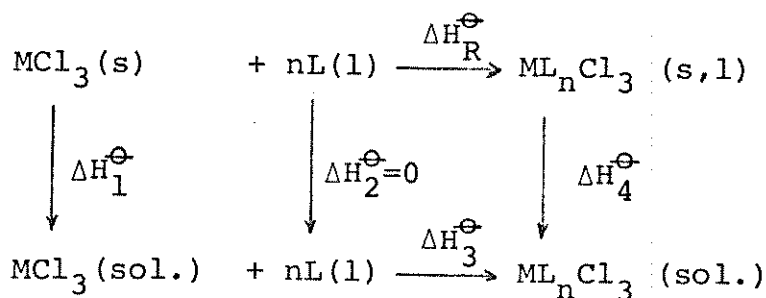
2. Entalpia Padrão da Reação Ácido-Base

Na interação do ácido MCl_3 ($\text{M} = \text{Sb}$ e Bi) com os ligantes

L = DMF, DMA e TMU, pode-se definir a "entalpia padrão da reação ácido-base", $\Delta H_R^\ominus$, como a variação de entalpia para a reação

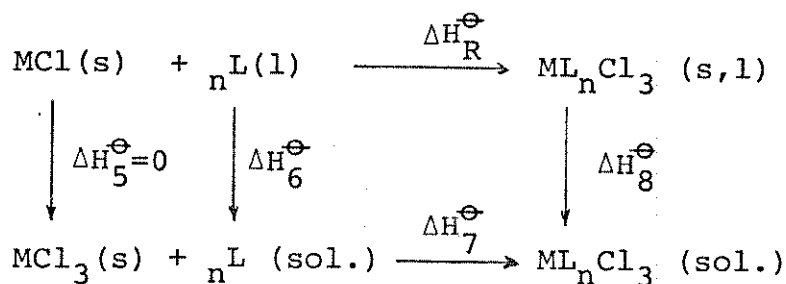


A partir dos valores de entalpias de dissolução de MCl_3 , $n\text{L}$ e ML_nCl_3 ; podemos montar ciclos termoquímicos e determinar o valor de $\Delta H_R^\ominus$.



Aplicando a lei de Hess ao ciclo obtêm-se: $\Delta H_R^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_3^\ominus - \Delta H_4^\ominus$.

Outra maneira de se chegar a determinação de $\Delta H_R^\ominus$ pode ser a través do ciclo:



Assim temos: $\Delta H_R^\ominus = \Delta H_7^\ominus + n \Delta H_6^\ominus - \Delta H_8^\ominus$.

A escolha de um ou outro ciclo depende de solubilidade, higroscopicidade, facilidade técnica envolvida e principalmente da magnitude do efeito térmico que ocorre na dissolução, fatores estes que afetam a precisão dos resultados.

Em todas as determinações foram usadas a acetona como solvente calorimétrico, pelo fato de dissolver facilmente o ligante,

os tricloreto e os adutos. Na determinação do valor de $\Delta H_R^\ominus$, já foi demonstrado através de ciclos, que as interações com o solvente são eliminadas (74-78).

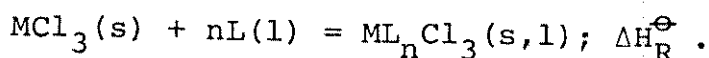
Para o cálculo de $\Delta H_R^\ominus$ foi empregado o primeiro ciclo para o aduto $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$, assim temos $\Delta H_1^\ominus = -(33,28 \pm 0,43) \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_3^\ominus = (1,18 \pm 0,01) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_4^\ominus = (59,26 \pm 0,38) \text{ kJ mol}^{-1}$, resultando $\Delta H_R^\ominus = -(91,36 \pm 0,82) \text{ kJ mol}^{-1}$. O erro que aparece neste e nos demais cálculos, foram obtidos pela soma dos erros envolvidos em cada etapa das dissoluções. Na tabela 11 encontram-se os demais valores das "entalpias padrão de reação ácido-base", usando-se para tal, o segundo ciclo.

Tabela 11. "Entalpias padrão de reação ácido-base".

Aduto	$\Delta H_7^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_6^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_8^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_R^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	$-29,55 \pm 0,15$	$1,46 \pm 0,03$	$39,52 \pm 0,40$	$-66,15 \pm 0,61$
$\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$	$-32,40 \pm 0,12$	$1,18 \pm 0,01$	$64,99 \pm 0,50$	$-93,85 \pm 0,65$
$\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	$-32,52 \pm 0,22$	$0,95 \pm 0,02$	$53,26 \pm 0,39$	$-83,88 \pm 0,65$
$\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$	$-38,05 \pm 0,32$	$0,95 \pm 0,02$	$81,99 \pm 0,61$	$-117,19 \pm 0,99$
$\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	$-23,57 \pm 0,09$	$1,46 \pm 0,03$	$5,71 \pm 0,03$	$-27,82 \pm 0,15$
$\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$	$-24,10 \pm 0,07$	$1,18 \pm 0,01$	$15,04 \pm 0,08$	$-37,96 \pm 0,16$
$\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$	$-24,52 \pm 0,11$	$0,95 \pm 0,02$	$21,29 \pm 0,14$	$-44,86 \pm 0,27$
$\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	$-24,17 \pm 0,07$	$0,95 \pm 0,02$	$54,69 \pm 0,31$	$-76,96 \pm 0,42$

3. Entalpia Padrão de Formação

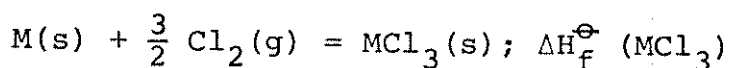
Considerando a "entalpia padrão de reação ácido-base", para um determinado aduto, pode ser dada por:



A partir deste dado, poderemos calcular a entalpia padrão de formação de cada aduto, através dos valores das entalpias padrão de formação dos tricloreto e das entalpias padrão de formação dos ligantes. Assim a entalpia de formação dos adutos poderá ser dada por:

$$\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{aduto}, \text{s}, \text{l}, \text{P}^{\ominus}, \text{T}^{\ominus}) = \Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{tricloreto}, \text{s}, \text{P}^{\ominus}, \text{T}^{\ominus}) + \\ n \Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{ligante}, \text{l}, \text{P}^{\ominus}, \text{T}^{\ominus}) + \Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$$

As entalpias padrão de formação dos tricloreto, que é dada por:



encontram-se tabeladas na literatura. As entalpias padrão de formação dos ligantes foram obtidos através da calorimetria de combustão dos mesmos. Para a entalpia de formação da DMF temos os valores $-(239,07 \pm 2,92) \text{ kJ mol}^{-1}$ (136) e $-(239,37 \pm 1,21) \text{ kJ mol}^{-1}$ (137). Na tabela 12 encontram-se os valores de entalpia padrão de formação de tricloreto e ligantes usados neste trabalho e na tabela 13 estão listadas as entalpias padrão de formação dos adutos.

O erro de $\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}(\text{aduto})$ ficou multiplicado pelo coeficiente n que acompanha o ligante.

Tabela 12. Entalpias padrão de formação.

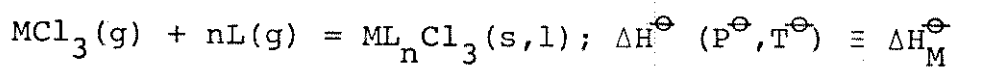
Substância	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Referência
SbCl_3	-382,0	138
BiCl_3	-379,1	139,140
DMF	$-239,37 \pm 1,21$	137
DMA	$-278,32 \pm 1,51$	137
TMU	-254,39	82

Tabela 13. Entalpia padrão de formação dos adutos.

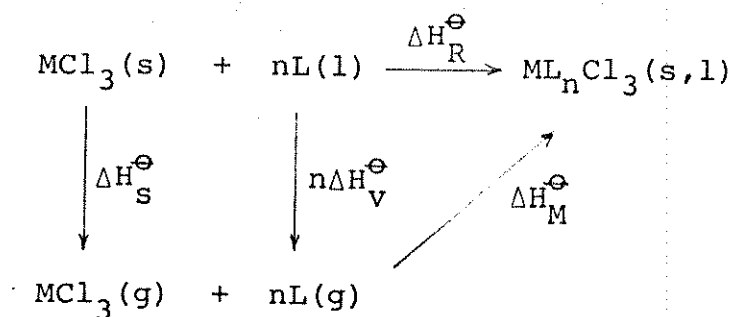
Aduto	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$	$-924,0 \pm 3,0$
$\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$	$-1027,1 \pm 3,7$
$\text{Bi}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	$-971,8 \pm 1,3$
$\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3$	$-1307,9 \pm 5,2$
$\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3$	$-1259,5 \pm 3,0$
$\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3$	$-649,2 \pm 1,3$
$\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3$	$-698,3 \pm 1,7$
$\text{Sb}(\text{TMU})\text{Cl}_3$	$-681,3 \pm 0,3$
$\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$	$-967,7 \pm 0,8$

4. Entalpia Reticular do Aduto

Este parâmetro termoquímico é definido como sendo a variação de entalpia do seguinte processo:



O cálculo de $\Delta H_M^\ominus$ está relacionado ao valor de $\Delta H_R^\ominus$ e pode ser obtido pelo ciclo abaixo.



Através do ciclo obtêm-se: $\Delta H_M^\ominus = \Delta H_R^\ominus - n\Delta H_V^\ominus - \Delta H_S^\ominus$.

Os valores de entalpia de sublimação ($\Delta H_S^\ominus$) dos tricloreto e os valores de entalpia padrão de vaporização ($\Delta H_V^\ominus$) dos ligantes, que foram usados, encontram-se na tabela 14.

A entalpia de vaporização da DMF encontra-se tabelada com o valor $(47,57 \pm 1,26) \text{ kJ mol}^{-1}$ (136), obtido através de equação empírica, usando a temperatura de ebulição deste solvente (141). Os dados de pressão de vapor dão a $\Delta H_V^\ominus$ o valor $45,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ (142), que através do desvio padrão da medida (143) foi possível estimar o erro em 1,4%, ou seja $(45,19 \pm 0,63) \text{ kJ mol}^{-1}$.

Para a DMA os dados de pressão de vapor deram a $\Delta H_V^\ominus$ os valores $45,61 \text{ kJ mol}^{-1}$ (142); $49,15 \text{ kJ mol}^{-1}$ (144), este último foi obtido pela extrapolação a 298,15 K de dois valores de pressão de vapor. Com sete pares de pressão de vapor e temperatura obtido por ebulliometria (145) extrapolamos o valor de $\Delta H_V^\ominus$ a 298,15 K e usando o desvio padrão da medida de pressão, estimamos o erro em 0,4%, chegando a: $(50,10 \pm 0,20) \text{ kJ mol}^{-1}$.

A entalpia de vaporização para a TMU foi calculada aplicando a equação de Clausius-Clapeyron aos dados de pressão e temperatura existentes (82), obtendo-se o valor $48,21 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Na tabela 14 encontram-se listados os valores das entalpias de sublimação e vaporização usados neste trabalho e na tabela 15 estão listados os valores de entalpia reticular dos adutos.

Tabela 14. Entalpias de sublimação e vaporização para os tricloreto e ligantes.

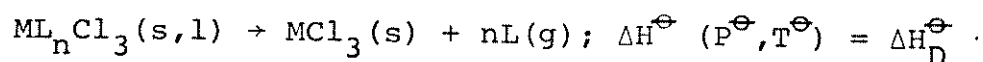
Substância	$\Delta H_S^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_V^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Referência
SbCl ₃	68,2		138
BiCl ₃	114,2		139,140
DMF		45,19±0,63	143
DMA		50,10±0,20	145
TMU		48,21	

Tabela 15. Entalpia reticular dos adutos.

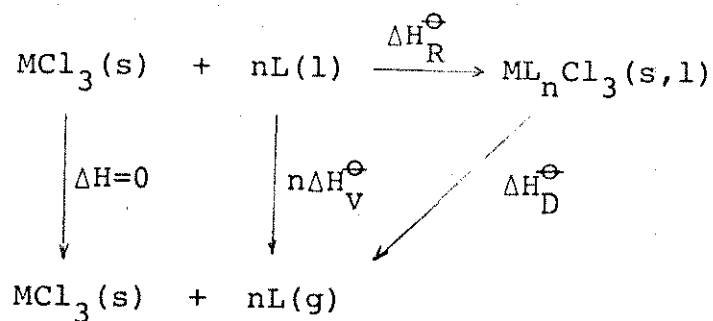
Aduto	$\Delta H_M^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
Bi(DMF) ₂ Cl ₃	-270,7
Bi(DMA) ₂ Cl ₃	-305,8
Bi(TMU) ₂ Cl ₃	-294,5
Bi(DMA) ₃ Cl ₃	-358,4
Bi(TMU) ₃ Cl ₃	-376,0
Sb(DMF)Cl ₃	-141,2
Sb(DMA)Cl ₃	-156,3
Sb(TMU)Cl ₃	-161,3
Sb(TMU) ₂ Cl ₃	-241,6

5. Entalpia Padrão de Decomposição

Este parâmetro termoquímico é definido através da variação de entalpia envolvida no processo:



Os valores desta entalpia foram obtidos através do ciclo termoquímico seguinte:



Daí obtém-se o valor de $\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}$ pela expressão:

$$\Delta H_{\text{D}}^{\ominus} = n\Delta H_{\text{V}}^{\ominus} - \Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$$

Os valores de entalpia padrão de decomposição para os adutos estão listados na tabela 16.

Tabela 16. Entalpia padrão de decomposição.

Aduto	$\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}/\text{kJ mol}^{-1}$
Bi(DMF) ₂ Cl ₃	156,5
Bi(DMA) ₂ Cl ₃	191,6
Bi(TMU) ₂ Cl ₃	180,3
Bi(DMA) ₃ Cl ₃	244,2
Bi(TMU) ₃ Cl ₃	261,8
Sb(DMF)Cl ₃	73,0
Sb(DMA)Cl ₃	88,1
Sb(TMU)Cl ₃	93,1
Sb(TMU) ₂ Cl ₃	173,4

V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Podemos propor as seguintes fórmulas para os adutos isolados: BiL_3Cl_3 ($\text{L} = \text{DMA}$ e TMU), BiL_2Cl_3 ($\text{L} = \text{DMF}$, DMA e TMU), $\text{Sb}(\text{TMU})_2\text{Cl}_3$ e SbLCl_3 ($\text{L} = \text{DMF}$, DMA e TMU), em vista dos valores encontrados para a condutância, em ambos os solventes, ficarem muito aquém dos valores de eletrólitos 1:1. Em nitrometano os adutos $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ e $\text{Bi}(\text{DMF})_2\text{Cl}_3$ apresentam os valores de condutância, que indicam certa dissociação, enquanto que o primeiro é o que também apresenta maior grau de dissociação em acetona. De um modo geral, os adutos apresentaram maiores valores de condutância em nitrometano do que em acetona, fato que pode ser notado também com os valores de condutância dos tricloreto.

Os dados de infravermelho, também excluem as formulações (ML_4) (MCl_6) e $(\text{ML}_6)(\text{MCl}_6)$ para os adutos que tem a relação metal:ligante 1:2 e 1:3, respectivamente, (128,130,146), por não apresentarem as frequências de vibrações correspondentes às espécies octaédricas.

Os ligantes coordenam os tricloreto através de seus átomos de oxigênio. Comparando as bandas de estiramento CO, notamos que o seu máximo desloca-se para frequências mais baixas em todos os adutos. Deslocamentos inversos acontecem com as bandas de deformação onde a carbonila está envolvida.

De um modo geral, ocorre um deslocamento da frequência de estiramento da carbonila pela complexação com o metal devido um decréscimo de sua ordem de ligação e a frequência de estiramento CN adquire caráter de ligação dupla parcial aumentando assim a sua frequência de estiramento.

Os adutos de TMU apresentam o máximo da carbonila mais deslocado para frequências mais baixas, mas, é uma banda bastante com-

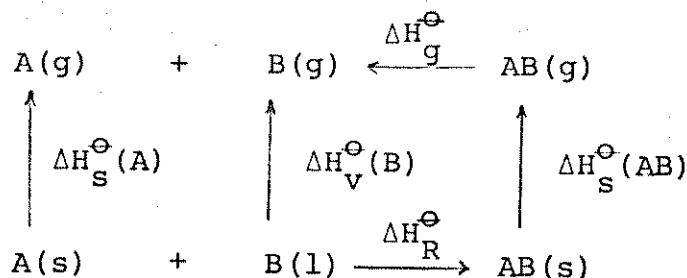
plexa por apresentar acoplamento bastante forte com a frequência de estiramento CN.

Os resultados obtidos através da ressonância magnética nuclear corroboram com a coordenação através da carbonila. Assim adutos de DMF mantêm os picos cis e trans dos grupos metilas após a complexação (71), dando evidência da dificuldade de rotação que estes grupos apresentam, em torno do nitrogênio.

Os adutos de DMF e DMA também mantiveram os picos separados e os deslocamentos que sofreram para campo baixo, após a complexação, podem ser interpretados como um aumento do caráter de dupla parcial da ligação CN. Na tetrametiluréia os grupos metilas coalescem à temperatura ambiente, apresentando como consequência, apenas um pico em 167 Hertz. Nos adutos este pico vai sempre deslocar para campo baixo, como consequência da complexação pela carbonila.

Na formação do aduto devemos considerar a base com seu par de elétrons que será doado ao ácido. A entalpia desta reação, serve como medida da "força de interação" das espécies consideradas. Uma maneira aproximada desta medida pode ser feita em um meio onde o efeito do solvente seja minimizado. Porém, a melhor maneira de se verificar esta interação é, sem dúvida, no estado gasoso. Considerando um ácido A e uma base B interagindo para formar o aduto $AB(g)$, temos: $A(g) + B(g) = AB(g); \Delta H_g^\ominus$.

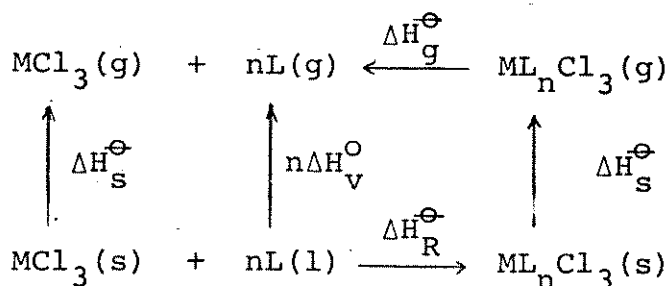
O valor de $\Delta H_g^\ominus$ é em sua maioria, difícil de ser obtido diretamente, mas, através do uso de ciclos termodinâmicos, como abaixo, é possível a sua determinação.



Neste ciclo o ácido $A(s)$ reage com a base $B(l)$ para produzir o aduto $AB(s)$, obtendo-se, portanto, $\Delta H_R^\ominus$. Todas as medidas referem-se às condições de referência, ou seja, pressão 101,32 kPa e temperatura 298,15 K. Conhecendo-se as entalpias de vaporização de B e sublimação de A e do aduto AB, podemos determinar o valor da interação ácido-base pela expressão:

$$\Delta H_g^\ominus = -\Delta H_R^\ominus - \Delta H_S^\ominus(AB) + \Delta H_V^\ominus(B) + \Delta H_S^\ominus(A).$$

Para a interação das bases consideradas com os tricloreto, um ciclo idêntico pode ser utilizado, para a sua determinação.



O valor de $\Delta H_R^\ominus$ pode ser conhecido pelo estudo de calorimetria em solução. A entalpia de sublimação do tricloreto, $\Delta H_S^\ominus$ e a entalpia de vaporização do ligante, $\Delta H_V^\ominus$, são acessíveis experimentalmente e são encontrados na literatura, daí o valor de entalpia referente ao processo de interação ácido-base, $\Delta H_g^\ominus$, poderá ser determinado desde que se conheça a entalpia de sublimação do aduto, $\Delta H_S^\ominus$, ou vaporização para os adutos líquidos.

A determinação da entalpia de sublimação ou vaporização do aduto torna-se impraticável, uma vez que, os dados experimentais e-

videnciam que os adutos não existem fora do estado sólido. Esta decomposição ao aquecimento é notada na determinação dos pontos de fusão ou através de espectrometria de massa. Os espectros obtidos acima e abaixo do ponto de fusão mostram a inexistência de picos moleculares. Supondo que parte do aduto sublima, outras espécies existentes provocariam uma dificuldade grande em obter o valor da entalpia de sublimação.

O uso de solventes pouco solvatantes tem tido aplicação para comparar as entalpias ácido-base, quando torna-se difícil obter esta interação no estado gasoso (145). Os solventes usados devem manter reagentes e produtos em solução e ao mesmo tempo negligenciar e compensar as contribuições de interação soluto solvente. Estes solventes podem ser n-heptano e ciclohexano, que tem aplicabilidade limitada com adutos polares. Um fato interessante é a restrição que surgiu no uso de 1,2-dicloroetano como solvente neste tipo de interação ácido-base (148,149), em vez do uso de tetracloreto de carbono. Este fato foi contraposto mostrando que ambos solventes prestam-se igualmente para esta finalidade (150).

Dada a impossibilidade de se obter a entalpia de sublimação dos adutos, alternativas para tal determinação são propostas. Para o caso de ligantes sólidos, verificou-se que as entalpias de sublimação dos adutos eram próximas e este valor correspondia aproximadamente à sublimação de 1 mol do ligante (151). Considerando esta aproximação para o trifenilfosfinóxido, pudemos estimar as entalpias de ligação para os adutos de cloretos de zinco, cádmio e mercúrio (152).

Os ligantes DMF, DMA e TMU são líquidos e esta aproximação é válida, no caso de se considerar, a entalpia de sublimação do aduto como sendo igual a entalpia de vaporização de 1 mol do ligante.

A entalpia de reação ácido base poderá ser obtida através da expressão $\Delta H_g^\ominus = -\Delta H_S^\ominus (\text{aduto}) - \Delta H_R^\ominus + \Delta H_S^\ominus (\text{MCl}_3) + n \Delta H_V^\ominus$, derivada do ciclo termodinâmico. O valor da entalpia de ligação $\Delta H^\ominus (\text{M-O})$, poderá ser estimado com os valores de $\Delta H_g^\ominus$, ou seja, $\Delta H^\ominus (\text{M-O}) = \frac{\Delta H_g^\ominus}{n}$ e estes dados estão na tabela 17.

Tabela 17. Entalpias de ligação metal-oxigênio.

Aduto	$\Delta H_g^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\ominus (\text{M-O}) / \text{kJ mol}^{-1}$
Bi(DMF) ₂ Cl ₃	226	113
Bi(DMA) ₂ Cl ₃	256	128
Bi(TMU) ₂ Cl ₃	246	123
Bi(DMA) ₃ Cl ₃	308	103
Bi(TMU) ₃ Cl ₃	328	109
Sb(DMF)Cl ₃	96	96
Sb(DMA)Cl ₃	106	106
Sb(TMU)Cl ₃	113	113
Sb(TMU) ₂ Cl ₃	193	97

Para que se possa tirar conclusões a respeito das entalpias de ligação dos adutos, devemos comparar os valores de $\Delta H^\ominus (\text{M-O})$ dentro da série de adutos que possuem a mesma estequiometria. Desta maneira, estamos mantendo constante os fatores estruturais, uma vez que, na formação do aduto, o tipo de elétrons do doador e orbitais receptores de elétrons, efeitos estéricos e indutivos dos ligantes provocam uma reorganização das moléculas na condensação dos produtos para formar o cristal. Nesta acomodação dos ligantes os tri-cloretos de hibridização tetraédrica sp^3 , sofrem rehibridização para dar as estruturas de bipirâmide trigonal dsp^3 , bipirâmide de base quadrada d^2sp^3 e octaedro distorcido d^3sp^3 , nos mono, bise tris

adutos, respectivamente.

Numa primeira comparação notamos que os valores dos bisadutos de bismuto apresentam $\Delta H^\ominus(M-O)$ maior do que no $Sb(TMU)_2Cl_3$ e na comparação direta do mesmo ligante, o aduto de bismuto apresenta um valor de 26 kJ mol^{-1} superior ao valor do bisaduto de antimônio.

Considerando um aduto de mesma estequiometria, para um determinado tricloreto, a sequência crescente no valor de $\Delta H^\ominus(M-O)$, segue a ordem $TMU > DMA > DMF$. Esta sequência é bastante evidente com os adutos $SbLCl_3$, existindo uma exceção para a DMA nos bisadutos, por outro lado, esta sequência apresentada reflete o efeito doador destas bases.

O poder doador expressa o efeito quantitativo que ocorre, quando estas bases interagem com $SbCl_5$ em 1,2-dicloroetano. O valor numérico da entalpia de interação, recebe o nome de "donor number" (DN). Esta interação inclui todos os efeitos que ocorrem na reação ácido-base, como dipolo-dipolo, íon-dipolo, ou efeitos causados pela disponibilidade de pares de elétrons livres. Os valores de DN encontrados para DMF, DMA e TMU são: 26,6; 27,8 e 29,6, respectivamente (4).

Na tabela 18 encontramos uma sinópsse dos resultados (kJ mol^{-1}) termoquímicos.

Os valores de $\Delta H_R^\ominus$ podem ser também usados para se comparar as basicidades de ligantes ou acidez dos metais, desde que os adutos considerados tenham a mesma estrutura (153-155). Muito embora os resultados absolutos de estrutura sejam desconhecidos, mas, para as séries $SbLCl_3$, ML_2Cl_3 e BiL_3Cl_3 , as estruturas de bipirâmide trigonal, bipirâmide de base quadrada e octaedro com um par de elétrons isolado podem ser propostas. Por outro lado, o bismuto apre

Tabela 18. Sinótese dos resultados (kJ mol^{-1}) termoquímicos.

Aduto	$\Delta H_R^\ominus$	$\Delta H_f^\ominus$	$\Delta H_M^\ominus$	$-\Delta H_D^\ominus$
Bi(DMF) $_2\text{Cl}_3$	- 66,15 $\pm$ 0,61	- 924,0 $\pm$ 3,0	-270,7	-156,5
Bi(DMA) $_2\text{Cl}_3$	- 91,36 $\pm$ 0,82	-1027,1 $\pm$ 3,7	-305,8	-191,6
Bi(TMU) $_2\text{Cl}_3$	- 83,88 $\pm$ 0,65	- 971,8 $\pm$ 1,3	-294,5	-180,3
Bi(DMA) $_3\text{Cl}_3$	- 93,88 $\pm$ 0,65	-1307,9 $\pm$ 5,2	-358,4	-244,2
Bi(TMU) $_3\text{Cl}_3$	-117,19 $\pm$ 0,15	-1259,5 $\pm$ 3,0	-376,0	-261,8
Sb(DMF) Cl_3	- 27,82 $\pm$ 0,15	- 649,2 $\pm$ 1,3	-141,2	- 73,0
Sb(DMA) Cl_3	- 37,96 $\pm$ 0,16	- 698,3 $\pm$ 1,7	-156,3	- 88,1
Sb(TMU) Cl_3	- 44,86 $\pm$ 0,27	- 681,3 $\pm$ 0,3	-161,3	- 93,1
Sb(TMU) $_2\text{Cl}_3$	- 76,96 $\pm$ 0,42	- 967,7 $\pm$ 0,8	-241,6	-173,4

senta uma acidez maior, como visto na comparação dos bisadutos. Assim sendo, a sequência de basicidade $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$ é obedecida, a não ser no caso do bisaduto de DMA. Estes dados confirmam os resultados obtidos quando do uso das entalpias de ligação metal-oxigênio.

A estabilidade termodinâmica de um aduto é função de sua energia livre (ΔG), como geralmente as variações de entropia (ΔS) são constantes, ΔG e ΔH seguem paralelamente. Assim sendo, podemos discutir a estabilidade do aduto em termos de ΔH . Os nossos dados de entalpia de formação do aduto permitem verificar a ordem de estabilidade $\text{tris} > \text{bis} > \text{monoaduto}$.

Os valores de entalpia reticular e da entalpia de decomposição, também seguem a mesma sequência que aquela apresentada pela entalpia padrão de formação.

As entalpias padrão de decomposição ($\Delta H_D^\ominus$) foram obtidas através da calorimetria exploratória diferencial - "Differential Scanning Calorimetry" (dsc), para vários adutos do tipo ML_nX_2 , sendo

MX_2 um haleto de metal de transição, L é a piridina ou piridina substituída (156), com $n = 2$ ou 4 e mais recentemente os mesmos valores foram obtidos para adutos organometálicos de cromo, molibdênio e tungstênio com piridina e acetonitrila (157). As discussões apresentadas para estes adutos baseiam-se nas correlações de entalpia de ligação com dados estruturais e tipos de ligação. São ressaltados a participação dos orbitais d e a basicidade dos ligantes.

Devido ao fato de que antimônio e bismuto não apresentam estabilização de campo cristalino, nos prendemos às discussões de entalpia de ligação, relacionando com acidez ou basicidade dos metais ou ligantes. Para tanto, podemos também nos basearmos nos valores de $\Delta H_D^\ominus$. Por outro lado, os valores de $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$ estão no mesmo sentido, o uso de um deles, ou ambos, possibilitam a obtenção da mesma sequência de acidez ou basicidade dos metais ou ligantes.

VI. CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram isolados os adutos: BiL_3Cl_3 , ($\text{L} = \text{DMA}$ e TMU), ML_2Cl_3 ($\text{M} = \text{Sb}$, $\text{L} = \text{TMU}$ e $\text{M} = \text{Bi}$, $\text{L} = \text{DMF}$, DMA , TMU) e SbLCl_3 ($\text{L} = \text{DMF}$, DMA e TMU), que através de estudo em solução, aliado com os dados obtidos no estado sólido, possibilitaram a uma proposição de estrutura octaédrica com par de elétrons na face ou na aresta da base, bipirâmide de base quadrada, sendo que um par de elétrons ocupa uma posição axial e bipirâmide trigonal, também com um par de elétrons axial, para as três séries de adutos, respectivamente. Em todos os adutos os ligantes coordenam os metais através da carbonila.

Durante o aquecimento os adutos sofrem decomposição, impedindo a obtenção das entalpias de sublimação dos mesmos e o consequente conhecimento de energia de ligação.

Os dados de entalpia de sublimação de adutos mais termoresistentes são muito restritos na literatura, isto devido às dificuldades experimentais provenientes da aparelhagem ou devido a demora para se atingir o equilíbrio sólido-gás. Podemos citar três técnicas possíveis de serem utilizadas para estas determinações: 1- termogravimetria (158), 2- dsc (159) e 3- medida de pressão de vapor através de tensímetro (160) ou isoteniscópio (161). Os valores encontrados com estas últimas duas técnicas podem ser ilustrados com o estudo do sistema CoCl_2 e acetonitrila. Os resultados obtidos nas etapas de decomposição do trisaduto, através de isoteniscópio, são muito distintos dos valores encontrados por dsc, e se aproximam dos valores obtidos através de dsc para a decomposição do trisaduto do sistema CoBr_2 e acetonitrila.

Com todas estas dificuldades, dos poucos resultados experimentais existentes, nos possibilitaram a formular a suposição de

que a entalpia de sublimação do aduto correspondeu a entalpia de sublimação de 1 mol do ligante (152) e estender a mesma suposição para 1 mol de vaporização do ligante, para os adutos líquidos (162). Com estas suposições podemos estimar as entalpias de ligação metal-ligante.

Com os dados de entalpia padrão de reação ácido-base a ordem de acidez $\text{BiCl}_3 > \text{SbCl}_3$ e a ordem de basicidade $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$ foram encontradas. As mesmas conclusões podem ser tiradas, considerando os valores de entalpia de ligação metal-oxigênio.

A ordem de basicidade pode ser explicada pelos valores decrescentes de DN das bases e a acidez de $\text{BiCl}_3 > \text{SbCl}_3$, é devido ao tipo de ligação feita. O bismuto tem maior caráter iônico que o antimônio e o oxigênio da carbonila é uma base dura, formando portanto, uma ligação que tem características eletrostáticas.

As várias grandezas termoquímicas $\Delta H_R^\ominus$, $\Delta H^\ominus(\text{M-O})$, $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_M^\ominus$ e $\Delta H_D^\ominus$, todas são concordantes em apresentar a variação num mesmo sentido. Os valores de $\Delta H_D^\ominus$ possibilitam a obtenção das mesmas conclusões obtidas com $\Delta H_R^\ominus$ e $\Delta H^\ominus(\text{M-O})$.

Examinando os parâmetros $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_R^\ominus$, $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$, precisamos dizer algo a respeito dos seus significados para tentar usá-los para caracterizar energeticamente os adutos. Os três primeiros parâmetros envolvem a interação das espécies no estado sólido e estes tipos de interação apresentam contribuições energéticas elevadas, em relação àquela existente entre metal-ligante, que a pode tornar insignificante.

O parâmetro $\Delta H_M^\ominus$ leva em consideração a interação das espécies gasosas, que é a melhor maneira de descrever a interação metal-ligante, embora o produto de reação seja sólido. Por outro lado, este parâmetro engloba as entalpias de reação em fase gasosa e

de sublimação [$\Delta H_g^\ominus - \Delta H_s^\ominus$ (aduto)], que são grandezas difíceis de serem medidas. Considerando que, as entalpias de sublimação não variem muito para adutos de composição similar, o valor de $\Delta H_M^\ominus$ vai refletir a interação ácido-base no estado gasoso (163), o que o torna um bom parâmetro para caracterizar a energética de formação de adutos.

É nossa intenção dar continuidade aos estudos termoquímicos de adutos formados entre moléculas orgânicas neutras, com elementos da família do nitrogênio. Estes dados, juntamente com os resultados obtidos com a família do zinco, darão subsídios para uma sistematização e caracterização dos resultados termoquímicos e conhecer melhor a energética envolvida na formação de adutos.

VII. APÊNDICE

Variação de entalpia do processo: $\text{Bi}(\text{MDF})_2\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow (\text{BiCl}_3 + \text{DMF}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,89	3,003	1,230
19,41	4,191	1,699
24,08	5,205	1,976
29,71	6,419	2,538
39,19	8,467	3,358
$\Delta H^\ominus = (39,52 \pm 0,40) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{DMF}(\text{l}) + \text{acet.} \rightarrow (\text{DMF}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,90	17,65	0,2575
15,35	21,00	0,3033
19,52	26,71	0,4083
22,54	30,84	0,4340
$\Delta H^\ominus = (1,46 \pm 0,03) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{BiCl}_3(\text{s}) + (2 \text{ DMF}) \text{ acet.} \rightarrow (\text{BiCl}_3 + 2 \text{ DMF}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{J}$	Q_{obs}/J
12,71	4,018	-1,138
18,91	5,978	-1,796
24,19	7,647	-2,274
27,91	8,823	-2,595
48,77	15,42	-4,558
$\Delta H^\ominus = -(29,15 \pm 0,15) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Bi}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 2 \text{DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,97	2,236	1,291
15,49	3,157	1,829
19,69	4,013	2,337
21,02	4,284	2,556
38,96	7,941	4,744
$\Delta H^\ominus = (59,26 \pm 0,38) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{BiCl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
25,17	7,957	-2,524
27,80	8,788	-2,814
32,40	10,24	-3,206
79,69	25,19	-8,592
83,58	26,42	-8,750
$\Delta H^\ominus = -(33,28 \pm 0,43) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $2 \text{DMA}(\text{l}) + (\text{BiCl}_3) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 2 \text{DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
19,67	22,57	0,2657
23,99	27,53	0,3160
25,32	29,06	0,3445
33,57	38,52	0,4567
$\Delta H^\ominus = (1,18 \pm 0,01) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Bi(TMU)}_2\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 2 \text{ TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,80	1,422	0,8154
13,09	2,386	1,318
27,08	4,935	2,605
28,06	5,114	2,711
37,64	6,860	3,651
$\Delta H^\ominus = (53,26 \pm 0,39) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{TMU}(\text{l}) + \text{acet.} \rightarrow (\text{TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
24,64	21,21	0,2254
29,97	25,80	0,2603
45,46	39,13	0,3795
53,98	46,45	0,4277
61,82	53,20	0,4916
$\Delta H^\ominus = (0,95 \pm 0,02) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{BiCl}_3(\text{s}) + (2 \text{ TMU}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 2 \text{ TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,32	3,895	-1,267
19,62	6,202	-2,079
26,36	8,333	-2,658
32,45	10,26	-3,325
37,07	11,72	-3,824
$\Delta H^\ominus = -(32,52 \pm 0,22) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Bi}(\text{DMA})_3\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 3 \text{ DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
22,95	3,972	2,620
33,74	5,840	3,911
46,74	8,090	5,153
47,33	8,192	5,387
66,66	11,54	7,458
$\Delta H^\ominus = (64,99 \pm 0,50) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{DMA}(\text{l}) + \text{acet.} \rightarrow (\text{DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
19,67	22,57	0,2658
23,99	27,53	0,3160
24,51	28,12	0,3321
25,32	29,06	0,3445
33,57	38,52	0,4567
$\Delta H^\ominus = (1,18 \pm 0,01) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{BiCl}_3(\text{s}) + (3 \text{ DMA}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 3 \text{ DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
35,51	11,23	-3,568
39,62	12,52	-4,120
51,67	16,33	-5,284
68,47	21,65	-7,010
71,34	22,55	-7,313
$\Delta H^\ominus = -(32,40 \pm 0,12) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Bi}(\text{TMU})_3\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 3 \text{ TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,70	1,158	1,009
16,87	2,537	2,102
17,90	2,692	2,237
26,15	3,933	3,165
33,98	5,111	4,196
$\Delta H^\ominus = (81,99 \pm 0,61) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{BiCl}_3(\text{s}) + (3 \text{ TMU}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{BiCl}_3 + 3 \text{ TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
45,38	14,35	-5,339
48,98	15,48	-6,034
53,06	16,77	-6,396
67,28	21,27	-8,059
$\Delta H^\ominus = -(38,05 \pm 0,32) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Sb}(\text{DMF})\text{Cl}_3(\text{l}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + \text{DMF}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,80	4,582	0,2604
21,69	7,201	0,4049
23,16	7,689	0,4381
27,02	8,971	0,5088
30,45	10,11	0,5854
$\Delta H^\ominus = (5,71 \pm 0,03) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{SbCl}_3(\text{s}) + (\text{DMF}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + \text{DMF}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
25,87	11,34	-2,610
42,90	18,81	-4,449
57,98	25,42	-6,010
62,83	27,54	-6,490
$\Delta H^\ominus = -(23,57 \pm 0,09) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Sb}(\text{DMA})\text{Cl}_3(\text{l}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + \text{DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
24,99	7,927	1,188
25,57	8,111	1,239
36,98	11,73	1,735
38,08	12,08	1,813
47,43	15,05	2,280
$\Delta H^\ominus = (15,04 \pm 0,08) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{SbCl}_3(\text{s}) + (\text{DMA}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + \text{DMA}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
24,39	10,69	-2,565
44,92	19,69	-4,732
49,48	21,69	-5,167
73,10	32,05	-7,765
85,57	37,51	-9,052
$\Delta H^\ominus = -(24,10 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Sb(TMU)Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + \text{TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
20,58	5,977	1,279
25,09	7,287	1,554
38,15	11,08	2,326
39,43	11,45	2,465
$\Delta H^\ominus = (21,29 \pm 0,14) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{SbCl}_3(\text{s}) + (\text{TMU}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + \text{TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
26,49	11,61	-2,812
33,23	14,57	-3,445
48,37	21,21	-5,246
58,16	25,50	-6,278
63,54	27,86	-6,827
70,42	30,87	-7,592
$\Delta H^\ominus = -(24,52 \pm 0,11) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{Sb(TMU)}_2\text{Cl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + 2 \text{ TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
22,56	4,899	2,689
22,83	4,958	2,719
23,93	5,197	2,851
25,95	5,635	3,138
27,90	6,058	3,238
29,77	6,465	3,538
$\Delta H^\ominus = (54,69 \pm 0,31) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia do processo: $\text{SbCl}_3(\text{s}) + (2 \text{ TMU}) \text{ acet.} \rightarrow$
 $(\text{SbCl}_3 + 2 \text{ TMU}) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
26,47	11,60	-2,769
29,33	12,86	-3,070
52,30	22,93	-5,576
61,77	27,08	-6,528
74,15	32,51	-7,876
$\Delta H^\ominus = -(24,17 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Variação de entalpia de $\text{SbCl}_3(\text{s}) + \text{acet.} \rightarrow (\text{SbCl}_3) \text{ acet.}$

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
38,18	16,74	-8,002
47,95	21,02	-10,00
49,09	21,52	-10,21
57,65	25,27	-12,10
69,06	30,28	-14,41
71,36	31,28	-15,03
$\Delta H^\ominus = -(47,76 \pm 0,10) \text{ kJ mol}^{-1}$		

VIII. BIBLIOGRAFIA

1. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry - A Comprehensive Text", John Wiley & Sons, 3rd ed. London, pg. 367 (1972).
2. P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson et Cie, Tome XI (1958).
3. J.C. Bailar Jr., H.J. Hemelêus, R. Nyholm and A.F. Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon, Vol. 2, pg. 578 (1973).
4. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous-Solutions", Springer, New York (1968).
5. R.J. Gillespie, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
6. I. Lindqvist, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", Springer, Berlin (1963).
7. O.L. Alves, "Estudo da Natureza de Coordenação por Análise Vibracional de Complexos de SbCl_5 e Ligantes O- e N-Doadores", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1977).
8. Rose, Ann. Chim. Phys., 2, 322 (1836).
9. Naumann, Ber., 37, 3601 (1904).
10. Arpre, Pogg. Ann., 64, 237 (1845).
11. Jellinek et Kuhn, Z. physik. Chim., 105, 337 (1923).
12. J. Persoz, Ann. Phys. Chim., 44, 315 (1830).
13. R. Schwarz et H. Striebich, Z. anorg. Chem., 223, 399 (1935).
14. A.J. Liklacheva, J. Gen. Chem., URSS, 7, 2298 (1937).
15. Thomas, Bull. Soc. Chim., 13, 1009 (1895).
16. J.J. Sudborough, J. Chem. Soc., 59, 655 (1891).
17. Thomas, C.R., 122, 611 (1896).
18. Besson, C.R., 108, 1012 (1889).
19. Ferratini, Gazz. Chim. Ital., 42i, 138 (1912).
20. O Hauser and L. Vanino, Ber., 33, 2271 (1900).
21. Fabrêgue, Thèse Pharmacien Supérieur, Montpellier (1925).
22. Lenormand, J. Pharm. Chim., 10, 69 (1929).
23. R.R. Holmes and E.F. Bertant, J. Am. Chem. Soc., 80, 2980 (1958).
24. W.R. Trost, Can. J. Chem., 32, 356 (1954).
25. M. Agerman, L.H. Andersson, I. Lindqvist and M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 12, 477 (1958).

26. P.O. Kinnell, I. Lindqvist and M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1159 (1959).
27. I. Lindqvist and P. Einarsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 420 (1959).
28. M. Zackrisson and K.I. Alden, *Acta Chem. Scand.*, 14, 994 (1960).
29. D.S. Payne, *Quart. Rev.*, 15, 173 (1961).
30. R.J. Gillespie and R.S. Nyholm, *Quart. Rev.*, 11, 339 (1957).
31. A.W. Searcy, *J. Chem. Phys.*, 28, 1237 (1958) e 31, 1 (1959).
32. R.J. Gillespie, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5978 (1960).
33. R.J. Gillespie, *J. Chem. Educ.*, 40, 295 (1963).
34. S. Milicévić and D. Hadži, *Inorg. Chim. Acta*, 21, 201 (1977).
35. C.C. Addison, "Inorganic Chemistry of the Main-Group Elements", A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, Vol. 1-4 (1973-1977).
36. G.A. Sim and L.E. Sutton, "Molecular Structure by Diffraction Methods", A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, Vol. 1-3 (1973-1975).
37. R. Hulme and J.C. Scruton, *J. Chem. Soc. A*, 2448 (1968).
38. W. Lindeman, R. Wögerbauer and P. Berger, *Z. anorg. allg. Chem.*, 437, 155 (1977).
39. L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Pelizzi and M.E.V. Tani, *Cryst. Struct. Comm.*, 4, 399 (1975).
40. L.P. Battaglia, A.B. Corradi, G. Pellizzi and M.E.V. Tani, *J.C.S. Dalton* 1141 (1977).
41. L.P. Battaglia, A.B. Corradi, M. Nardelli and M.E.V. Tani, *J.C.S. Dalton*, 583 (1978).
42. S.S. Singh, *Labdev*, 9A, 198 (1971), *C.A.*, 79, 109922j.
43. S.S. Singh and C.B.S. Sengar, *Indian J. Chem.*, 7, 812 (1969).
44. G.L. Nedden and G. Duyckaerts, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 79, 479 (1970).
45. I. Lindqvist and G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1753 (1959).
46. A.Z. Zhumabaev, E.P. Skorobogat'ko, *Ukr. Khim. Zh.*, 38, 14 (1972), *C.A.*, 76, 104541n.
47. M. van Canteren and T. Ziegers - Huyskens, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 323 (1976).
48. M.J. Gallagher, D.P. Gradon and A.R. Sheikh, *Thermochim. Acta*, 27, 269 (1978).

49. K.L. Jaura, K.K. Tewari and R.L. Kaushik, *J. Indian Chem. Soc.*, 40, 1008 (1963).
50. F. Watari and S. Kinumaki, *Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 13A, 330 (1961). *C.A.*, 56, 9594a (1962).
51. S.S. Singh and C.B.S. Sengar, *Indian J. Chem.*, 7, 812 (1969).
52. C.B.S. Sengar and S.S. Singh, *Chimia*, 22, 397 (1968).
53. R.C. Paul, C.L. Arora, R.S. Dass and K.C. Malhotra, *Indian J. Chem.*, 9, 985 (1971).
54. J.R. Masaguer, M.V. Castaño, J.S. Casas, M.R. Bermejo and J. Sordo, *Inorg. Chim. Acta*, 19, 139 (1976).
55. L.A. Kazitsyma, N.B. Kupletskaya, V.A. Ptitsyma, M.N. Bochkareva and O.A. Reutov, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II Khim.*, 21, 117 (1966), *C.A.*, 67, 58841z (1967).
56. M.K. Alyaviya and K.A. Spitsyma, *Zh. Neorg. Khim.*, 15, 2164 (1970). *C.A.*, 73, 126520v.
57. W.R. Roper and C.J. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 4, 500 (1964).
58. S.S. Singh and C.B.S. Sengar, *Isr. J. Chem.*, 7, 471 (1969).
59. A.M. Brodie and C.J. Wilkins, *Inorg. Chim. Acta*, 8, 13 (1974).
60. D.J. Phillips and S.Y. Tyree Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1806 (1961).
61. M.J. Frazer, W. Gerrard and R. Twaits, *J. inorg. nucl. Chem.*, 25, 637 (1963).
62. S. Milicev and D. Hadzi, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, 745 (1971).
63. R.P. Oertel, *Spectrochim. Acta*, 26A, 659 (1970).
64. P.B. Bertan and S.K. Madan, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36, 983 (1974).
65. G. Marcotrigiano and G.C. Pellacani, *Spectrochim. Acta*, 31A, 1865 (1975).
66. S.T. Yuan and S.K. Madan, *Inorg. Chim. Acta*, 6, 463 (1972).
67. M.R. Pedrique, S. Barbera and N. Ercoli, *Ann. Trop. Med. Parasitology*, 65, 221 (1971).
68. A. Ouchi, T. Takeuchi and I. Taminaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2840 (1970).
69. G. Peyronel, A.C. Fabretti and G.C. Pellacani, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1723 (1974).
70. C. Preti and G. Tosi, *J. Mol. Struct.*, 50, 7 (1978).
71. S.J. Kuhn and J.S. McIntyre, *Can. J. Chem.*, 43, 375 (1965).

72. V. Gutmann and H. Czuba, *Monatsch. Chem.*, 100, 708 (1969).
73. A. Kiennemann, G. Levy and C. Tanielian, *J. Organometal. Chem.*, 46, 305 (1972).
74. R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
75. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com N-(2-piridil)acetamida e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
76. M. Namora Filho, "Termoquímica da Interação dos Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio com Diacetamida", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1977).
77. J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-Dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).
78. J.C. Queiroz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Tetrafenilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1979).
79. Ref. 3, pg. 578.
80. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarana and C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 316 (1971).
81. C.D. Schulbach and R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4484 (1960).
82. A. Lüttringhauss and H.W. Dirksen, *Angew. Chem. internat. edit.*, 3, 260 (1964).
83. A.I. Vogel, *A Text-book of Practical Organic Chemistry*, Longman, 3rd ed. (1970).
84. Ref. 2, pg. 748.
85. W.B. Guenter, "Química Quantitativa, Medições e Equilíbrio", Edgard Blucher Ltda - USP, pg. 358 (1972).
86. A.I. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, 3rd. ed., pg. 442 (1972).
87. G. Schwarzenbach and H. Flaschka, *Complexiometric Titrations*, Methuen, London, pg. 309 (1969).
88. J. Körbl, R. Pribil and A. Emr, *Collection Czechoslov. Chem. Comm.*, 22, 961 (1957).
89. Ref. 88, pg. 308.
90. J. Kinnunen and B. Wennerstrand, *Analyst*, 47, 38 (1958).
91. Ref. 86, pg. 366.

92. W. Horwitz, P. Chichilo, P. Clifford and H. Reynolds, "Official Methods of Analysis of the Association of Agricultural Chemist", 10 ed, pg. 744 (1965).
93. I. Wadsö, Science Tools, The LKB Instrument Jurnal, 13, 33 (1966).
94. International Union of Pure and Applied Chemistry, Comission on Physicochemical Measuments and Standards Sub-Comission on Calibration and Test Materials. E.F.G. Henrington, Pure Appl. Chem., 40, 392 (1974).
95. P.L.O. Volpe, "Estudo Termodinâmico da Interação de Ions Lantanídeos III e Anion Cloreto em N,N-Dimetilacetamida". Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1978).
96. W.F. Koch, D.L. Biggs and H. Diehl, Talanta, 22, 637 (1975).
97. J. Irving and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 18, 195 (1964).
98. S. Sunner and I. Wadsö, Science Tools, 13, 1 (1964).
99. G. Ojelund and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 21, 1838 (1967).
100. J.D. Hill, G. Ojelund and I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics, 1, 111 (1969).
101. C.E. Vanderzee and D.L. King, J. Chem. Thermodynamics, 4, 675 (1972).
102. J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska (1968), citada na ref. anterior.
103. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
104. S. Sunner and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 13, 97 (1959).
105. Manual do Sistema Calorimétrico LKB 8700-1, LKB-Produkter AB, Bromma, Suécia.
106. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
107. G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).
108. W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
109. M.A. Baldwin, A.M. Kirkien-Konasiewicz, A.G. London, A. Maccol and D. Smith, J. Chem. Soc., B, 34 (1968).
110. A.G. London and K.S. Webb, Org. Mass. Spectrom., 12, 283 (1977).
111. B.G. Gowenlock, P.P. Jones and J.R. Mayer, Trans. Faraday Soc., 57, 23 (1961).
112. G.G. Devyatikh, V.G. Rachkov and I.L. Agafonov, Russ. J. Inorg. Chem., 13, 1497 (1968).
113. F.P. Gasparro and N.H. Kolodny, J. Chem. Educ. 54, 258 (1977).

114. L.W. Reeves, R.C. Shaddick and K.N. Shaw, *Can. J. Chem.*, 49, 3683 (1971).
115. L.W. Reeves and K.N. Shaw, *Can. J. Chem.*, 49, 3671 (1971).
116. G. Kaufmann and M.J.F. Leroy, *Bull. Soc. Chim. France*, 402 (1967).
117. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana and C.C. Patel, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 316 (1971).
118. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana and C.C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 28A, 2311 (1972).
119. A.J. Carty, *Can. J. Chem.*, 44, 1881 (1966).
120. R.L. Jones, *J. Mol. Spectrosc.*, 11, 411 (1963).
121. C.G. Lagrange and M.T. Forel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1329 (1971).
122. C.N.R. Rao, G.C. Chaturvedi and R.K. Gosavi, *J. Mol. Spectrosc.*, 28, 526 (1968).
123. G. Kaufmann, M.J.F. Leroy and R. Rohmer, *Bull. Soc. Chim. France*, 900 (1967).
124. W.E. Bull, S.K. Madan and J.E. Willis, *Inorg. Chem.*, 2, 303 (1963).
125. R.C. Aggarwal and P.P. Singh, *J. inorg. nucl. Chem.*, 27, 2597 (1965).
126. M. Schafer and C. Curran, *Inorg. Chem.*, 5, 265 (1966).
127. M. Kawashita, "Compostos de Adição entre Percloratos de Elementos Lantanídicos e Tetrametilurêia", Tese de Doutorado, IQ-USP (1972).
128. R.A. Walton, *Spectrochim. Acta*, 24A, 1527 (1968).
129. R.P. Oertel and R.A. Plane, *Inorg. Chem.*, 6, 1960 (1967).
130. T. Barrowcliffe, I.R. Beattie, P. Day and K. Livingston, *J. Chem. Soc. A*, 1810 (1967).
131. M. Edstrand, M. Inge and N. Ingri, *Acta Chem. Scand.*, 9, 122 (1955).
132. M.L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics", Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London, Vol. 1 (1973).
133. M.L. McGlashan, *Pure Appl. Chem.*, 21, 1 (1970).
134. M.L. McGlashan, "Physicochemical Quantities and Units", The Royal Institute of Chemistry, London, 2nd ed. (1971).
135. E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics", The Royal Institute of Chemistry, 2nd ed., London (1970).

136. J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic, London, (1970).
137. T.F. Vasil'eva, E.N. Zhil'tsova and A.A. Vvedenskii, Russ. J. Phys. Chem., 46, 315 (1972).
138. D.D. Wagman, W.H. Evans, I. Halow, V.B. Parker and R.H. Schumm, "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", NBS Technical Note 270-1 (1965).
139. D. Cubicciotti, J. Phys. Chem., 70, 2410 (1966).
140. D. Cubicciotti, J. Phys. Chem., 71, 3066 (1967).
141. B.E. Geller, Russ. J. Phys. Chem., 35, 542 (1961).
142. R. Gopal and S.A. Rizvi, J. Indian Chem. Soc., 45, 13 (1968).
143. T. Boublik, V. Fried and E. Haler, "The Vapour Pressures of Pure Substances", Elsevier, London, pg. 127 (1973).
144. V.M. Petrov, Tr. Khim. Tekhnol., 1, 100 (1974); C.A. 72425h (1975).
145. V.M. Petrov and L.E. Sandler, Russ. J. Phys. Chem., 49, 1649 (1975).
146. C.J. Adams and A.J. Downs, J.C.S. Chem. Comm. 1699 (1970).
147. R.S. Drago, Struct. Bonding, 15, 73 (1973).
148. Y.Y. Lim and R.S. Drago, Inorg. Chem., 11, 202 (1972).
149. M.S. Mozari and R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 94, 6877 (1972).
150. G. Olofsson and I. Olofsson, J. Am. Chem. Soc., 95, 7231 (1973).
151. S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc. A, 1020 (1970).
152. R.A. Jorge, C. Airoidi and A.P. Chagas, J.C.S. Dalton, 1102 (1978).
153. J.W. Wilson and I.J. Worrall, J. inorg. nucl. Chem., 31, 1357 (1969).
154. A.S. Gonçalves, A.P. Chagas and C. Airoidi, J.C.S. Dalton (no prelo).
155. C. Airoidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, Thermochim. Acta (no prelo).
156. S.J. Ashcroft and C.T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", Academic, London (1970).
157. F.A. Adedeji, J.A. Connor, C.P. Demain, J.A.M. Simões, H.A. Skinner and M.T.Z. Moattar, J. Organometal. Chem., 149, 333 (1978).
158. S.J. Ashcroft, Thermochim. Acta, 2, 512 (1971).

159. G. Beech, G. Maar and S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc., 2903 (1970).
160. B. Hessel and P.G. Perkins, J. Chem. Soc. A, 3229 (1970).
161. J.A. Maguire, J.J. Banewicz and C.L. Ragan, J. Chem. Thermodynamics, 9, 821 (1977).
162. J.A. Simoni, C. Airolidi and A.P. Chagas, J.C.S. Dalton (accepted for publication).
163. B.F. Ormont, Russ. J. Phys. Chem., 51, 1101 (1977).