

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR EVANISE FROTA LOT E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA"

Campinas, 17 de fevereiro de 1992


AÉCIO PEREIRA CHAGAS

TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS DE HALETOS DA FAMÍLIA
DO ZINCO COM BASES DE LEWIS: ESTIMATIVA DE
ALGUMAS ENTALPIAS DE DISSOCIAÇÃO METAL-LIGANTE

Evanise Frota Lot

Tese de Doutorado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS DE HALETOS DA FAMÍLIA DO ZINCO
COM BASES DE LEWIS: ESTIMATIVA DE ALGUMAS ENTALPIAS
DE DISSOCIAÇÃO METAL-LIGANTE"

EVANISE FROTA LOT

TESE DE DOUTORADO

Orientador: PROF. DR. AÉCIO PEREIRA CHAGAS†

CAMPINAS - SP

- 1992 -

Dedico este trabalho

- A meu pai ("in memoriam").
- À minha mãe e irmãos.
- Aos meus queridos filhos: Zairtinho, Rogério, Henrique e André.
- Ao meu marido e amigo Rafael pelo incentivo, carinho e apoio nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer sinceramente a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

- Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pela amizade e orientação segura.

- À Universidade Federal do Ceará, por ter concedido esta oportunidade.

- Aos colegas do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, pela liberação concedida.

- À Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, pelo apoio recebido.

- À CAPES, pelo auxílio financeiro através do PICD.

- Aos professores e funcionários do Instituto de Química, em particular à Neusa Maria Couto de Moraes, pela amizade e ajuda técnica.

- A todos os amigos que fiz durante o período de pós-graduação, entre eles: Silvana, Rita, Júnior, Elza, Sílvia, Margarida, Dario, Edésio, Vânia, Carlos, Geraldo.

RESUMO

As entalpias médias de dissociação metal-ligante, $\bar{D}(M-Y)$, para os adutos $MX_2 \cdot nL$ ($M = Zn$; $X = Cl, Br$; $n = 1, 2$; $L =$ bases de Lewis com os grupos $CO, PO, N(\text{aromático}), NO$) foram estabelecidas com o auxílio da hipótese extra-termodinâmica de que a entalpia molar de sublimação do aduto é igual a entalpia molar de vaporização ou sublimação do ligante (hipótese A).

Objetivando encontrar mais argumentos em favor desta hipótese, outras alternativas para se estimar $\bar{D}(M-Y)$ e Δ_{sub}^H foram estudadas em alguns adutos:

1ª alternativa: A entalpia molar de dissolução do $ZnCl_2$ no ligante líquido (determinada experimentalmente) pode ser desdobrada, num ciclo termoquímico, em vários termos: a entalpia de sublimação do haleto, a entalpia de reorganização do mesmo, a entalpia para a formação de cavidades no solvente do tamanho das moléculas do soluto e a entalpia de interação do haleto com o solvente (ligante). Calcula-se o último termo, o único desconhecido. Considerando que a estrutura do $ZnCl_2$ solvatado seja a mesma do aduto sólido, então, o termo de interação será igual a $2\bar{D}(M-Y)$. Os resultados obtidos são concordantes com a hipótese A.

2ª alternativa: A entalpia molar de sublimação ou vaporização de uma substância qualquer pode ser relacionada, num ciclo termoquímico, com a entalpia de dissolução da mesma, num determinado solvente pouco solvatante (determinada experimentalmente) e a entalpia de solvatação. Esta pode ser calculada conhecendo-se a entalpia de formação das cavidades moleculares e admitindo-se outra hipótese extra-termodinâmica, que a entalpia de interação soluto-solvente para o aduto seja igual à do ligante. Os re

sultados obtidos estão próximos dos da hipótese A.

3ª alternativa: Através da teoria de Sanderson, sobre as energias de ligação e de correlações empíricas entre ordens e distâncias de ligação, foi possível calcular $\bar{D}(M-Y)$ para alguns adutos. Os resultados obtidos são concordantes com a hipótese A.

ABSTRACT

The mean enthalpies of metal-ligand bond dissociation in $\text{MX}_2 \cdot n\text{L}$ adducts ($\text{M} = \text{Zn}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $n = 1, 2$; $\text{L} = \text{Lewis' bases with CO, PO, N(aromatic), NO groups}$) was determined by using of extra-thermodynamic hypothesis that the molar enthalpy of adduct sublimation has the same value as the molar enthalpy of vaporization or sublimation of the ligand (hypothesis A).

In order to find more arguments in favour of this hypothesis, other alternatives were studied for evaluating the $\bar{D}(\text{M}-\text{Y})$ and the $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ in some adducts:

1st. alternative: The molar enthalpy of ZnCl_2 dissolution in liquid ligand (experimentally determined) can be partitioned in to several terms, in a thermochemical cycle. These terms are the enthalpy of halide sublimation, the enthalpy of halide reorganization, the enthalpy of cavity formation in solvent with the same size of solute molecules, and the enthalpy of solute-solvent (ligand). The last term, the only unknown, was calculated. Considering the same structure in solvated ZnCl_2 as in the solid adduct, when the interaction term is $2\bar{D}(\text{M}-\text{Y})$. The results agree well with hypothesis A.

2nd. alternative: The molar enthalpy of vaporization or sublimation for any substance was related, by a thermochemical cycle, to the enthalpy of dissolution of the same substance in a poor solvant solvent (experimentally determined) and the enthalpy of solvation. This can be calculated using the enthalpy of molecular cavity formation and another extra-thermodynamic hypothesis where the enthalpy of solute-solvent is the same for adduct and ligand. The results agree with hypothesis A.

3rd. alternative. By Sanderson's theory on bond energy and bond order - bond length empirical correlation, it was possible to calculate $\bar{D}(M-Y)$ for some adducts. The results agree well with those of hypothesis A.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

$\Delta H_m^\ominus = \Delta H$ = variação de entalpia molar padrão. A simplificação para " ΔH " foi devido ao fato de haver no texto apenas " ΔH_m^\ominus ".

$\Delta_{\text{sub}}H$ = entalpia de sublimação.

$\Delta_{\text{diss}}H$ = entalpia de dissolução.

$\Delta_{\text{solv}}H$ = entalpia de solvatação.

$\Delta_{\text{cav}}H$ = entalpia de formação de cavidade.

$\Delta_{\text{int}}H$ = entalpia de interação soluto-solvente.

Δ_{Cd}^gH = entalpia da transição de uma fase condensada (s ou l) para a fase gasosa (g).

$\Delta_{\text{atom}}H$ = entalpia de atomização.

Δ_gH = variação de entalpia para reação ácido-base em fase gasosa.

Δ_rH = entalpia reticular.

Δ_aH = entalpia de reação ácido-base.

$\Delta_{\text{vap}}H$ = entalpia de vaporização.

$\Delta_{\text{reo}}H$ = entalpia de reorganização.

$\Delta_{\text{f}}H$ = entalpia de formação.

$E(AB)$ = entalpia da ligação AB.

$\bar{D}(AB)$ = entalpia média de dissociação da ligação AB.

$d(AB)$ = distância interatômica entre A e B.

$E_r(A)$ = entalpia de reorganização de A.

dma = N,N-dimetilacetamida.

py = piridina.

tppo = trifenilfosfinóxido.

tu = tiouréia.

hpd = pentano-2,4-diona.

dce = 1,2 dicloroetano.

etOH = etanol.

diox = dioxano.

ÍNDICE

| | Página |
|---|--------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 01 |
| 1.1. Apresentação e Objetivo..... | 01 |
| 1.2. Termoquímica dos Adutos..... | 02 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL..... | 09 |
| 2.1. Reagentes Utilizados e Preparações..... | 09 |
| 2.1.1. Haletos metálicos (preparação, purificação, caracterização)..... | 09 |
| 2.1.2. Purificação dos solventes..... | 10 |
| 2.1.3. Preparação e purificação dos ligantes..... | 11 |
| 2.1.4. Obtenção e purificação dos adutos..... | 12 |
| 2.2. Caracterização dos Compostos Obtidos Através de Procedimento Analítico..... | 15 |
| 2.2.1. Determinação quantitativa do metal..... | 15 |
| 2.2.2. Medidas de intervalo de fusão..... | 16 |
| 2.2.3. Espectro de absorção na região do infraver- melho..... | 17 |
| 2.3. Medidas Calorimétricas..... | 17 |
| 3. ENTALPIA DE SOLVATAÇÃO..... | 22 |
| 3.1. Alguns Conceitos Importantes..... | 22 |
| 3.2. Cálculo do Termo da Cavidade..... | 24 |
| 3.3. 1ª Alternativa..... | 29 |
| 3.4. 2ª Alternativa..... | 32 |

| | |
|---|----|
| 4. TEORIA DE SANDERSON..... | 34 |
| 4.1. Teoria de Sanderson Aplicada aos Adutos..... | 42 |
| 4.2. Pentano-2,4-diona (Hpd)..... | 43 |
| 4.3. Radical pd [•] (C ₅ H ₇ O ₂)..... | 47 |
| 4.4. Zn (pd) ₂ | 49 |
| 4.5. N,N Dimetilacetamida (dma)..... | 54 |
| 4.6. ZnCl ₂ .2dma..... | 55 |
| 4.7. Trifenilfosfinóxido (tppo)..... | 58 |
| 4.8. ZnCl ₂ .2tppo e ZnBr ₂ .2tppo..... | 60 |
| 4.9. Piridina (py)..... | 64 |
| 4.10. ZnCl ₂ .2py..... | 66 |
| 4.11. Tiouréia (tu)..... | 69 |
| 4.12. ZnCl ₂ .2tu..... | 70 |
| 4.13. Piridina-N-óxido..... | 73 |
| 4.14. ZnCl ₂ .2pyO..... | 75 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 78 |
| 6. BIBLIOGRAFIA..... | 81 |
| 7. APÊNDICE..... | 92 |

ÍNDICE DAS TABELAS

| | Página |
|--|--------|
| Tabela 1 - Análise química do metal nos sais..... | 10 |
| Tabela 2 - Análise química do metal nos adutos..... | 15 |
| Tabela 3 - Intervalo de fusão dos compostos..... | 16 |
| Tabela 4 - Variações de entalpia molar obtidas nos experi- mentos calorimétricos..... | 21 |
| Tabela 5 - Valores de C_{V_0} , T e $\Delta_{\text{vap}}H^*$ para os solventes.. | 27 |
| Tabela 6 - Valores de Kh_0 , γ_0 , A_0 , V_0 e α_0 para os solven- tes..... | 27 |
| Tabela 7 - Valores de α , V_m e $\Delta_{\text{cav}}H$ | 29 |
| Tabela 8 - Valores encontrados para dissolução do $ZnCl_2$ em dma e py..... | 30 |
| Tabela 9 - Valores de $\Delta_{\text{cav}}H$, $\Delta_{\text{int}}H$, $\bar{D}(M-X)$ para alguns compostos..... | 32 |
| Tabela 10 - Grandezas tabeladas por Sanderson e utilizadas nos cálculos..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Tabela 11 - Adutos do tipo $\text{X} = \text{O} - \text{SbCl}_5$ | 41 |
| Tabela 12 - Valores de d , BO , f e E para Hpd | 46 |
| Tabela 13 - Valores de d , BO , f e E para pd^* | 49 |
| Tabela 14 - Distâncias internucleares e BO (Zn-O)..... | 51 |
| Tabela 15 - Valores calculados para $\text{Zn}(\text{pd})_2$ | 52 |
| Tabela 16 - Valores encontrados para dma | 55 |
| Tabela 17 - Valores encontrados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$ | 56 |
| Tabela 18 - Valores calculados para tppo | 60 |
| Tabela 19 - Valores encontrados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ | 61 |
| Tabela 20. Valores encontrados para $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$ | 62 |
| Tabela 21 - Valores de E_r e $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ referentes ao $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{tppo}$.. | 64 |
| Tabela 22 - Valores calculados para py | 65 |
| Tabela 23 - Valores calculados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ | 66 |
| Tabela 24 - Distâncias internucleares e BO (Zn-N)..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Tabela 25 - Valores calculados para tu..... | 70 |
| Tabela 26 - Valores calculados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$ | 71 |
| Tabela 27 - Valores calculados para pyO..... | 73 |
| Tabela 28 - Valores calculados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ | 75 |
| Tabela 29 - Valores de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ obtidos em kJ/mol..... | 77 |
| Tabela 30 - Valores obtidos de $\bar{D}(\text{M}-\text{Y})$ em kJ/mol..... | 79 |
| Tabela 31 - Valores de $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ calculados em kJ/mol..... | 79 |

ÍNDICE DAS FIGURAS

| | Página |
|--|--------|
| Figura 1 - Termoquímica do aduto AB(s)..... | 04 |
| Figura 2 - Diagrama do calorímetro..... | 18 |
| Figura 3 - Entalpograma do $ZnCl_2 \cdot 2tppo$ | 20 |
| Figura 4 - A bolha de $ZnCl_2$ no solvente..... | 31 |
| Figura 5 - Estrutura cristalina do $ZnCl_2 \cdot 2dma$ | 31 |
| Figura 6 - Estrutura cristalina do $ZnCl_2 \cdot 2py$ | 31 |
| Figura 7 - Tabela com as fórmulas de Sanderson..... | 35 |
| Figura 8 - Distância interatômica do $ZnCl_2$ | 36 |
| Figura 9 - Arranjo das ligações no $Cl_3PO-SbCl_5$ | 40 |
| Figura 10 - Arranjo das ligações no Hpd..... | 43 |
| Figura 11 - Arranjo das ligações no radical pd^{\cdot} | 48 |
| Figura 12 - Arranjo das ligações no $Zn(pd)_2$ | 49 |
| Figura 13 - Gráfico dos dados da Tabela 14 (distância Zn-O).. | 51 |

| | |
|---|----|
| Figura 14 - Arranjo das ligações no dma..... | 54 |
| Figura 15 - Arranjo das ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$ | 55 |
| Figura 16 - Arranjo das ligações no tppo..... | 58 |
| Figura 17 - Orbitais do tppo..... | 59 |
| Figura 18 - Representação do grupamento $\text{P}=\text{O}$ | 59 |
| Figura 19 - Arranjo das ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$ | 61 |
| Figura 20 - Arranjo das ligações no py..... | 64 |
| Figura 21 - Gráfico BO x distância p/ CN..... | 65 |
| Figura 22 - Arranjo das ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ | 66 |
| Figura 23 - Arranjo das ligações no tu..... | 69 |
| Figura 24 - Arranjo das ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$ | 71 |
| Figura 25 - Arranjo das ligações no pyO..... | 73 |
| Figura 26 - Arranjo das ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ | 75 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Apresentação e Objetivo

O estudo da interação envolvendo átomos metálicos com moléculas contendo átomos de N e O como doadores é de grande importância no entendimento dos processos biológicos e industriais.¹ Uma ilustração simples é mostrada através da hemoglobina, onde o átomo do metal, no caso o ferro, se encontra ligado a vários átomos de nitrogênio. No processo de fotossíntese, a clorofila, responsável pela cor verde das plantas, possui um átomo de magnésio centrado na molécula. A fixação de nitrogênio nas plantas, provocada por microorganismo, envolve enzimas que têm o grupo Mo-S-Fe como centro ativo. A DNA polimerase (cuja ação depende da formação da ligação Zn-O)² e uma série de enzimas como: anidrase carbônica, carboxipeptidase A, etc., têm como sítio ativo um átomo de zinco que pode receber elétrons provenientes de um átomo doador do substrato.³ As atividades destas enzimas podem ser melhor entendidas quando se estuda a energia envolvida na formação e na quebra destas ligações. No entanto, há uma escassez de dados termoquímicos que poderiam ser aplicados para o estudo dessas enzimas.¹ A maioria destes dados foram obtidos em solução aquosa e a determinação da energia da ligação metal-ligante é mais conveniente em fase gasosa.² Daí a importância do conhecimento das grandezas termoquímicas em compostos desta natureza.

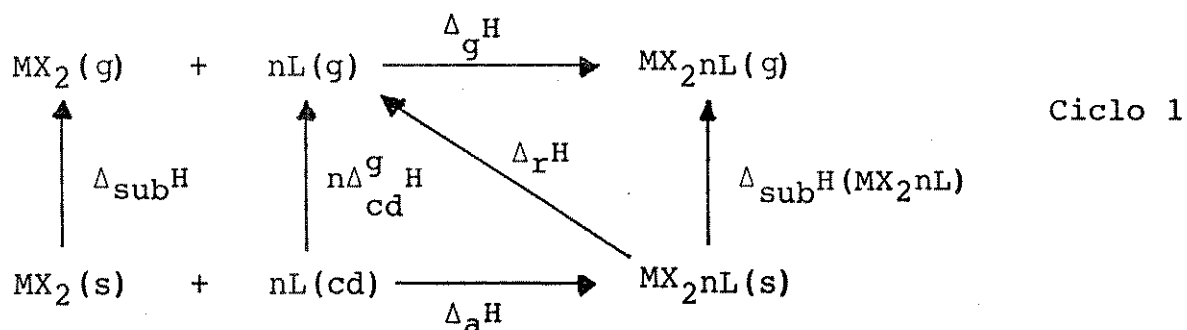
A termoquímica de compostos de adição ou adutos do tipo MX_2nL (M = Zn, Cd, Hg; X = Cl, Br, I; n = 1, 2, 3 e L = ligantes possuidores de grupos CO, PO, N e NO) tem sido estudada nesse laboratório.⁴⁻³²

Para a determinação da entalpia de dissociação da ligação metal-átomo ligante, $\bar{D}(M-Y)$, ou simplesmente metal-ligante, tem sido utilizada a hipótese de que a entalpia molar de sublimação do aduto é igual a entalpia molar de sublimação ou vaporização do ligante (hipótese A).³¹ Esta aproximação é verificada ser válida através de poucos adutos que sublimam. Burkinshaw e Mortimer³³ apresentaram um estudo de determinação de $\Delta_{\text{sub}}H$ para vinte adutos e sete ligantes. Eles verificaram que a variação entre entalpia de sublimação do aduto e entalpia de sublimação do ligante é da ordem de ± 10 kJ/mol. Estes dados de adutos sublimáveis reforçam esta hipótese. Chagas e Airolidi¹ argumentaram em favor desta hipótese na determinação da entalpia de dissociação $\bar{D}(MO)$, para cerca de 80 adutos e verificaram uma correlação com a entalpia reticular e a estequiometria do composto. Outras hipóteses extratermodinâmicas foram tentadas sem, no entanto, se correlacionarem tão bem.^{31,1}

Este trabalho tem como objetivo o cálculo de valores de $\bar{D}(M-Y)$ de alguns adutos. Isto será feito utilizando-se caminhos diferentes para se chegar a dados que reforcem a hipótese citada (hipótese A), somando-se às evidências anteriormente encontradas.¹

1.2. Termoquímica dos Adutos

A termoquímica dos adutos estudados está representada através do ciclo 1.



onde, os símbolos representam as variações de entalpias que podem ocorrer na formação destes adutos.

Estes símbolos estão contidos na Figura 1, onde se vê o sentido molecular dos mesmos. Observando-se essa figura e considerando-se um aduto genérico AB, este terá interações entre A e B, chamadas de "interações específicas" (interação doador-aceitador) e interações entre moléculas de AB, chamadas de "interações não específicas" (atração de Van der Waals).

Inicialmente, observa-se um processo de sublimação do aduto, em que $AB(s)$ passa ao estado de gás ideal (esta variação de entalpia é representada por $\Delta_{\text{sub}}H$). Em seguida, o aduto AB se dissocia, formando moléculas isoladas de A e de B no estado gasoso (este processo é representado por $\bar{D}(AB)$), que significa o rompimento da ligação doador-aceitador. Se estes dois processos ocorrerem simultaneamente, a variação de entalpia que ocorre é $\Delta_rH = \Delta_{\text{sub}}H(AB) + \bar{D}(AB)$. Além disso, as moléculas de A e B ainda podem sofrer dissociação em seus respectivos átomos, dando origem a uma variação de entalpia representada por $\Delta_{\text{atom}}H$ (A ou B) (entalpia de atomização de A ou B).

A entalpia da reação ácido-base (Δ_aH) é sempre negativa, para que o aduto tenha estabilidade termodinâmica e a entalpia reticular do aduto representada por $\Delta_rH = -\Delta_gH + \Delta_{\text{sub}}H$ (MX_2nL) é sempre positiva, uma vez que é necessário fornecer energia para que o aduto se dissocie e passe ao estado gasoso.

Admitiu-se a hipótese extra-termodinâmica de que a entalpia molar de sublimação do aduto seja igual à entalpia molar de vaporização ou sublimação do ligante (Hipótese A). Apesar dos vários argumentos apresentados em favor desta hipótese, pretende-se, como já foi mencionado neste trabalho, reforçá-la ainda mais. Para isto, três caminhos serão utilizados na determinação de $\bar{D}(M-Y)$.

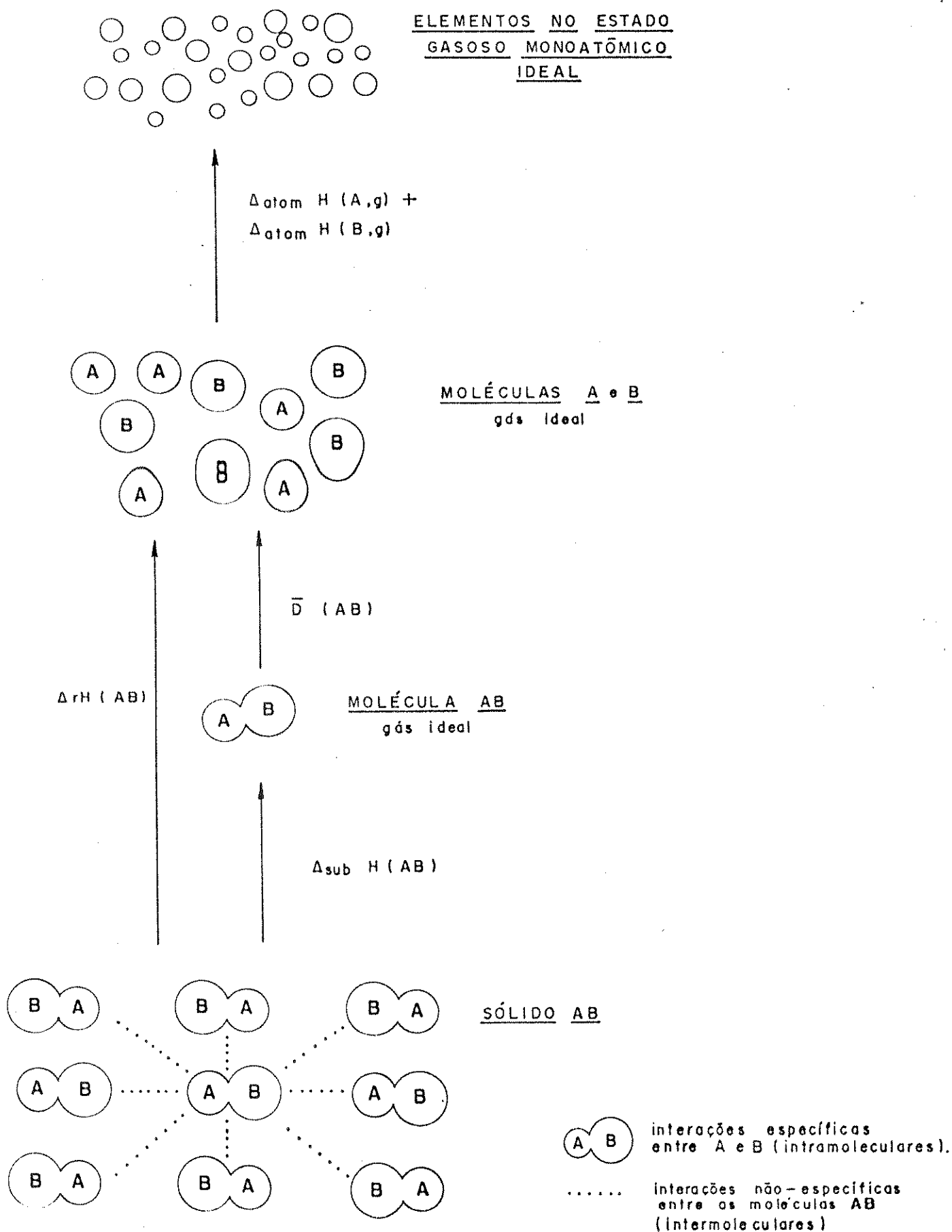
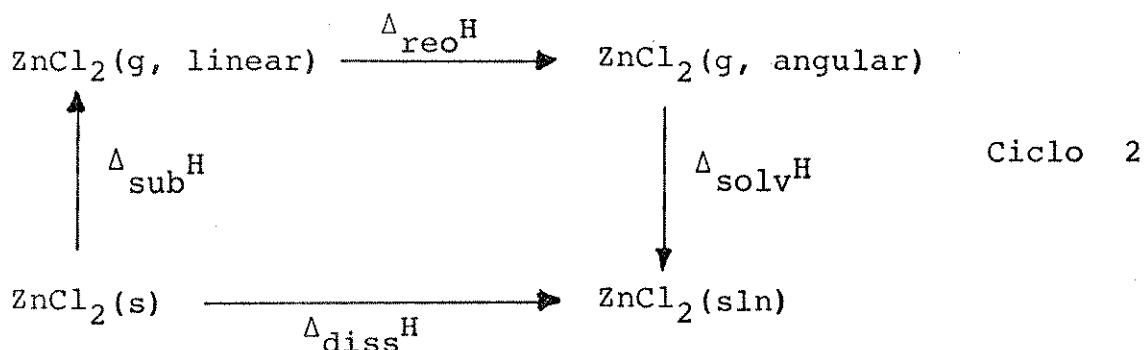


Figura 1. Termoquímica do aduto $AB(s)$.³¹

a) 1ª Alternativa

No caso particular do cloreto de zinco, da N,N-dimetilacetamida (dma) e da piridina (py) pode-se estimar $\bar{D}(M-Y)$ através da dissolução do haleto num desses dois ligantes que são líquidos e da utilização do ciclo 2.



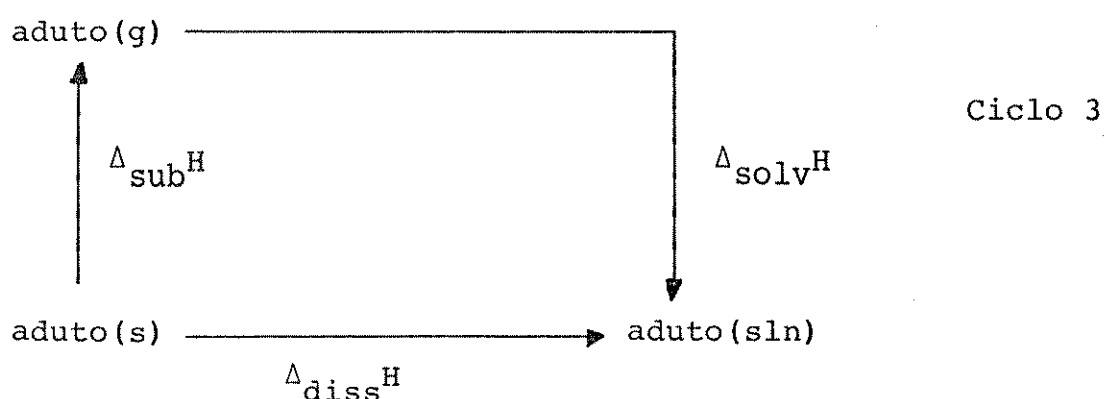
em que $\Delta_{\text{solv}}^{\text{H}} = \Delta_{\text{cav}}^{\text{H}} + \Delta_{\text{int}}^{\text{H}} - 2,5 \text{ RT}$ (solv = solvatação, cav = formação de uma cavidade no solvente do tamanho da molécula do soluto, int = interação soluto-solvente, sub = sublimação, reo = reorganização molecular, diss = dissolução do cloreto de zinco (soluto) na dma ou py (solvente)). Exceto $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$, todos os termos são conhecidos através de determinação experimental ou por cálculo. Pela lei de Hess:

$$\Delta_{\text{int}}^{\text{H}} = \Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} - \Delta_{\text{sub}}^{\text{H}} - \Delta_{\text{reo}}^{\text{H}} - \Delta_{\text{cav}}^{\text{H}} + 2,5 \text{ RT} \quad (\text{Eq. 1})$$

Considerando agora que em solução o cloreto de zinco solvatado tenha a mesma estrutura do aduto cujo átomo ligante é o respectivo solvente (vide Figura 4), então pode-se interpretar $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ como igual a interação dos dois átomos de oxigênio da dma ou nitrogênio da py com o átomo de zinco, logo $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}} = 2\bar{D}(\text{Zn} - \text{Y})$ (Y = O ou N).

b) 2ª Alternativa

Neste caminho para a determinação de $\bar{D}(M-Y)$, será utilizado o ciclo 3, em que o termo que é calculado é Δ_{sub}^H e os outros determinados experimentalmente ou calculados da mesma maneira que no item a. Aplicando a lei de Hess no ciclo 3 temos:



$$\Delta_{\text{sub}}^H = \Delta_{\text{diss}}^H - \Delta_{\text{cav}}^H - \Delta_{\text{int}}^H + 2,5 RT \quad (\text{Eq. 2})$$

Os símbolos têm o mesmo significado do item a. Admitiu-se uma outra hipótese extratermodinâmica: que num mesmo solvente pouco solvatante, a interação deste com o aduto é a mesma que com o ligante. Ou seja, $\Delta_{\text{int}}^H(\text{aduto}) = \Delta_{\text{int}}^H(\text{ligante})$, sendo este último termo determinado pelo mesmo ciclo.

c) 3ª Alternativa

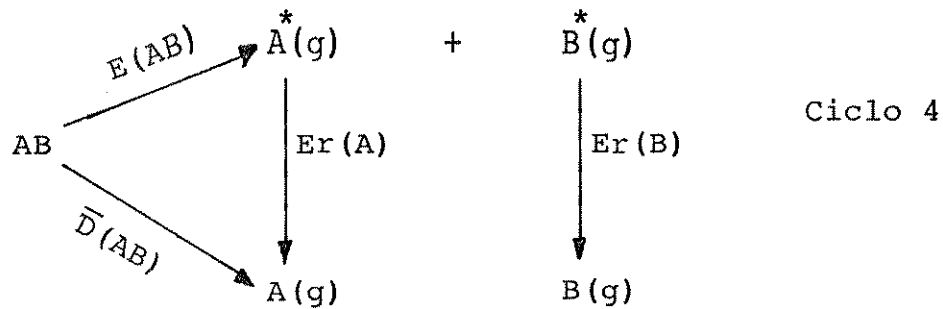
O outro caminho utilizado será calcular $\bar{D}(M-Y)$ utilizando-se a teoria de Sanderson.³⁴ Desta forma, pode-se obter as entalpias de ligação A-B, $E(AB)$, tal que, para uma espécie qualquer em fase gasosa, a entalpia de atomização, Δ_{atom}^H , seja dada por:

$$\Delta_{\text{atom}}^H = \sum_i E(AB)_i$$

sendo que $(AB)_i$ é uma ligação genérica numa molécula com i ligações. $E(AB)$ é obtido através de relações semi-empíricas como: distâncias internucleares (obtidas por difração de Raio X, ou de elétrons) ordem de ligação (BO), contribuição iônica e covalente, bem como valores de energia atômica encontrados na literatura.³⁴

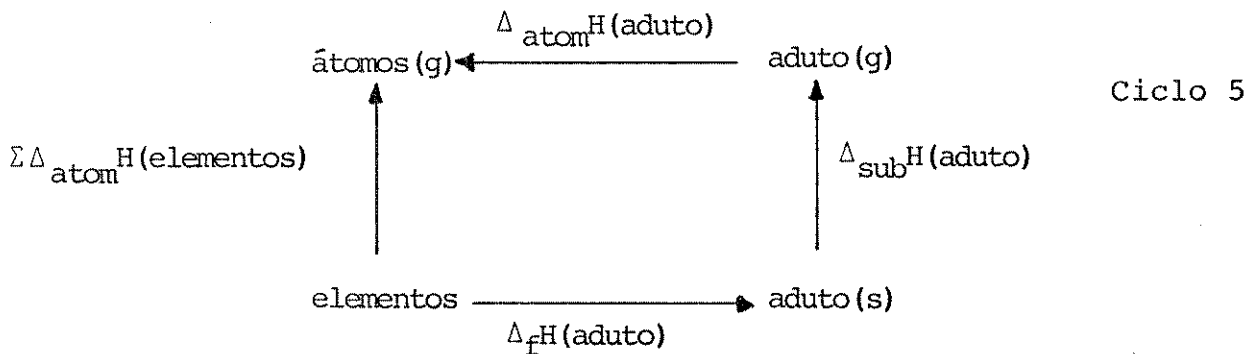
Através do ciclo 4 será calculado $\bar{D}(AB)$, visto que:

$$\bar{D}(AB) = E(AB) + Er(A) + Er(B) \quad (\text{Eq. 3})$$



onde Er é o processo de reorganização de A^* ou B^* . Estes fragmentos oriundos da quebra da ligação AB, passarão a um estado de mais baixa energia, daí Er neste caso ser exotérmica.

O valor referente a $\Delta_{\text{sub}}H$ do aduto, será obtido utilizando-se o ciclo 5, onde:



$$\Delta_{\text{sub}}H = -\Delta_{\text{atom}}H(\text{aduto}) + \Sigma \Delta_{\text{atom}}H(\text{elementos}) - \Delta_f H(\text{aduto}) \quad (\text{Eq. 4})$$

sendo que o primeiro item do segundo membro é calculado pela teoria de Sanderson, o segundo termo existe na literatura e o último

termo determinado experimentalmente.

Para os complexos que sublimam, $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ será determinado pelo ciclo 5 e seu valor confrontado com $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ obtido pela teoria de Sanderson, para comprovar a validade do método.

Nas três alternativas utilizadas o número de compostos será restrito, visto que em todos os casos é necessário conhecer a estrutura molecular do aduto (ângulos e distâncias internucleares), além de terem solubilidade adequada nos solventes utilizados para as determinações experimentais.

Para se encontrar $\bar{D}(M-Y)$ na primeira alternativa, calculou-se $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ e, na segunda, $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$. Em ambas, pelos ciclos 2 e 3 tornou-se necessário o cálculo da entalpia de solvatação $\Delta_{\text{solv}}^{\text{H}}$. Este parâmetro contém o termo referente à formação da cavidade, $\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}}$, que foi obtido utilizando-se as expressões de Halicioglu e Sinanoglu³⁵ melhoradas por Moura Ramos e colaboradores³⁶⁻⁴⁰, como será mostrado no item 3.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes Utilizados e Preparações

2.1.1. Haletos metálicos (preparação, purificação e caracterização)

O brometo de zinco foi preparado adicionando-se lentamente sob agitação carbonato de zinco a 50 mL de solução de ácido bromídrico 4 M^(*) até pH entre 4 e 6. Filtrou-se o excesso de carbonato e deixou-se a água mãe em banho-maria por 3 h para concentrar. Em seguida, deixou-se a solução atingir a temperatura ambiente e colocou-se na geladeira por vários dias. O produto foi então filtrado, lavado com éter etílico anidro, seco a vácuo e depois recristalizado com éter anidro gelado. Em seguida, foi lavado e seco novamente a vácuo e em banho de óleo.²⁷

O cloreto de zinco sintetizado no laboratório foi seco a vácuo em banho de óleo a 150°C. A determinação do zinco foi feita através de titulação direta do metal, espectrofotometricamente (comprimento de onda de 665 nm) com EDTA 0,09973 M, utilizando-se em média 25 mg do composto dissolvido em água bidestilada. O pH foi ajustado com adição de tampão pH = 10 (NH₄Cl + NH₄OH) e como indicador negro de eriocromo T.⁴¹

O cloreto de mercúrio Merck foi seco em linha de vácuo e o Hg determinado dissolvendo-se cerca de 5 a 8 mg em um pouco de etanol e água bidestilada, adicionando-se gotas de xilenol orange e ajustando-se potenciométricamente o pH entre 2 e 3 com ácido nítrico 0,1M (amarelo). Em seguida, colocando-se hexamina

(*) Ao longo deste texto M=mol.dm⁻³

(HMTA) até aproximadamente $\text{pH} = 6$ (violeta). Titulou-se o metal espectrofotometricamente em 570 nm com EDTA 0,09973 M. Os resultados das análises dos metais se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Análise química do metal nos sais.

| Composto | % m/m do metal | |
|-----------------|----------------|------------|
| | Calculado | Encontrado |
| ZnCl_2 | 47,97 | 48,09 |
| HgCl_2 | 73,89 | 72,00 |
| ZnBr_2 | 29,03 | 28,50 |

2.1.2. Purificação dos solventes

O etanol, utilizado nas medidas calorimétricas, foi purificado através da adição de CaO (calcinado a 900°C por aproximadamente 2 h) na proporção de 200 g para 1,0 L de álcool. Em seguida, foi destilado, refluxado por 1 h com etilato de Mg e destilado novamente.⁴² O benzeno, usado na preparação do tppo, foi seco com cloreto de cálcio, deixou-se por 17 h com fitas de sódio e destilou-se separando os primeiros 30 mL.

O éter de petróleo, utilizado na síntese do tppo, foi purificado colocando-se cloreto de cálcio por 2 dias. Depois, adicionou-se fitas de sódio para logo após ser efetuada a destilação.

A acetona usada em alguma solubilização foi seca por uma noite com sulfato de cálcio anidro e refluxada por 2 h. Em segui-

da, foi a mesma destilada rejeitando-se os 30 mL iniciais.

O 1,2 dicloroetano, utilizado nas medidas calorimétricas, foi seco por uma noite com P_2O_5 e, em seguida, destilado.

O éter etílico, utilizado na obtenção e purificação de alguns adutos, bem como do tppo, foi tratado com cloreto de cálcio por 24 h. Foi destilado, adicionando-se, em seguida, fitas de sódio e destilado novamente.

O 1,4 dioxano (grau espectroscópico) não recebeu nenhum tratamento.

Todos os solventes utilizados foram de procedência Merck. Em todos os casos as temperaturas de ebulição durante a destilação estavam concordantes com os valores da literatura.

2.1.3. Preparação e purificação dos ligantes

Trifenilfosfinóxido (tppo)

Nesta preparação⁴³ 5,10 g de fosfina (TPP) (Merck) foram dissolvidos em 11 mL de benzeno. À parte, dissolveu-se 1 mL de bromo (Carlo Erba), previamente resfriado em banho de gelo, em 8 mL de benzeno. Esta solução foi adicionada lentamente à solução de fosfina, também resfriada e sob agitação. Formou-se um precipitado amarelo alaranjado que fumegava ao ar. Este foi filtrado rapidamente, lavado com benzeno e, em seguida, com pequenas porções de éter de petróleo gelado.

O precipitado amarelo foi então tratado com 9,5 mL de NaOH 4 M sob agitação e aquecimento até a fervura, onde apareceu um sólido branco. Este foi purificado através de dissoluções sucessivas em benzeno quente e recristalizado por adição de éter de petróleo, até a solução ficar turva. Depois de recristalizada a

mistura foi colocada na geladeira para total cristalização do tppo. A temperatura de fusão e dados referentes ao espectro na região do infravermelho são concordantes com os da literatura (ver Tabela 3 e Tabela 19, esta última, do Apêndice).

Dimetilacetamida (dma)

A purificação da dma (Merck) foi feita adicionando-se óxido de cálcio recém calcinado a 900°C e deixando-se por 1 noite.⁴⁴ Em seguida, foi destilada à pressão reduzida. Temperatura de ebulição 30°C (p = 2 a 3 mmHg).

Piridina (py)

A piridina (Nuclear) foi seca com hidróxido de potássio e depois destilada, temperatura de ebulição 114° a 116°C.

2.1.4. Obtenção e purificação dos adutos

De uma maneira geral, os adutos foram obtidos fazendo-se reagir o haleto em solução com o respectivo ligante líquido. No caso deste ser sólido foi solubilizado em um solvente apropriado. Utilizou-se sempre um pequeno excesso do ligante e trabalhou-se em condições anidras. No item 2.2. está descrita a caracterização do composto.

a) Preparação do $ZnCl_2 \cdot 2tppo$

Sintetizado de acordo com Pickard.⁴⁵ Para obtê-lo, foi utilizado 0,367 g de cloreto de zinco dissolvido em 5 mL de etanol seco e, sob agitação, adicionou-se lentamente, 1,6 g de tppo

solubilizado em 10 mL de etanol. Essas quantidades foram necessárias para satisfazer a estequiometria de 1:2 na relação metal-ligante, com pequeno excesso deste último. O composto formou-se imediatamente, mas a mistura foi deixada sob agitação, por aproximadamente 4 h para garantir a completa reação. O produto foi filtrado em funil de placa porosa e, em seguida, purificado, utilizando-se 1,4 dioxano como solvente na recristalização. Depois de filtrado novamente, foi seco em linha de vácuo.

b) Preparação do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$

Preparado de acordo com Lindqvist.⁵⁰ Cerca de 0,9 g do haleto metálico foram dissolvidos em 12 mL de etanol, sob agitação e banho de gelo. Foram adicionados lentamente 1,9 g de tppo solubilizados em 27 mL de etanol. A mistura permaneceu sob agitação por 6 h e, logo após, foi filtrada para garantir a total eliminação do excesso de tppo que turvava a solução. Em seguida, foi armazenada na geladeira até que surgisse cristalização, o qual ocorreu em torno de 30 dias. Aí então, o precipitado foi isolado e seco em linha de vácuo.

c) Preparação do $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$

Sintetizado de acordo com Pickard⁴⁵, onde 1,5g do sal foram dissolvidos em 10 mL de etanol e posto a reagir com 3,8 g de tppo, através da adição lenta deste último, solubilizado em 30 mL de etanol. A mistura foi guardada na geladeira e após 5 dias, filtrada. O precipitado foi lavado com pequenas quantidades de etanol anidro e depois seco em linha de vácuo.

d) Preparação do $ZnCl_2 \cdot 2dma$

Nesta preparação foram utilizados 2,27g de cloreto de zinco dissolvidos em aproximadamente 6 mL de éter anidro. A mistura foi colocada sob agitação e banho de gelo, em seguida, a dma foi adicionada (4 mL) lentamente na proporção estequiométrica de 1:2 com um pequeno excesso desta.⁵¹ Houve precipitação imediata, o líquido sobrenadante foi evaporado na linha de vácuo e, em seguida, o precipitado foi seco por vários dias a vácuo e banho-maria.

e) Preparação do $HgCl_2 \cdot dma$

A uma suspensão de $HgCl_2$ (6,14 g) em dce adicionou-se dma (10 mL) em excesso sob agitação em banho de gelo. Filtrou-se e o líquido deixado na geladeira por 20 dias, quando apareceram alguns cristais. Evaporou-se o líquido, na linha de vácuo e o sólido obtido, lavado por duas vezes com éter anidro e gelado. Depois o sólido foi novamente seco a vácuo.

f) Preparação do $ZnCl_2 \cdot 2py$

Foi obtido através da adição lenta de 1,5 mL de py, dissolvida em aproximadamente 15 mL de etanol, a 10 mL de solução etanólica de 1,17 g de cloreto de zinco. A mistura estava num sistema com banho de água quente, refluxo e agitação, onde permaneceu por 6 h. Após este período, a mistura foi colocada na geladeira e no dia seguinte filtrada a vácuo e lavada com pequenas porções (5 mL) de etanol anidro. Os cristais resultantes foram secos a vácuo por vários dias.

2.2. Caracterização dos Compostos Obtidos Através de Procedimentos Analíticos

2.2.1. Determinação quantitativa do metal

As determinações quantitativas de Zn e Hg(II) nos compostos foram feitas de acordo com técnicas já citadas anteriormente para os sais.

As amostras foram manipuladas em atmosfera de nitrogênio seco. Os resultados destas determinações se encontram na Tabela 2.

Tabela 2. Análise do metal nos adutos.

| Composto | % m/m do metal | |
|--------------------------|----------------|------------|
| | Calculado | Encontrado |
| ZnCl ₂ ·2dma | 21,04 | 20,51 |
| HgCl ₂ ·dma | 55,91 | 54,75 |
| HgCl ₂ ·2tppo | 24,21 | 22,89 |
| ZnCl ₂ ·2tppo | 9,42 | 9,43 |
| ZnBr ₂ ·2tppo | 8,35 | 8,31 |
| ZnCl ₂ ·2py | 22,17 | 22,3 |

2.2.2. Medidas de intervalo de fusão

Estas medidas foram feitas em um aparelho do tipo Mettler FP5. As amostras foram manipuladas em atmosfera de nitrogênio seco.

Após a fusão a amostra foi resfriada e tentada a reprodução da temperatura de fusão obtida anteriormente, a qual não foi conseguida, concluindo-se então que a mesma sofreu decomposição. Isto já foi verificado anteriormente, através dos estudos termogravimétricos.^{27, 29, 52} Os dados da Tabela 3 representam os valores do intervalo de fusão encontrados para os compostos sintetizados.

Tabela 3. Intervalo de fusão dos compostos.

| Composto | Intervalo de temperatura/°C * | | Referência |
|-------------------------|-------------------------------|---------------|------------|
| | Obtido/°C | Literatura | |
| ZnCl ₂ 2tppo | 232,2 - 233,3 | 229 - 230 | 45 |
| ZnCl ₂ 2py | 204,0 - 206,5 | 165 - 167 | 29 |
| ZnCl ₂ 2dma | 118,1 - 119,0 | 119 - 120 | 51 |
| ZnBr ₂ 2tppo | 223,7 - 225,0 | 222,5 - 223,5 | 27 |
| tppo | 151,4 - 152,6 | 151 126 | 43 50 |
| HgCl ₂ 2tppo | 124,0 - 126,2 | 120 - 122 | 45 |
| HgCl ₂ dma | 96,0 - 97,8 | 95 - 97 | 51 |

* Cada valor apresentado é a média de três determinações.

2.2.3. Espectro de absorção na região do infravermelho

Foram registradas nos espectrofotômetros Perkin Elmer 1430 e Perkin Elmer 1600 série FTIR os espectros de absorção no infravermelho na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Utilizou-se janelas de KBr e emulsões de "Fluorolube" ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{dma}$ e $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$) ou de "Nujol" ($\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e tppo). Para os ligantes líquidos (dma e py) fez-se uso de filmes entre janelas de KBr.

Os espectros obtidos foram idênticos aos anteriormente descritos^{47,49,51,53,54} para os compostos mencionados. Vide Tabelas 19, 20 e 21 do Apêndice.

2.3. Medidas Calorimétricas

As medidas das entalpias de dissoluções, foram obtidas no Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8 700 à temperatura de $(298,0 \pm 0,1)$ K. Este, está representado esquematicamente na Figura 2 e se compõe de um banho termostatzado, que recebe um recipiente metálico contendo o vaso calorimétrico. Aí, irá ocorrer a dissolução, que é feita através da quebra da ampola contendo a substância, que está conectada às hélices do agitador de ouro. Esta quebra é feita pressionando-se o agitador para baixo, o qual irá encontrar uma ponta de safira soldada no fundo do vaso. O efeito térmico do processo é monitorado através de um termistor, montado num dos braços de uma ponta de Wheatstone, cujo detector é um registrador (ECB, modelo KB-101), podendo detectar uma variação de temperatura da ordem de 5×10^{-5} °C. Para se determinar a entalpia do processo, é necessário uma calibração elétrica através do efeito Joule. Para isto, faz-se passar uma corrente elétrica na resistência de calibração.

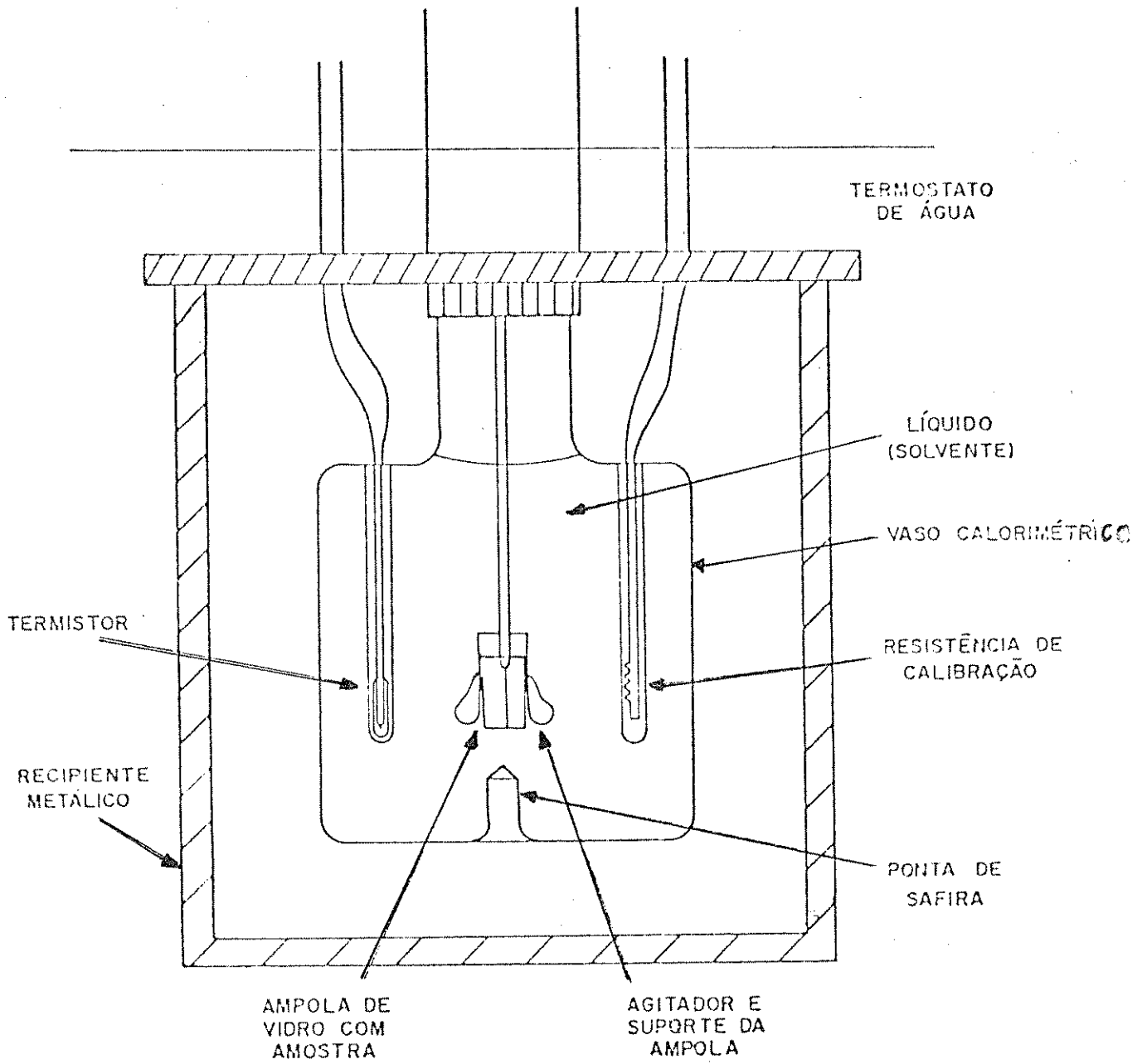


Figura 2. Calorímetro isoperibólico. Sistema LKB-8700 para reações em solução.

A Figura 3 é um entalpograma típico correspondente à dissolução do $ZnCl_2 \cdot 2tpo$ em 1,2 dicloroetano, onde as linhas a-b e c-d, correspondem à linha de base antes e depois do processo e e-f à linha de base, após a calibração elétrica. A curva b-c, refere-se à variação de entalpia no processo e a curva d-e à variação de entalpia na calibração. Desta forma, o cálculo da entalpia de dissolução ($\Delta_{diss} H$) é feito através de um simples cálculo de proporções.⁵⁵

Com as medidas obtidas foi possível a determinação de várias grandezas termoquímicas.

As Tabelas 1 a 16 do Apêndice referem-se aos dados experimentais das determinações calorimétricas nos vários solventes. Quando a dissolução do haleto foi feita em solução do ligante, as quantidades utilizadas foram correspondentes à estequiometria do referido aduto. A Tabela 4 traz os valores de variação de entalpia molar obtidas nas determinações calorimétricas.

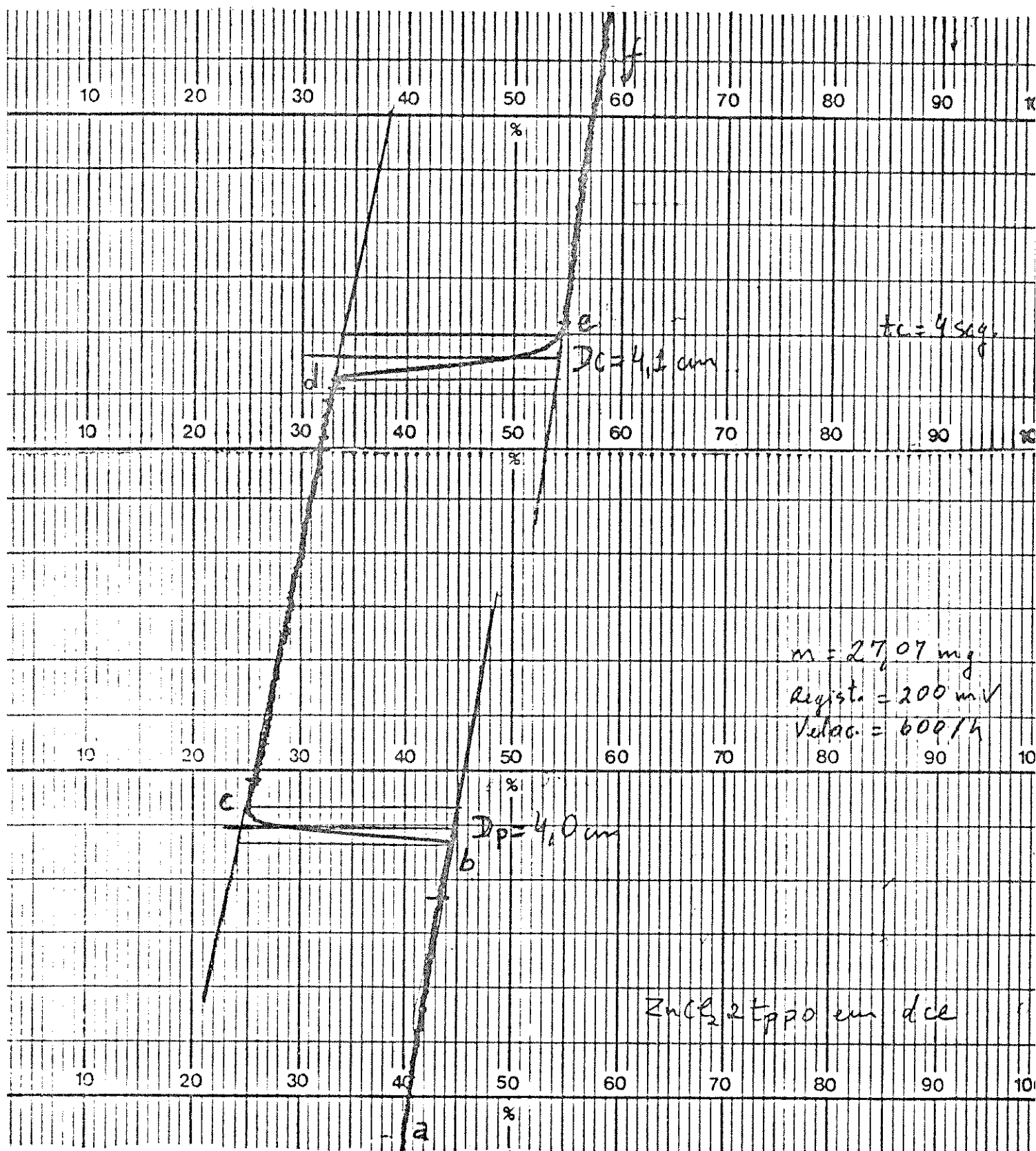


Figura 3. Entalpograma do $ZnCl_2 \cdot 2tpo$ em 1,2 dicloroetano.

Tabela 4. Variações de entalpia molar obtidas nos experimentos calorimétricos.

| Processo (298,15 K) | $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}}/\text{kJmol}^{-1}$ (a) |
|--|---|
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \infty\text{dma}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sol})$ | $-77,7 \pm 0,2$ |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}(\text{s}) + \infty\text{dma}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}(\text{sol})$ | $30,1 \pm 0,2$ |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}(\text{s}) + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}(\text{sol})$ | $12,42 \pm 0,02^{56}$ |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{s}) + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{sol})$ | $20,52 \pm 0,03$ |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + 2\text{pv}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sol})$ | $-88,4 \pm 0,1$ |
| $\text{tppo}(\text{s}) + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{tppo}(\text{sol})$ | $7,89 \pm 0,07$ |
| $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo} + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{sol})$ | $9,8 \pm 0,1$ |
| $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tppo} + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{sol})$ | $30,4 \pm 0,1$ |
| $\text{ZnBr}_2(\text{s}) + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{ZnBr}_2(\text{sol})$ | $-7,3 \pm 0,2$ |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \infty\text{etOH} = \text{ZnCl}_2(\text{sol})$ | $-40,49 \pm 0,01$ |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \infty\text{diox} = \text{ZnCl}_2(\text{sol})$ | $-42,3 \pm 1,4$ |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py} + \infty\text{etOH} = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}(\text{sol})$ | $46,5 \pm 0,3$ |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py} + \infty\text{diox} = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}(\text{sol})$ | $24,0 \pm 0,5$ |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py} + \infty\text{py} = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}(\text{sol})$ | $-57,0 \pm 0,3$ |
| $\text{dma}(\text{l}) + \infty\text{dce}(\text{l}) = \text{dma}(\text{sol})$ | $-3,78 \pm 0,06^{56}$ |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \infty(\text{etOH}) + 2\text{py}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}(\text{sol})$ | $-63,1 \pm 8,1$ |
| $\text{py}(\text{l}) + \infty\text{etOH}(\text{l}) = \text{py}(\text{sol})$ | $-1,4 \pm 0,7$ |
| $2\text{py}(\text{l}) + \text{ZnCl}_2(\text{diox}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}(\text{sol})$ | $-15,2 \pm 9,4$ |

(a) Média \pm desvio médio

3. ENTALPIAS DE SOLVATAÇÃO

Como foi visto na Introdução (1.2), nas duas primeiras alternativas para a determinação de $\bar{D}(M-Y)$ nos adutos, haverá o envolvimento da entalpia de solvatação, $\Delta_{\text{solv}}^{\text{H}}$.

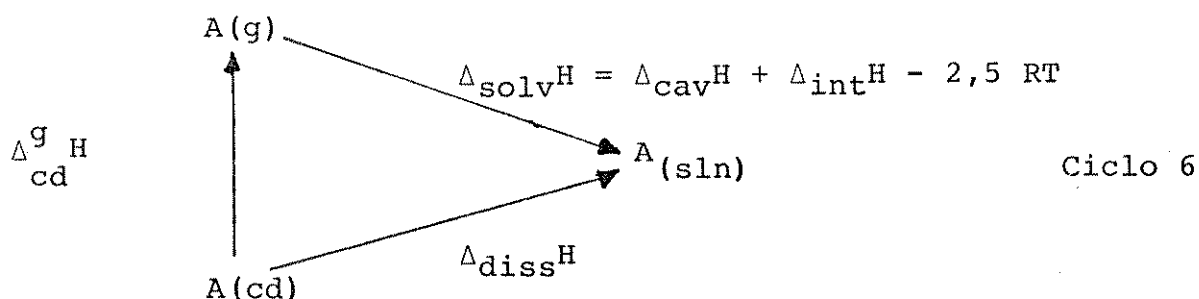
Na primeira alternativa (Ciclo 2), foi considerada que a dissolução do cloreto de zinco quando solvatado pela dma ou py, teria uma estrutura semelhante ao aduto correspondente e $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ (vide eq. 1), seria igual a duas vezes $\bar{D}(\text{Zn-Y})$, sendo $Y = \text{O}$ ou N , da dma ou py, respectivamente.

Na segunda alternativa (Ciclo 3), a $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ (aduto), será obtida por meio da $\Delta_{\text{solv}}^{\text{H}}$ e $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}}$, que será utilizada para se determinar $\bar{D}(M-Y)$ através da obtenção da $\Delta_{\text{g}}^{\text{H}}$ no ciclo 1.

A seguir, será então apresentada uma discussão sobre a teoria envolvida, bem como os cálculos, na determinação de $\Delta_{\text{solv}}^{\text{H}}$.

3.1. Alguns Conceitos Importantes

O processo de dissolução de uma fase condensada é, desde algum tempo, proposto ser descrito em três partes:³⁶



- 1ª) Separação das moléculas da fase condensada, ficando as mesmas no estado gasoso ideal. Esta contribuição corresponde ao termo

$\Delta_{cd}^g H$ que é igual a $\Delta_{vap} H$ para líquidos ou $\Delta_{sub} H$ para sólidos.

- 2ª) A formação de uma cavidade no solvente, de dimensão igual à da molécula do soluto. Esta etapa, igualmente como a 1ª é endotérmica, porque se efetua contra as forças de coesão intermoleculares do solvente.
- 3ª) A interação entre as moléculas do soluto, que estão nas cavidades, com as moléculas do solvente que estão na superfície das mesmas cavidades. Corresponde ao termo $\Delta_{int} H$, o qual é quase sempre exortérmico.

Pela lei de Hess (vide Ciclo 6), temos:

$$\Delta_{cd}^g H = \Delta_{diss} H - \Delta_{cav} H - \Delta_{int} H + 2,5 RT$$

O $\Delta_{solv} H$ que é a entalpia de solvatação do soluto (A) no solvente pouco solvatante (S) é representada pela soma dos três últimos termos, então $\Delta_{solv} H = \Delta_{cav} H + \Delta_{int} H - 2,5 RT$. Como vimos $\Delta_{cav} H$ é a variação de entalpia, para se formar no solvente uma cavidade (bolha), do tamanho da molécula do soluto, considerando o solvente macroscópico (meio contínuo). $\Delta_{int} H$ é a variação de entalpia, considerando a interação da molécula do soluto, com as paredes da cavidade, ou seja, refere-se à interação soluto-solvente. Compreendendo reorientação das moléculas do solvente, bem como polarização das mesmas.

O termo $2,5 RT$, corresponde à perda de energia de translação ($1,5 RT$) das moléculas gasosas e ao trabalho de compressão à pressão constante (RT). É igual a $6,29 \text{ KJ/mol}$ a 298 K .

3.2. Cálculo do Termo da Cavidade

O termo, associado à formação da cavidade no solvente, é função de propriedades coesivas do mesmo e do volume molar do soluto.⁵⁷ A energia coesiva do solvente pode ser caracterizada por várias grandezas como: a pressão interna, a densidade de energia coesiva e a tensão superficial.³⁸ Nos dois primeiros casos, conduzem a uma proporcionalidade ao volume da cavidade (como acontece na "Scaled Particle Theory")^{58,59}. As funções, neste caso, são muito sensíveis à estimativa de volume molecular, ou seja, uma pequena variação de volume causa uma grande variação no Δ_{cav}^H ($V_{cavidade} \sim R^3$, R = raio da partícula). O último caso, tensão superficial, Δ_{int}^H é proporcional à superfície da cavidade ($S_{cavidade} \sim R^{2/3}$).

Um modelo muito prático, baseado na tensão superficial do solvente, no volume da cavidade ($V^{2/3}$) e na Δ_{vap}^H do solvente, foi estabelecido por Halicioğlu e Sinanoğlu³⁵, baseia-se na aproximação do "meio-contínuo", ou seja, o solvente é tratado como um material contínuo, ao nível microscópico, como no célebre tratamento de Debye e Hückel para os eletrólitos.⁶⁷ Nestes cálculos, a coesão intermolecular do solvente é medida pela sua tensão superficial e pela densidade. A expressão abaixo é indicada para o cálculo da Δ_{cav}^H de acordo com Halicioğlu e Sinanoğlu.³⁵

$$\Delta_{cav}^H / \text{Jmol}^{-1} = K_{(1)} \cdot V^{2/3} \underbrace{40,840 \gamma_0 \left\{ 1 - \left[\left(\frac{T}{\gamma_0} \right) \left(\frac{\partial \gamma_0}{\partial T} \right) + \left(\frac{2T}{3} \right) \alpha \right] \right\}}_F \quad \text{Eq. 5}$$

onde V é o volume molar do soluto, γ_0 é a tensão superficial do solvente, α o coeficiente da expansão térmica do solvente, $\alpha = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, $K_{(1)}$ uma constante específica do solvente. Esta expressão é obtida calculando-se inicialmente o trabalho para se formar uma bolha

no líquido, trabalho este realizado contra a tensão superficial do líquido. O trabalho assim calculado é igual a variação de energia livre do processo e, através das relações usuais da termodinâmica, chega-se à Equação 5, que é a entalpia do processo.

A utilização de um valor macroscópico para a tensão superficial em vez de microscópico, implica em uma correção.^{60, 61} Esta correção é feita através da introdução de um fator K. Halicioğlu e Sinanoğlu³⁵ propuseram para o cálculo de K a relação:

$$K = 1 + \left(\frac{V_{(1)}}{V}\right)^{2/3} [K_{(1)} - 1]$$

onde $V_{(1)}$ e V são os volumes molares do solvente e do soluto, respectivamente. Se $V = V_{(1)}$ implica em $K = K_{(1)}$.

Para calcular K supõe-se que $\Delta_{\text{cav}}H_{(1)} = \Delta_{\text{vap}}H_{(1)}$ e esta é igual à entalpia necessária para as moléculas passarem para o estado de vapor.³⁵ Então temos que:

$$K_{(1)} = \frac{\Delta_{\text{cav}}H}{V_{(1)}^{2/3} \cdot F} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{V_{(1)}^{2/3} \cdot F}$$

Moura Ramos e colaboradores^{36-40, 62} aprimoraram o cálculo da entalpia da cavidade ($\Delta_{\text{cav}}H$), visto que a formação da cavidade e o processo de vaporização são muito diferentes em suas naturezas. No processo de formação da cavidade, as moléculas permanecem no estado líquido e na vaporização elas passam ao estado gasoso. Trocando os modos vibracionais no estado líquido, para graus de liberdade translacional e de rotação interna no gás. Esta alteração faz com que o $\Delta_{\text{cav}}H$ não possa ser igualado ao $\Delta_{\text{vap}}H$ como foi proposto por Halicioğlu e Sinanoğlu.³⁵

Foi mostrado³⁸ que $\Delta_{\text{vap}}H^* = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{1+w}$ representa a entalpia de vaporização que a substância teria se estivesse de acordo

com o Princípio dos Estados Correspondentes. $\Delta_{\text{vap}}H^*$ é a entalpia de vaporização corrigida através do fator acêntrico w , de Pitzer^{66,68}, que pode ser igualada a $\Delta_{\text{cav}}H$ quando se subtrai $T \Delta C_{\text{vo}}$.

- Cavidade de Referência (Co)

A cavidade de referência possui o mesmo tamanho, forma e espaço ocupado por uma molécula isolada do solvente. A sua formação também não implica na troca de ordem molecular, como ocorre na vaporização.³⁸ Foi proposto para o cálculo da entalpia da cavidade de referência o uso de $\Delta_{\text{vap}}H^*$ em vez de $\Delta_{\text{vap}}H$. Para isto foi utilizado valores de w igual a 0,291⁶⁸, 0,5119 e 0,293 para dce, dma e py, respectivamente, sendo os dois últimos calculados neste trabalho, utilizando-se dos dados e expressões da referência.^{66,68} Para transformar a cavidade de referência de microscópica para macroscópica, Moura Ramos e colaboradores³⁸ introduziram um fator K_{ho} , em que considerando esta cavidade como esférica, têm-se a relação

$$K_{\text{ho}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^* - T\Delta C_{\text{vo}}}{40,84 \gamma_o \cdot A_o \cdot V_o^{2/3}} \quad \text{Eq. 6}$$

onde ΔC_{vo} é a diferença entre a capacidade calorífica do gás e do líquido a volume constante ($C_{\text{vg}} - C_{\text{vl}}$) e

$$A_o = 1 - T \left(\frac{1}{\gamma_o} \cdot \frac{d\gamma_o}{dT} + \frac{2}{3} \alpha_o \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Na Tabela 5 e 6 encontram-se valores de K_{ho} para alguns solventes, bem como os dados necessários para obtê-los.

Tabela 5. Valores de C_{VO} , T e $\Delta_{vap}H^*$ para os solventes utilizados.

| Solvente | $C_{VO} (g)/J.mol^{-1}.K^{-1}$ | $C_{VO} (l)/J.mol^{-1}.K^{-1}$ | $-\Delta C_{VO}/kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ | $-T\Delta C_{VO}/kJ.mol^{-1}$ | $\Delta_{vap}H^*/kJ.mol^{-1}$ | $d/g.cm^{-3}$ |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|
| dma | 25 | 86,94 | $61,94 \cdot 10^{-3}$ | 18,46 | 35,11 | $0,9366^{69}$ |
| dce | 25 | 61,79 | $36,79 \cdot 10^{-3}$ | 10,96 | 26,51 | $1,2458^{69}$ |
| py | 25 | 63,73 | $38,73 \cdot 10^{-3}$ | 11,54 | 39,22 | $0,9782^{69}$ |

Tabela 6. Valores de K_{ho} , γ_O , A_O , V_O e α_O para os solventes utilizados.

| Solvente | $-\frac{T}{\gamma_O} \frac{d\gamma_O}{dT}$ | $\gamma_O/dina.$ | cm^{-1} | $-\frac{d\gamma_O}{dT}$ | $V_O/cm^3.mol^{-1}$ | $\alpha_O \cdot 10^{-3}/K^{-1}$ | A_O | K_{ho} | $\Delta_{co}H/kJ.mol^{-1}$ |
|----------|--|------------------|-----------|-------------------------|---------------------|---------------------------------|-------|----------|----------------------------|
| dma | 1,33 | 33,2 | 0,1481 | 93,02 | 0,9406 | 2,1431 | 0,897 | 53,5 | |
| dce | 1,32 | 31,3 | 0,139 | 79,43 | 1,12 | 2,0975 | 0,756 | 37,5 | |
| py | 0,90 | 36,3 | 0,110 | 80,55 | 1,022 | 1,6998 | 1,070 | 50,3 | |

Moura Ramos e Dionísio⁴⁰ fizeram um estudo sobre $\Delta_{\text{cav}}H$, abordando variações em seu tipo, como sendo cilíndricas e esféricas. Tendo optado por uma generalização desta última, dada a semelhança das duas situações a elevados volumes molares e a uma maior coerência da cavidade esférica, a pequenos volumes molares.

Para efetuar nossos cálculos, admitimos que a cavidade de referência ($\Delta_{\text{co}}H$) Eq. 8, Tabela 6, que é a cavidade do solvente isolado, é esférica e a cavidade do soluto ($\Delta_{\text{cav}}H$) dissolvido no solvente esférico, pode variar entre esférica ou cilíndrica.

$$\Delta_{\text{co}}H/\text{J.mol}^{-1} = 40,84 \cdot \gamma_{\text{O}}A_{\text{O}}V_{\text{O}}^{2/3} \cdot K_{\text{ho}} \quad \text{Eq. 8}$$

O fator de correção K_{ho} , independe do tamanho da cavidade³⁸.

Vamos agora abordar cada tipo de cavidade separadamente.

a) Cavidade esférica em solvente esférico

Neste caso, considera-se o soluto como sendo esférico e o solvente tendo cavidade de referência esférica. A Equação 9 representa este caso.

$$\Delta_{\text{cav}}H/\text{J.mol}^{-1} = 40,84 \cdot \gamma_{\text{O}} \cdot A_{\text{O}} (V^{2/3} - V_{\text{O}}^{2/3}) + \Delta_{\text{co}}H \quad \text{Eq. 9}$$

onde V é o volume molar do soluto e V_{O} o volume molar do solvente.

b) Cavidade cilíndrica em solvente esférico

Aqui o soluto possui forma cilíndrica, enquanto que o solvente é esférico. Para este caso foi utilizada a Equação 10.

$$\Delta_{\text{cav}}H/\text{J.mol}^{-1} = (0,140V + 11,3509)/V_{\text{O}}^{2/3} \cdot (\Delta_{\text{co}}H) \quad \text{Eq. 10}$$

Com as equações 9 e 10 calculamos $\Delta_{\text{cav}}H$ para alguns compostos, que são apresentados na Tabela 7, juntamente com outros valores utilizados. Admite-se que V é o volume molar do soluto, calculado pela densidade.

Tabela 7. Valores de d , V_m e $\Delta_{\text{cav}}H$

| Composto | $d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | $V_m/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{cav}}H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | Eq. | Solvente |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--|-----|----------|
| ZnCl ₂ | 2,910 ⁷⁰ | 46,83 | 22,7 | 9 | dce |
| dma | 0,9366 ⁶⁹ | 93,02 | 43,0 | 9 | dce |
| ZnCl ₂ ·2dma | 1,459 ⁷¹ | 214,15 | 83,8 | 10 | dce |
| tppo | 1,21 ⁷² | 229,99 | 88,6 | 9 | dce |
| ZnCl ₂ ·2tppo | 1,38 ⁷³ | 502,08 | 165,5 | 10 | dce |
| ZnBr ₂ ·2tppo | 1,61 ⁷⁴ | 485,63 | 160,8 | 10 | dce |
| ZnCl ₂ | 2,910 ⁷⁰ | 46,83 | 31,6 | 9 | dma |
| ZnCl ₂ ·2dma | 1,459 ⁷¹ | 214,15 | 107,7 | 10 | dma |
| ZnCl ₂ | 2,910 ⁷⁰ | 46,83 | 36,1 | 9 | py |
| ZnCl ₂ ·2py | 1,567 ⁷⁵ | 187,93 | 101,6 | 10 | py |

3.3. 1ª Alternativa

Na Introdução (1.2) apresentou-se esta alternativa particular, envolvendo o cloreto de zinco, a dma e a py (ambas líquidas). Utilizando-se o Ciclo 2, em que pela Lei de Hess têm-se $\Delta_{\text{int}}H = \Delta_{\text{diss}}H - \Delta_{\text{sub}}H - \Delta_{\text{reo}}H - \Delta_{\text{cav}}H + 2,5 RT$, pode-se então calcular $\Delta_{\text{int}}H$. O $\Delta_{\text{reo}}H$ corresponde à entalpia de reorganização da molécula do cloreto de zinco linear no estado gasoso à geometria angular (solubilizado), com o mesmo ângulo que apresen-

ta no aduto sólido (116° para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$ e 120,9° para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$). Todos os termos do segundo membro são conhecidos experimentalmente ou calculados (Tabela 8). Para cloreto de zinco em dma o $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = -77,76$ kJ/mol, (Tabela 4), $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}} (\text{ZnCl}_2) = 149$ kJ/mol⁸⁴; $\Delta_{\text{reo}}^{\text{H}} = 42$ kJ/mol calculado segundo o método de Sanderson (Tabelas 17 e 21) e obtido pela subtração da entalpia de atomização do cloreto de zinco linear ($\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}} \text{ZnCl}_2, \text{g}$) no estado gasoso pela entalpia de atomização do cloreto de zinco angular ($\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}} \text{ZnCl}_2^*, \text{g}$) no aduto $\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}} = 31,60$ kJ/mol (Tabela 7). Quando o solvente é a py $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = -88,4$ kJ/mol; $\Delta_{\text{reo}}^{\text{H}} = 45,72$ kJ/mol e $\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}} = 36,05$ kJ/mol. Obtém-se, então, para a dissolução do haleto na dma e py, os valores de $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ iguais a $-293,24$ kJ/mol e $-312,88$ kJ/mol, respectivamente. Considerando agora que em solução de dma ou py o ZnCl_2 estaria solvatado numa estrutura semelhante ao aduto, como mostram as Figuras 4,5 e 6, então, pode-se considerar que $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ seja igual a duas vezes a entalpia de interação do átomo doador da dma ou py com o átomo de zinco, ou seja:

$$\Delta_{\text{int}}^{\text{H}} = -2\bar{D}(\text{M-L})$$

sendo, portanto, o $\bar{D}(\text{Zn-O}) = 146,62$ kJ/mol quando o solvente é a dma e $\bar{D}(\text{Zn-N}) = 156,2$ kJ/mol quando se trata da py.

Tabela 8. Valores encontrados para dissolução do ZnCl_2 em dma e py

| Solvente | $\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}}/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $-\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{reo}}^{\text{H}}/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\bar{D}(\text{M-y})/\text{kJ.mol}^{-1}$ |
|----------|---|--|---|--|
| py | 36,1 | 312,88 | 45,7 | 156 |
| dma | 31,6 | 293,2 | 42,0 | 147 |

Para valores obtidos de $\bar{D}(M-Y)$ pode-se estimar um desvio de ± 15 kJ/mol. Estes resultados são muito próximos dos valores anteriormente obtidos pela hipótese A, 139,4⁵² e 150,9²⁹ kJ/mol para o $ZnCl_2 \cdot 2dma$ e $ZnCl_2 \cdot 2py$, respectivamente.

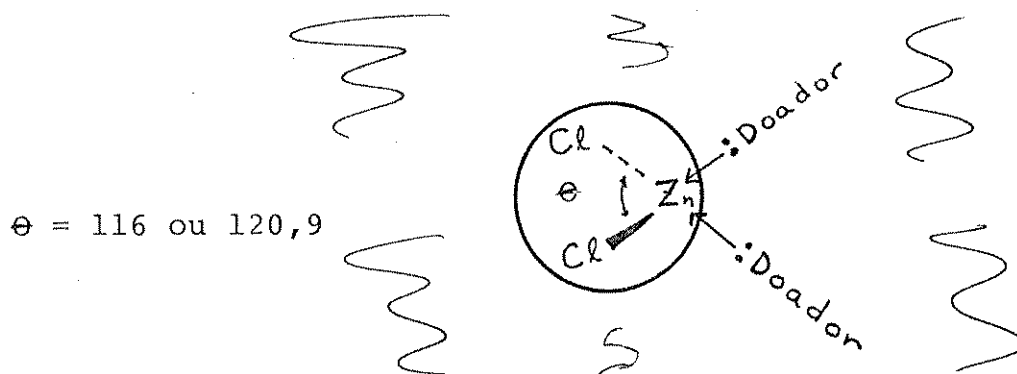


Figura 4. Interação do $ZnCl_2$ com dma ou py.

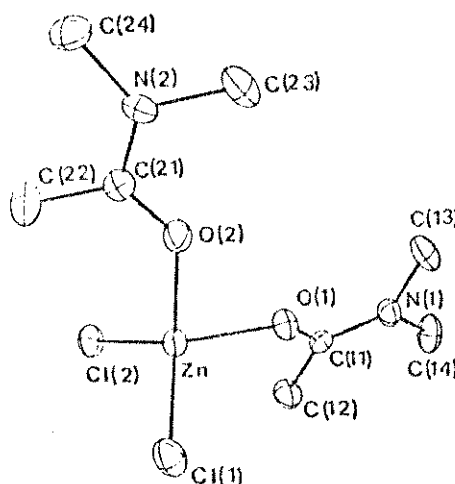


Figura 5. Estrutura molecular do $ZnCl_2 \cdot 2dma$.

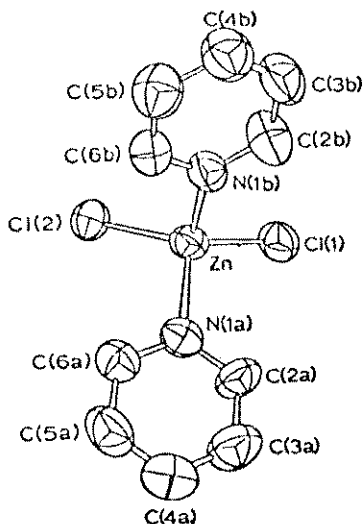


Figura 6. Estrutura molecular do $ZnCl_2 \cdot 2py$.

3.4. 2ª Alternativa

Nesta alternativa a entalpia de sublimação foi estimada a partir da Equação 2, referente ao Ciclo 3 (vide Introdução(1.2)). Os valores de $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}}$ se encontram na Tabela 4. Na Tabela 9 tem-se os valores de entalpia de cavidade calculadas pelas Equações 9 e 10. Admitiu-se a hipótese extra-termodinâmica de que num mesmo solvente pouco solvatante, a interação do aduto com este solvente é a mesma que a do ligante $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{int}}^{\text{H}}(\text{ligante})$. Esta hipótese justifica-se pelo fato da estrutura do aduto ser vista "externamente" pelo solvente como semelhante à do ligante, pois o centro ácido, o átomo de zinco, está bloqueado pelos dois ligantes e a interação destes últimos com o solvente é que estamos considerando como invariável. Os valores de $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ para a dma, tppo e py foram calculados a partir da mesma equação (Eq. 2), uma vez que o termo $\Delta_{\text{vap}}^{\text{H}}$ é conhecido.

Tabela 9. Valores de $\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}}$, $\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}$ e $\bar{D}(\text{M-X})$ para alguns compostos.

| Composto | $\Delta_{\text{cav}}^{\text{H}}/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $-\Delta_{\text{int}}^{\text{H}}/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\Delta_{\text{cd}}^{\text{gH}} = \Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\bar{D}(\text{M.Y})/\text{kJ.mol}^{-1}$ |
|-------------------------|---|--|--|--|
| dma | 43,0 | 86,1 | 45,61 ⁷⁶ | - |
| tppo | 88,6 | 241,6 | 168 ± 2 ⁷⁷ (sub) | - |
| py | 39,9 | 75,5 | 40,2 ± 0,04 ⁷⁸ | - |
| ZnCl ₂ 2dma | 83,8 | 86,1 | 27 | 152 |
| ZnCl ₂ 2tppo | 165,5 | 241,6 | 102 | 217 |
| ZnBr ₂ 2tppo | 160,8 | 241,6 | 99,0 | 203 |

Aos valores obtidos do $\bar{D}(M-Y)$ pode-se estimar um desvio de aproximadamente ± 15 kJ/mol. Pode-se considerá-los concordantes com os obtidos pela hipótese A 139,4 , 184,1 e 168,6 kJ/mol, respectivamente, para o $ZnCl_2 \cdot 2dma$, $ZnCl_2 \cdot 2tppo$, $ZnBr_2 \cdot 2tppo$.

4. TEORIA DE SANDERSON

A teoria de Sanderson, desenvolvida para se determinar energias de ligação em moléculas, baseia-se na equalização das eletronegatividades dos elementos. Sanderson, centraliza sua teoria nas idéias de Pauling, considerando as ligações como sendo uma mistura do modelo covalente e do modelo iônico. Com isto, torna-se possível o cálculo de cargas parciais $\delta(A)$ e $\delta(B)$ em cada átomo de uma molécula A-B, para daí ser calculada a contribuição iônica (t_i) e covalente (t_c) da ligação e depois a sua energia, $E(A-B)$. Este método foi desenvolvido por R.T. Sanderson a partir de 1951 e utilizado em vários trabalhos posteriores^{34,79-83}. Na terceira edição de seu livro³⁴, existem calculadas energias de ligação para mais de trezentos compostos orgânicos e inorgânicos, envolvendo cerca de quatrocentas espécies de ligações. Os resultados obtidos, confrontado com os experimentais, mostram-se plenamente concordantes numa margem de erro aceitável (± 15 KJ/mol), em mais de ~95% dos casos.

Esta teoria foi aplicada em alguns compostos metálicos, onde os comprimentos das ligações são conhecidos, através de difração de raio X em cristais ou de elétrons em gases. A seguir serão vistas algumas definições e discussões sobre utilização do método em questão.

a) Ilustração da Teoria de Sanderson

Para ilustrar esta teoria foi calculada a energia das ligações do cloreto de zinco. As equações empregadas nos cálculos

Para uma molécula $\overset{\delta+}{A} - \overset{\delta-}{B}$; $S(B) > S(A)$
 $\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{R_0}$

$$S_m = [S(A) \times S(B)]^{1/2} \quad \text{ou} \quad S_m = \underbrace{[S(A) \cdot S(B) \cdot S(C) \dots]^{1/n}}_{n \text{ átomos}} \quad (\text{Eq. A})$$

$$\delta(A) = \frac{S_m - S(A)}{\Delta S_i(A)} ; \quad \delta(B) = \frac{S_m - S(B)}{\Delta S_i(B)} \quad (\text{Eq. B})$$

$$t_i = \frac{\delta A - \delta B}{2} \quad (\text{Eq. C})$$

$$t_c = 1 - t_i$$

$$E_i/\text{kcalmol}^{-1} = 33200/R_0 \quad \text{ou} \quad E_i/\text{kJmol}^{-1} = 138\,909/R_0$$

$$E(\text{AB}) = f[t_i E_i + t_c E_c] \quad \text{ou}$$

$$E(\text{AB}) = f\{138\,909 t_i + (1-t_i)R_c [E(\text{AA}) E(\text{BB})]^{1/2}\}/R_0 \quad (\text{Eq. D})$$

$$f = 1,640 (BO)^{1/3} - 0,578 \quad (\text{Eq. E})$$

S = eletronegatividade*; ΔS_i = variação de S quando o átomo recebe uma carga unitária*; δ = carga parcial; t_i = coeficiente de mistura iônica; t_c = idem covalente; E_i = energia iônica; E_c = idem covalente; R_0 = distância AB; $r(A)$, $r(B)$ = raios covalentes*; $E(\text{AA})$, $E(\text{BB})$ = energia da ligação homopolar*; f = fator de multiplicidade; BO = ordem da ligação = metade do número de elétrons na ligação.

* Valores tabelados por Sanderson. As energias estão em kcal/mol.

Para elementos à direita da família do N (inclusive), sua energia de ligação é diminuída pelo efeito do par eletrônico não compartilhado ("LPBWE"). Usa-se então um dos valores adequados de $E(\text{AA})$ (E''' , E'' , E' , na ordem decrescente). O adequado é encontrado pelo exame da estrutura ou por analogia com outros compostos.

Figura 7. Equações da Teoria de Sanderson.

encontram-se na Figura 7 e na Tabela 10 os valores de energia utilizados por Sanderson. Utilizamos também estes dados para se ter um conjunto de resultados coerentes entre si. Inicialmente foi calculada a eletronegatividade média (S_m) do $ZnCl_2$ cuja geometria está representada na Figura 8.

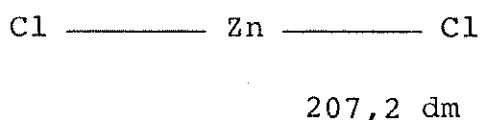


Figura 8. Distâncias interatômicas do $ZnCl_2$.⁸³

Pela equação A da Figura 7 temos:

$$S_m = [S(Cl)^2 \cdot S(Zn)]^{1/3} \Rightarrow S_m = [(3,475)^2 \cdot 2,223]^{1/3} = 2,9942$$

Em seguida, calculou-se a densidade de carga (δ) em cada átomo pela equação B:

$$\delta(Zn) = S_m - S(Zn) / \Delta Si(Zn) = (2,994 - 2,223) / 2,341 = 0,3294$$

$$\delta(Cl) = S_m - S(Cl) / \Delta Si(Cl) = (2,9942 - 3,475) / 2,927 = -0,1642$$

Com a equação C calculou-se a contribuição iônica (t_i):

$$t_i = [\delta(Zn) - \delta(Cl)] / 2 = (0,3294 + 0,1642) / 2 = 0,2468$$

De posse dos valores acima calculados e utilizando-se a equação D encontrou-se a energia da ligação entre zinco e cloro $E(ZnCl)$ que foi de 324 kJ/mol como se vê no cálculo a seguir:

$$E_{(\text{ZnCl})} = f\{138\,909\,t_i + (1-t_i) R_c [E(\text{ZnZn}) - E(\text{Cl Cl})]^{1/2}\} / R_o$$

onde R_c é distância da ligação heteronuclear tabelado por Sanderson e R_o é o comprimento real da ligação.

$$E_{(\text{ZnCl})} = 1[138909 \cdot 0,2468 + (1-0,2468) \cdot 228,6(149,8 \cdot 242,7)^{1/2}] / 207,2$$

$$E_{(\text{ZnCl})} = 324 \text{ kJ/mol}$$

A $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ (ZnCl_2) foi obtida através do somatório das energias de todas as ligações, levando-se em conta o seu número. Tem-se que, para o cloreto de zinco, de acordo com o método em questão, este valor é de 648 kJ/mol que é bem próximo do calculado com base nos dados experimentais, 639,15 kJ/mol, utilizando os dados da Ref. 84. Observando-se o valor calculado e o experimental pode-se estimar um desvio em E de ± 5 kJ/mol. Para o cálculo de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ o desvio pode ser estimado nesta mesma ordem ou um pouco mais (± 7 kJ/mol).

Tabela 10. Grandezas tabeladas por Sanderson³⁴ e utilizadas nos cálculos.

| Elemento | R_c /pm | S | ΔS_i | $\frac{\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{E'''}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{E''}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ | $\frac{E'}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$ |
|----------|-----------|-------|--------------|---|--|---|--|
| H | 32,0 | 2,592 | 2,528 | 218,0 | 436,0 | - | - |
| C | 77,2 | 2,746 | 2,602 | 717,7 | 357,3* | - | - |
| N | 73,4 | 3,194 | 2,806 | 472,8 | 397,1 | 297,9 | 162,3 |
| O | 70,2 | 3,654 | 3,001 | 249,4 | 435,1 | 287,9 | 140,6 |
| P | 110,7 | 2,515 | 2,490 | 316,3 | 251,0 | 238,1 | 224,7 |
| Cl | 99,4 | 3,475 | 2,927 | 121,3 | 300,4 | 271,5 | 242,7 |
| S | 104,9 | 2,957 | 2,700 | 277,0 | 275,7 | 252,7 | 229,7 |
| Zn | 129,2 | 2,223 | 2,341 | 130,5 | 149,8 | - | - |
| Br | 114,2 | 3,219 | 2,817 | 111,7 | 243,9 | 218,4 | 192,9 |

* 346,4 para alcanos.

b) O efeito enfraquecedor do par não ligante (LPBWE)

O efeito enfraquecedor do par não ligante ("Lone pair bond weakening effect", LPBWE) é observado principalmente nos elementos do grupo do nitrogênio, oxigênio e nos halogênios, por estes possuírem pares eletrônicos isolados na camada de valência.³⁴ Em geral, a força da ligação é relacionada com o tamanho do átomo. Aparente exceção para esta regra é observada nas fracas ligações O-O, N-N e F-F. Nestes elementos, o par isolado sobre o pequeno átomo adjacente causa forte repulsão.⁸⁵ A relativa instabilidade destas ligações, resultante da repulsão do par isolado, conferem para estas, a energia de 142 a 154 kJ/mol enquanto que, para N≡N e C≡C cerca de 941 e 837 kJ/mol, respectivamente.^{85,86} Pode ser notado que ligações entre átomos grandes contendo pares eletrônicos isolados como Cl, S, Br são mais fracas, comparadas a átomos sem repulsão de pares isolados como Si, Ge e Sn.⁸⁵ Segundo Sanderson³⁴, a formação da ligação múltipla enfraquece o LPBWE. A energia de atomização dos compostos é a soma da contribuição da energia de cada ligação, levando-se em conta o efeito enfraquecedor do par não ligante. Sanderson³⁴ diz que o efeito LPBWE pode diminuir a energia da ligação, dependendo de cada caso. Assim, tem-se tabelado E''' , E'' , E' , que são os valores das energias de ligação que diminuem conforme o LPBWE; essa energia aumenta para E''' quando não há praticamente pares eletrônicos isolados influenciando a ligação. Estas energias se encontram na Tabela 10, sendo que para os cálculos aqui realizados foi observada a situação de cada ligação no tocante a ser múltipla ou não, significando uma relação com o número de pares de elétrons isolados. Também nesta tabela se encontram valores de eletronegatividade (S), raio covalente (R_c), energia de atomização de cada elemento e variação na eletro

negatividade correspondente à aquisição ou perda de uma carga unitária (ΔSi). A escolha da energia adequada (E' , E'' ou E''') foi feita de acordo com a influência do LPBWE, como foi comentado anteriormente.

c) "Regras de Gutmann" referente ao comprimento da ligação na formação do aduto

A determinação do comprimento da ligação nos adutos é feita levando-se em conta a abordagem doador-aceitador de Guttmann⁸⁷ em que, com base em estudos experimentais e teóricos, ele e sua escola estabeleceram algumas regras estruturais referentes às interações moleculares e parâmetros empíricos. Vamos, resumidamente, apresentá-las.

A primeira regra, sobre a variação do comprimento da ligação, relata a interação doador-aceitador como um efeito intramolecular induzido, proveniente do rearranjo das densidades de cargas que ocorre quando um doador genérico (B) interage com um aceitador genérico (A). Uma segunda regra diz que o alongamento da ligação ocorre quando a carga é deslocada de um átomo menos eletronegativo para um de maior eletronegatividade, enquanto que é encurtada quando o efeito é inverso. Por exemplo, na formação do aduto $Cl_3PO - SbCl_5$ (Figura 9), o deslocamento de elétrons do oxigênio para o antimônio provoca um encurtamento na ligação doador-aceitador. A densidade eletrônica quando transferidos para o Cl da ligação Sb-Cl, provocam um alongamento na mesma. O aumento da polaridade $\delta^+P = O\delta^-$ faz com que o P retire elétrons do cloro, encurtando assim a ligação Cl-P, visto que o cloro é mais eletronegativo. Na Figura 9, as setas cheias indicam alongamento das ligações e as tracejadas indicam que as ligações foram encurtadas.

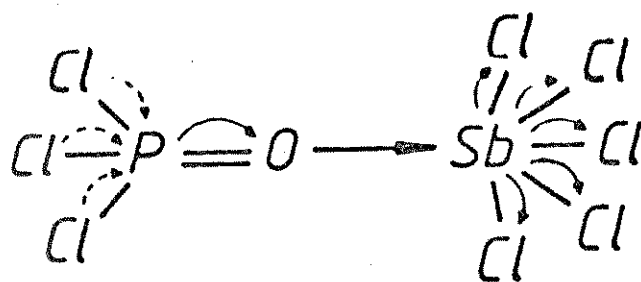


Figura 9. Arranjo das ligações no $\text{Cl}_3\text{PO-SbCl}_5$.

O átomo de Sb adquire um aumento de carga líquida positiva, provocada pelo deslocamento de densidade eletrônica no sentido do átomo ligante adjacente. Por outro lado, a perda de carga negativa sofrida pelo oxigênio é compensada pelo deslocamento de elétrons dos átomos vizinhos, provocando um aumento na sua carga negativa. Gutmann^{88,89} chama de efeito "pileup" (empilhamento) e efeito "spillover" (espalhamento) os dois efeitos citados acima, referentes ao doador e aceitador, respectivamente.

O aumento no número de coordenação que ocorre, por ocasião da formação do aduto e, conseqüentemente, variação do arranjo geométrico, também é responsável pela mudança no comprimento da ligação. Isto caracteriza a terceira regra de Gutmann.

Como exemplo temos na Tabela 11⁸⁷ a formação do aduto $\text{X=O} \rightarrow \text{SbCl}_5$ onde podemos notar que a proporção que a distância $\text{O} \rightarrow \text{Sb}$ diminui, a ligação Sb-Cl se alonga e os adutos passam a ter número de coordenação seis, com um arranjo geométrico de um octaedro distorcido.

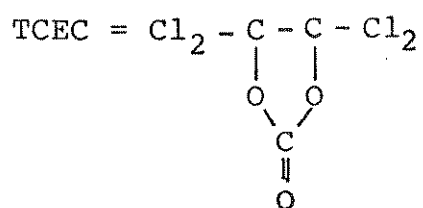
Nos adutos estudados também foi verificada a regra de Gutmann. Podemos observar que na formação do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ (Figura 19)

é feita uma ligação doador-aceitador entre o zinco e o oxigênio, caracterizada pelo deslocamento de elétrons do segundo para o primeiro átomo. Estes elétrons são atraídos pelo cloro da ligação Zn-Cl provocando um alongamento nesta ligação visto que a transferência de elétrons se dá do menos para o mais eletronegativo. O átomo de zinco adquire um aumento de carga líquida positiva, provocado pelo deslocamento de elétron no sentido do átomo adjacente. Por outro lado, com o aumento da carga positiva no átomo de fósforo da ligação $\delta^+P = O^{\delta-}$ ocorre um deslocamento de elétron do grupo fenil para o fósforo encurtando assim a ligação C-P e alongando a ligação P=O. Os comprimentos destas ligações se encontram nas Tabelas 18, 19 e Figuras 8 e 19.

Tabela 11. Adutos do tipo $\text{X} = \text{O}-\text{SbCl}_5$ (Ref. 87).

| Base (X = O) | $\Delta H/\text{kJmol}^{-1}$ | Distância Sb-O/pm | Distância Sb-Cl/pm | Ângulo Cl-Sb-O(°) |
|--|------------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| TCEC | 3,3 | 240 | 231 | 82,6 |
| PhCOCl | 9,6 | 219 | 231 | 83,8 |
| POCl ₃ | 49,0 | 217 | 233 | 85,8 |
| Ph ₂ SO | - | 216 | 235 | 86,6 |
| (CH ₃) ₂ SO ₂ | 58,6 | 212 | 235 | 86,4 |
| (CH ₃) ₂ N-CH=O | 111,3 | 205 | 235 | 87,0 |
| [(CH ₃) ₂ N] ₃ P=O | 159 | 205 | 236 | 88,3 |

Ph = fenila



4.1. Teoria de Sanderson Aplicada aos Adutos

Com as expressões da Figura 7, é possível calcular $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ (aduto), bem como a entalpia média de dissociação $\bar{D}(\text{AB})$, uma vez que $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = \bar{\Sigma}E(\text{AB})_n$ onde AB representa todas as n ligações químicas existentes na molécula. Os cálculos dos adutos estudados, feitos a seguir, ilustrarão a aplicação destas fórmulas.

O método foi testado através do cálculo da energia de ligação do bis (pentano-2,4-dionato) de zinco, cuja termoquímica é conhecida e posteriormente os mesmos parâmetros aplicados nos adutos de zinco de nosso interesse, cuja estrutura é conhecida. Com isto, foi possível obter-se valores de entalpia de atomização, entalpia média de dissociação da ligação ZnO, ZnS e ZnN em complexos estudados, bem como $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$.

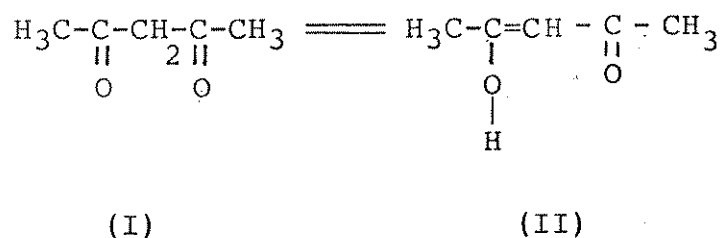
Inicialmente, calculou-se os termos energéticos para os ligantes, que foram então transferidos para os complexos. Nos complexos, as alterações significativas das ligações estão na vizinhança do átomo central, como descrito pelas regras de Gutmann. As ligações mais afastadas foram consideradas inalteradas e usou-se valores de E normalizado, tabelados por Sanderson e coerentes entre si. Nos primeiros casos, os cálculos são vistos com mais detalhes e nos outros só apresentamos os resultados finais, para não se tornar por demais enfadonho. Compostos calculados:

- 4.2. Pentano-2,4-diona (Hpd)
- 4.3. Radical (pd \cdot)
- 4.4. Zn-(pd) $_2$
- 4.5. N,N-Dimetilacetamida (dma)
- 4.6. ZnCl $_2$.2dma
- 4.7. Trifenilfosfinóxido (tppo)
- 4.8. ZnCl $_2$.2tppo e ZnBr $_2$.2tppo

- 4.9. Piridina (py)
 4.10. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$
 4.11. Tiouréia (tu)
 4.12. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$
 4.13. Piridina-N-óxido (pyo)
 4.14. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyo}$

4.2. Pentano-2,4-diona (Hpd)

A pentano-2,4-diona (Hpd), $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, apresenta um equilíbrio ceto-enólico,



bastante deslocado para a forma enólica (II). Determinações estruturais, através de difração de elétrons na fase gasosa⁹⁰ referem-se, portanto, à forma enólica, cuja estrutura está melhor representada na Figura 10.

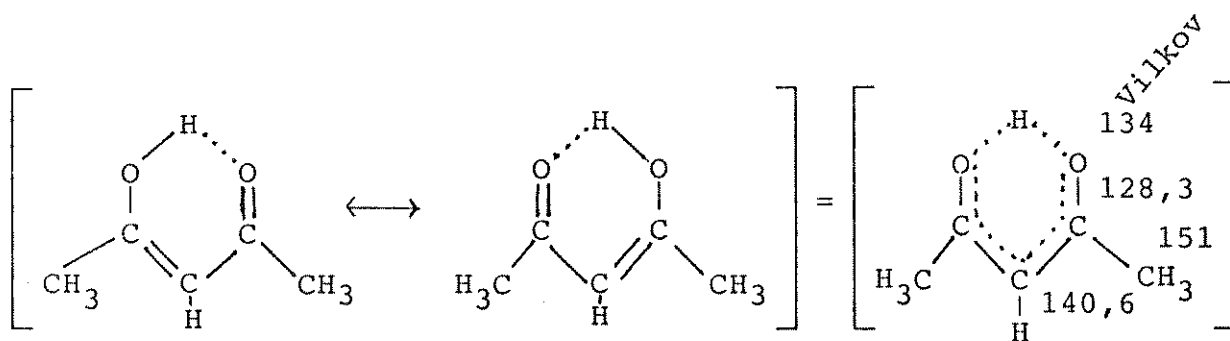


Figura 10. Arranjo das ligações do Hpd. (distâncias em pm)

As distâncias indicadas são de Vilkov⁹⁰, exceto a distância OH que foi estimada a partir de distâncias e ângulos de outros compostos que se encontram na mesma referência. O cálculo utilizando-se as expressões de Sanderson (Figura 7) para o Hpd são apresentados a seguir.

- Cálculo da eletronegatividade média (S_m) para o Hpd

De acordo com a equação A temos:

$$S_m = [S(H)^8 \cdot S(C)^5 \cdot S(O)^2]^{1/15} = 2,766$$

- Cálculo da carga parcial (δ) em cada elemento

Pela equação B temos:

$$\delta(C) = (S_m - S(C)) / \Delta S_i(C) = (2,766 - 2,746) / 2,602 = 0,007686$$

$$\delta(H) = (2,766 - 2,592) / 2,528 = 0,06882$$

$$\delta(O) = (2,766 - 3,654) / 3,001 = -0,2959$$

- Cálculo da contribuição iônica (t_i) e contribuição covalente (t_c)

Pela equação C temos:

$$t_{i(C=O)} = (\delta_C - \delta_O) / 2 = 0,0077 - (-0,2959) / 2 = 0,1518$$

$$t_{i(O-H)} = 0,1823$$

$$t_{c(C=O)} = 1 - t_i = 1 - 0,1518 = 0,8482$$

$$t_{c(O-H)} = 0,8177$$

- Cálculo do fator (f)

De acordo com a equação E temos:

$$f = 1,640 (BO)^{1/3} - 0,578$$

$$f_{(C=O)} = 1,640 (1,5)^{1/3} - 0,578 = 1,299$$

$$f_{(O-H)} = 0,912; \quad f_{(C-C)} = 1,299$$

- Cálculo das energias de ligação (E)

Pela equação D:

$$E_{(C=O')} = f \{ 138909 t_i + t_c \cdot R_c [E(CC) \cdot E(OO)]^{1/2} \} / R_o$$

$$E_{(C=O')} = 1,299 \{ 138909 \cdot 0,1518 + 0,8482 \cdot 147,4 [357,3 \cdot 140,6]^{1/2} \} / 128,3$$

$$E_{(C=O')} = 495 \quad \text{kJ/mol}$$

Na Tabela 12 encontram-se valores de energia de ligação calculados para a molécula de Hpd.

Tabela 12. Valores de d, BO, f, ti e E para as ligações no Hpd.

| Ligação ou Grupo | d/pm ⁹⁰ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|------------------|--------------------|------|-------|--------|------------------------|------|
| O' - H | 134 | 0,75 | 0,912 | 0,1829 | 313 | - |
| C = O' | 128,3 | 1,5 | 1,299 | 0,1518 | 495 | - |
| C = C | 140,6 | 1,5 | 1,299 | - | 502 | - |
| C - C | - | 1 | 1 | - | 351 | T.S. |
| HC | - | 1 | - | - | 413 | T.S. |
| CH ₃ | - | - | - | - | 1240 | T.S. |

$$S_m = 2,7662; \delta(C) = 0,0077; \delta(H) = 0,0688; \delta(O) = -0,2959$$

Nesta tabela e nas que se seguem neste capítulo, T.S. = tabelado por Sanderson na Ref. 34.

- Cálculo da entalpia de atomização do Hpd

O $\Delta_{\text{atom}}H$ é obtido pela soma dos valores de energia de todas as ligações, levando-se em conta o número delas. Então, para Hpd tem-se:

$$\Delta_{\text{atom}}H = 2E(C=O') + 2E(O'-H) + 2E(C-C) + 2E(C=C) + E(HC) + 2E(CH_3)$$

$$\Delta_{\text{atom}}H = 2(495) + 2(313) + 2(502) + 2(351) + 413 + 2(1240)$$

$$\Delta_{\text{atom}}H = 6215 \text{ kJ/mol}$$

que é o valor obtido através da teoria de Sanderson.

Para se encontrar o valor de $\Delta_{\text{atom}}H$ a partir de dados experimentais, fez-se uso do ciclo termoquímico sete, onde pela

lei de Hess temos:

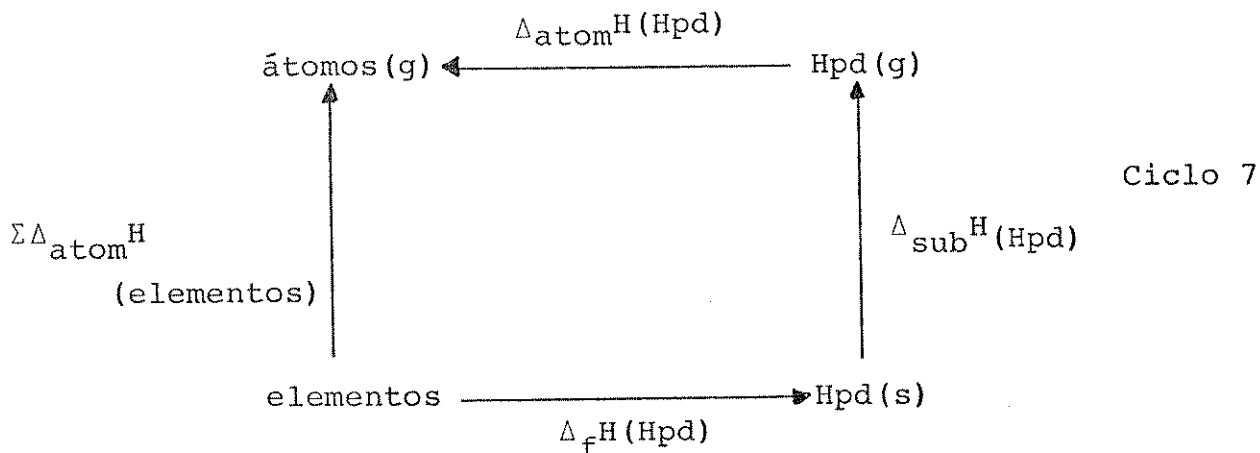
$$\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{Hpd}) = -\Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{Hpd}) + \Sigma \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{elementos}) - \Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{Hpd})$$

Eq.11

em que

$$\Delta_{\text{f}}^{\text{H}} = -(384,4 \pm 1,3 \text{ KJ/mol})^{91}; \quad \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}} = 5821 \text{ KJ/mol}$$

encontrou-se $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{Hpd}) = 6215,7 \pm 1,3$ onde pode-se observar que a diferença entre o experimental e o calculado por Sanderson é de 0,9 kJ/mol chegando a ser menor que o desvio indicado do valor experimental.



4.3. Radical (pd[•]) (C₅H₇O₂)

O radical gerado da quebra homolítica da ligação OH, pd[•], será posteriormente considerado na termoquímica do complexo Zn(pd)₂.

O cálculo de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ para este radical exige primeiramente que se descreva a sua estrutura. Considerando que se possa atribuir

buir as três estruturas canônicas abaixo (Figura 11) e se todos

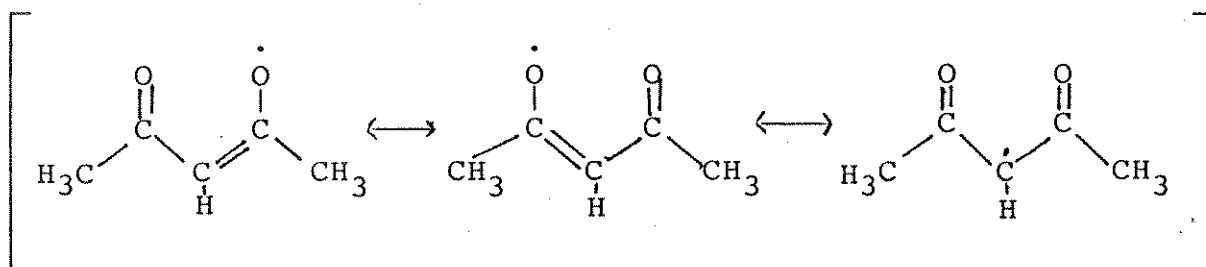


Figura 11. Arranjo das ligações no radical pd^\bullet .

contribuírem igualmente, pode-se então, considerar que a ordem de ligação será obtida pela média aritmética das espécie, então:

$$\text{BO}(\text{CO}) = (2 + 1 + 2) / 3 = 1,677$$

$$\text{BO}(\text{CC}) = (2 + 1 + 1) / 3 = 1,333$$

Com estes valores, calculou-se as energias de ligação contidas na Tabela 13. As distâncias $\text{C} \equiv \text{O}'$ e $\text{C} \equiv \text{C}$ foram calculadas levando-se em conta o comprimento e o tipo das ligações que representam cada uma como sendo:

$$d(\text{C} \equiv \text{O}') = (2d_{(\text{CO}, \text{cetona})} + d_{(\text{CO}, \text{éter})}) / 3 = (2 \cdot 121 + 140) / 3 = 127 \text{ pm}$$

$$d(\text{C} \equiv \text{C}) = (d_{(\text{C}=\text{C})} + 2d_{(\text{C}-\text{C})}) / 3 = (134 + 2 \cdot 154) / 3 = 147 \text{ pm}$$

Tabela 13. Valores calculados para pd^{\bullet} .

| Ligação ou Grupo | d/pm ⁹⁰ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|------------------|--------------------|-------|-------|-------|------------------------|------|
| C = O' | 127 | 1,667 | 1,366 | 0,152 | 658 | - |
| C = C± | 147 | 1,333 | 1,227 | - | 454 | - |
| C - C | - | - | - | - | 351 | T.S. |
| CH ₃ | - | - | - | - | 1240 | T.S. |
| CH | - | - | - | - | 413 | T.S. |

$$S_m = 2,778; \delta(O) = 0,292; \delta(H) = 0,073; \delta(C) = 0,0123$$

O valor de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ encontrado para o radical (pd^{\bullet}) foi de 5819 kJ/mol e será utilizado posteriormente.

4.4. Zn(pd)₂

O complexo de Zn (pd)₂ pode ser representado por duas estruturas equivalentes (Figura 12).

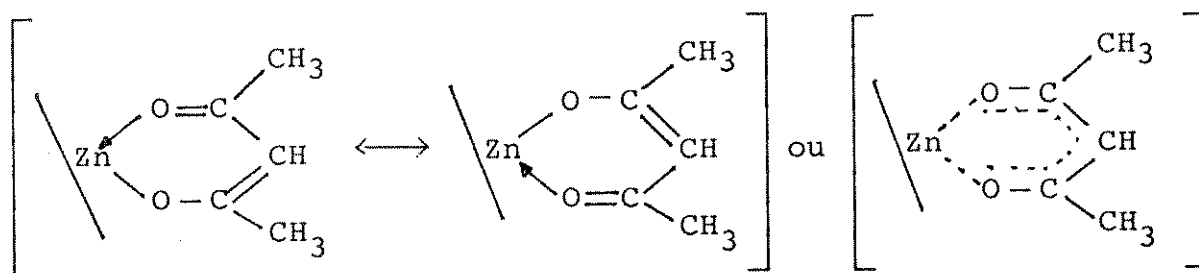


Figura 12. Arranjo das ligações no Zn (pd)₂.

Este complexo foi escolhido para servir como ponto de referência pelo fato da sua termoquímica ser bem conhecida, uma vez que o mesmo sublima e pela geometria em torno do zinco ser semelhante ao aduto $ZnCl_2 \cdot 2dma$.

Os dados contidos na Tabela 15 foram obtidos considerando distâncias da literatura.⁹² A ordem de ligação (BO) do Zn-O foi obtida do gráfico da Figura 13 referente aos dados da Tabela 14. Haaland⁹³, num artigo muito interessante, discute a ligação dativa, ou seja, a ligação formada entre um doador e um aceitador de pares eletrônicos. Neste artigo, baseado em dados recentes sobre estrutura e energética, envolvendo diversos átomos centrais (B, Al, Zn, etc.), o autor mostra vários casos onde se pode atribuir com segurança uma ordem de ligação igual a 1 (ligação covalente típica) ou igual a 0,5 (ligação dativa típica). No caso do zinco e oxigênio, considerou-se, dentre outros, os três primeiros compostos da Tabela 14. No composto $(Aril-O)_2-Zn(O \square)_2$, o átomo de zinco se encontra ligado covalentemente a dois átomos de oxigênio e através de ligações dativas com os outros dois oxigênios do tetrahidrofurano.⁹⁴ A diferença entre estas duas distâncias é 19 pm. No ZnO, o átomo de zinco se encontra circundado por quatro átomos de oxigênio, com uma distância média de 198 pm⁹⁵ e ligações com contribuições covalentes e dativa. O $(MeZnOMe)_4$ possui uma estrutura em que as ligações dativas Zn-O delineiam a forma de um cubo.⁹⁶ O gráfico da Figura 13 foi obtido levando-se em conta as distâncias e BO da ligação ZnO dos compostos acima citados. Visto que nos adutos aqui estudados a distância Zn-O é conhecida, tornou-se possível a determinação da BO, utilizando-se o citado gráfico.

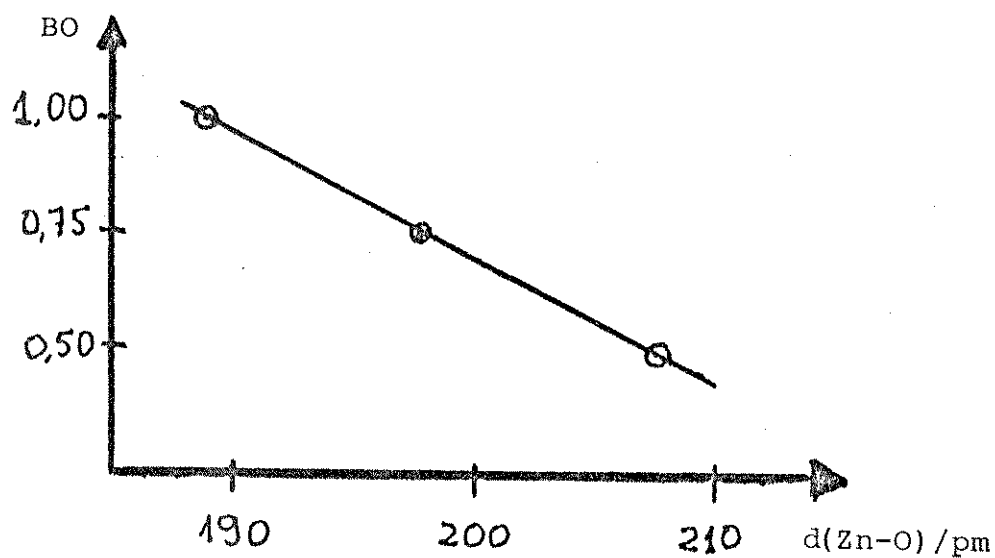


Figura 13. Gráfico dos dados da Tabela 14 (distância Zn-O).

Tabela 14. Distâncias internucleares e BO (Zn-O).

| Composto | Ligação | d/pm | BO | Ref. |
|---|---------|-------|------|-----------|
| (Aril-O) ₂ -Zn(←O□) ₂ | Zn - O | 189 | 1,0 | 93 |
| | Zn ← O | 208 | 0,5 | 93 |
| (MeZnOMe) ₄ | Zn ← O | 208 | 0,5 | 93 |
| ZnO (wurzita) | Zn ≡ O | 198 | 0,75 | 93 |
| Zn(pd) ₂ | Zn ≡ O | 196,2 | 0,81 | calculado |
| ZnCl ₂ .2dma | Zn ← O | 197 | 0,79 | calculado |
| ZnCl ₂ .2tppo | Zn ← O | 197 | 0,79 | calculado |
| ZnBr ₂ .2tppo | Zn ← O | 196,8 | 0,79 | calculado |
| ZnCl ₂ .2pyo | Zn ← O | 199 | 0,74 | calculado |

Encontrou-se para o $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ do Zn (pd)_2 o valor de 12162 kJ/mol e foi calculado através da soma de energia de ligação contidas na Tabela 15, levando-se em conta o número delas. Silva⁹⁷, através de dados experimentais, apresentou o valor de 12186,3 kJ/mol e Airoidi⁹⁸, 12120,0 kJ/mol para a entalpia de atomização do composto em questão.

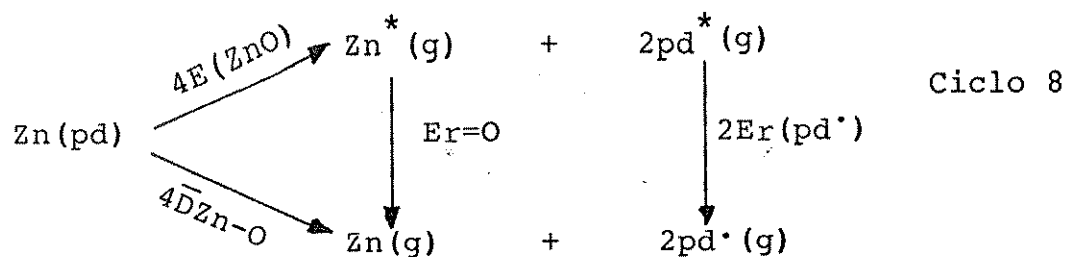
Tabela 15. Valores calculados para Zn (pd)_2 .

| Ligação ou grupo | d/pm ⁹² | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|------------------|--------------------|------|--------|--------|------------------------|------|
| Zn - O' | 196,2 | 0,81 | 0,9508 | 0,2637 | 280 | |
| C = O' | 127,4 | 1,5 | 1,299 | 0,1517 | 504 | |
| C - C= | 140,5 | 1,5 | 1,299 | - | 459 | |
| C - C | - | - | - | - | 351 | T.S. |
| CH ₃ | - | - | - | - | 1240 | T.S. |
| CH | - | - | - | - | 413 | T.S. |

$$S_m = 2,7577; \delta(\text{Zn}) = 0,2284; \delta(\text{O}) = -0,299; \delta(\text{C}) = 0,0044$$

- Cálculo do $\bar{D}(\text{Zn-O})$ para o Zn (pd)_2

Para obter-se o valor de $\bar{D}(\text{Zn-O})$ usa-se o ciclo termoquímico abaixo:



Pela lei de Hess temos:

$$4\bar{D}(\text{Zn-O}) = 4E(\text{ZnO}) + E_r(\text{Zn}) + 2E_r(\text{pd}^*) \quad \text{Equação 12}$$

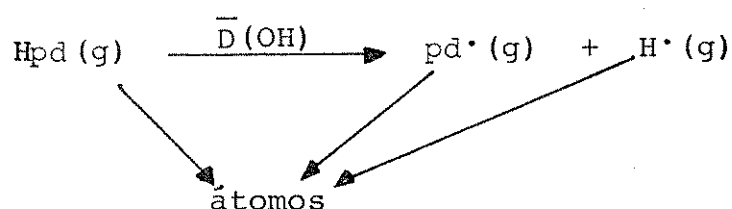
sendo que $2E(\text{pd}^*) = 2 \Delta_{\text{atom}}\text{H}(\text{pd}^*)^* - 2 \Delta_{\text{atom}}\text{H}(\text{pd}^*)$

Com o valor de $\Delta_{\text{atom}}\text{H}$ do radical pd^* calculado anteriormente e substituindo todos os outros, foi encontrado para o $\bar{D}(\text{Zn-O})$ neste composto, o valor de $(131 \pm 15) \text{ kJ/mol}$. O desvio de $\pm 15 \text{ kJ/mol}$ foi estimado com base nas diferenças encontradas por Sanderson³⁴, cerca de $\pm 3 \text{ kJ/mol}$ por ligação e a propagação dos mesmos.

Silva⁹⁷ e Airoidi⁹⁸ encontraram os valores de $(139 \pm 10) \text{ kJ/mol}$ e $(122 \pm 10) \text{ kJ/mol}$, respectivamente para esta grandeza termodinâmica.

- Cálculo de $\bar{D}(\text{OH}, \text{Hpd})$

Pelo ciclo termoquímico abaixo e levando-se em conta a lei de Hess, temos que:



Ciclo 9

$$\bar{D}(\text{OH}) = -\Delta_{\text{atom}}\text{H}(\text{H}^*) - \Delta_{\text{atom}}\text{H}(\text{pd}^*) + \Delta_{\text{atom}}\text{H}(\text{Hpd}) \quad \text{Equação 13}$$

Fazendo-se as devidas substituições, encontrou-se o valor de $(396 \pm 15) \text{ kJ/mol}$ para o $\bar{D}(\text{OH})$ no Hpd . Este foi anteriormente estimado por Pilcher e colaboradores^{48,91} como tendo o valor de

$(400 \pm 20) \text{ kJ/mol}$.

O confronto de dados experimentais⁹⁷⁻⁹⁹ de $\Delta_{\text{atom}} \bar{D}$, $\bar{D}(\text{Zn-O})$ e $\bar{D}(\text{OH})$ e os valores obtidos por Sanderson para o Hpd , radical pd^\cdot e $\text{Zn}(\text{pd})_2$, serviram para reforçar a validade da teoria aqui utilizada.

4.5. N,N Dimetilacetamida (dma)

A dma de fórmula geral $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ pode ser representada por duas formas canônicas principais (Figura 14).

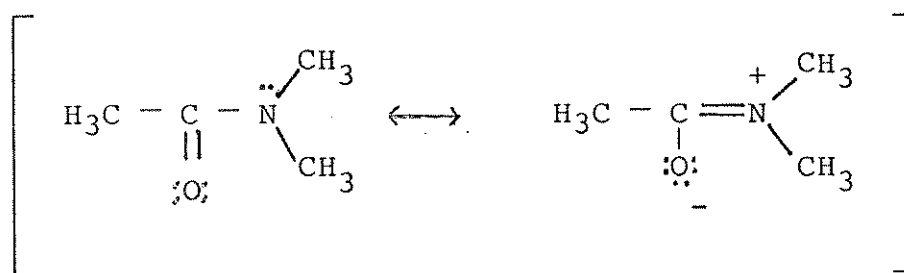


Figura 14. Arranjo das ligações da dma.

Para esta substância, os valores das distâncias interatômicas foram atribuídas com base nos valores da N-metilacetamida e outras amidas⁹⁰, Sanderson³⁴ considera que para a ligação OC-N, tem-se um valor de E médio entre C-N' e C-N'' uma vez que as ligações múltiplas diminuem o LPBWE. Esta ligação não é considerada totalmente dupla devido à ressonância da molécula. Utilizando-se os valores de energia encontrados, obtém-se o $\Delta_{\text{atom}} \text{H}(\text{dma}) (5781 \pm 15) \text{ kJ/mol}$ que é bem próximo do valor experimental $(5783,4 \pm 2,0) \text{ kJ/mol}$ ⁷⁸. Na Tabela 16 têm-se os resultados dos cálculos efetuados.

Tabela 16. Valores encontrados para a dma.

| Ligação ou grupo | d/pm ⁹⁰ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|------------------|--------------------|-----|------|---------|------------------------|------|
| C = O" | 123 | 1,5 | 1,30 | 0,15085 | 646 | |
| OC = O'," | 139 | 1,5 | 1,30 | 0,0796 | 465 | T.S. |
| C - C | - | 1 | 1 | - | 346 | T.S. |
| C - N' | 147 | 1 | 1 | - | 302 | |
| CH ₃ | - | - | - | - | 1240 | T.S. |

$S_m = 2,7306$; $\delta(C) = -0,0059$; $\delta(H) = 0,0548$; $\delta(N) = -0,1651$;

$\delta(O) = -0,3076$

4.6. ZnCl₂.2dma

Para este aduto, as ligações estão representadas na Figura 15.

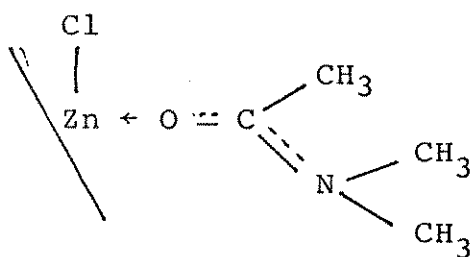


Figura 15. Arranjo das ligações no ZnCl₂.2dma.

No estudo termoquímico deste aduto, a $\Delta_{\text{sub}}H$ não pode ser obtido pois o mesmo não sublima, decompondo-se como muitos outros compostos análogos, determinando-se apenas os valores de $\Delta_f H$. A

BO da ligação ZnO foi calculada pelo gráfico da Figura 13. E' encontrada uma semelhança com a BO da ligação análoga no $Zn.(pd)_2$, com valores de $BO < 1$, visto que elas guardam entre si uma grande semelhança. Os valores das energias calculadas com as fórmulas da Figura 7 se encontram na Tabela 17, onde pode se observar que no aduto as distâncias concordam com a regra de Gutmann⁸⁷, quando comparadas às do ligante na Tabela 16. A energia da ligação OC-N, foi obtida considerando-se a média entre C-N' e C-N'', como recomendada por Sanderson³⁴ para as amidas e o fator de multiplicidade igualou-se ao do ligante livre. Na ligação C=O foi considerado para o oxigênio o aumento do efeito enfraquecedor do par não ligante (LPBWE), tomando, portanto, o valor de energia referente a O' e não a O'', como era no ligante livre. Isto ocorre devido ao efeito de empilhamento de elétrons relatado por Gutmann^{88,89} (efeito "pileup").

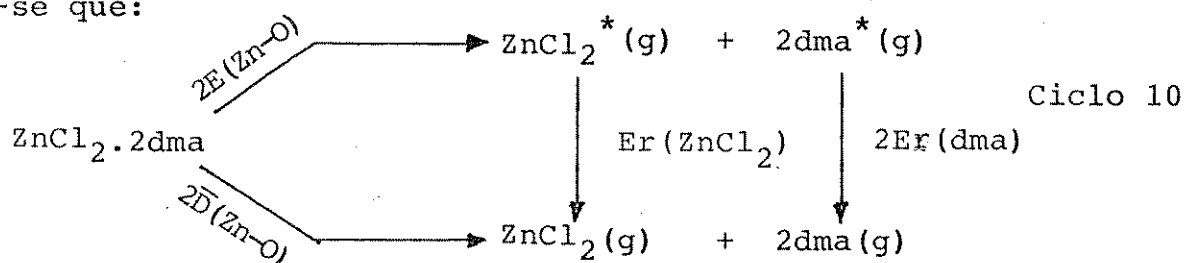
Tabela 17. Valores encontrados para $ZnCl_2 \cdot 2dma$.

| Ligação ou Grupo | d/pm ⁷¹ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|------------------|--------------------|-------|-------|--------|------------------------|---------------------------------|
| C = O' | 125 | 1,5 | 1,30 | 0,1515 | 510 | { mesmo BO da dma T.S. |
| OC = N', " | 132 | 1,5 | 1,30 | 0,0800 | 490 | |
| C - C | 152 | 1 | 1 | - | 346 | T.S. |
| C - N' | 147 | 1 | 1 | - | 303 | - |
| CH ₃ | - | - | - | - | 1240 | T.S. |
| ZnCl | 221 | 1 | 1 | 0,2366 | 299 | - |
| ZnO | 197 | 0,79* | 0,935 | 0,2633 | 275 | - |

$S_m = 2,754$; $\delta(Zn) = 0,2268$; $\delta(Cl) = -0,2463$; $\delta(O) = -0,2999$; $\delta(C) = 0,0031$; $\delta(N) = -0,1568$; $\delta(H) = 0,0641$.

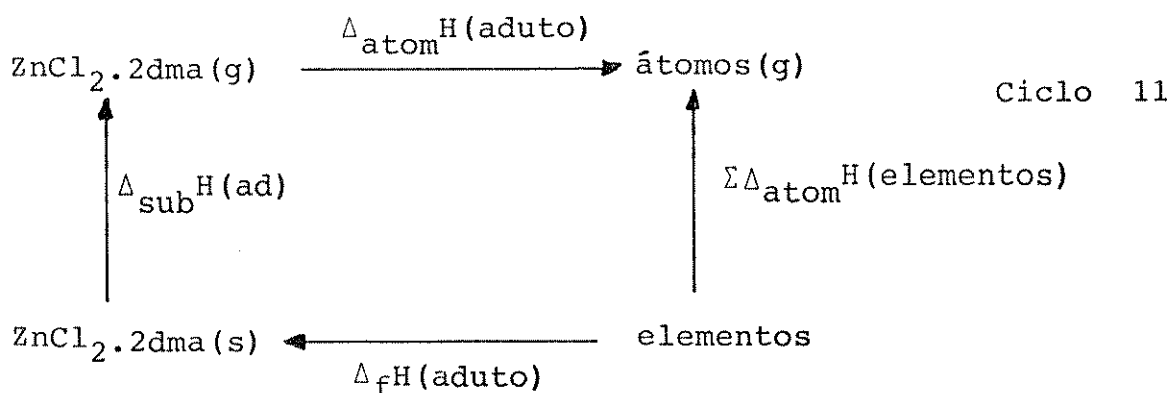
* Calculado pela função (BO, d) para ZnO.

Para o cálculo do $\bar{D}(\text{Zn-O})$ utilizou-se o Ciclo 10, onde tem-se que:



$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{ZnO}) &= 2E(\text{ZnO}) + \text{Er}(\text{ZnCl}_2) + 2\text{Er}(\text{dma}) \\ &= 2E(\text{ZnO}) + \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2^*, \text{g}) - \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2, \text{g}) + \\ &\quad + 2 \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{dma}^*, \text{g}) - 2\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{dma}, \text{g}) \quad \text{Eq. 14} \end{aligned}$$

Na Tabela 17 encontra-se o valor de $E(\text{ZnO})$, bem como valores necessários para se calcular a entalpia de atomização do $\text{ZnCl}_2^*(\text{g})$ e $\text{dma}^*(\text{g})$, cujos resultados são 599 kJ/mol e 5672 kJ/mol, respectivamente. Como $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2, \text{g})$ e $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{dma}, \text{g})$ são iguais a 639 kJ/mol e 5781 kJ/mol (Tabela 16), respectivamente, obtém-se $\text{Er}(\text{ZnCl}_2) = -41$ kJ/mol e $\text{Er}(\text{dma}) = -109$ kJ/mol. O valor de $\bar{D}(\text{ZnO})$ encontrado foi de (146 ± 15) kJ/mol, que é muito próximo do valor anteriormente obtido pela hipótese A, 139 kJ/mol¹³. Com os dados da tabela citada acima obtém-se o valor de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ do aduto que foi encontrado ser de 12492 kJ/mol. O $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ foi calculado utilizando-se o ciclo termoquímico abaixo, onde pela lei de Hess temos que:



$$\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}} = -\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{aduto}) + \Sigma \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{elementos}) - \Delta_{\text{f}}^{\text{H}} \quad \text{Eq 15.}$$

sendo $\Sigma \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{elementos}) = 11483 \text{ kJ/mol}$ (Tabela 10) e $\Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = -1055 \text{ kJ/mol}$.⁵⁷ Efetuando-se o cálculo, têm-se: $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = 46 \text{ kJ/mol}$. Admitindo-se que $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{ligante})$ (Hipótese A), $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ do aduto seria igual a 45,6 kJ/mol bem próximo da encontrada acima.

4.7. Trifenilfosfinóxido (tppo)

A Figura 16 representa a forma estrutural do tppo. A ligação P=O, em compostos com número de coordenação quatro é tida como tendo uma ligação σ , formada por um dos orbitais híbridos sp^3 do fósforo com orbital p_x do oxigênio.¹⁰⁰ Também duas ligações π , formadas por interação dos orbitais d vazio (3 d_{xy} e 3 d_{xy} do fósforo com orbitais degenerados p_y e p_z do oxigênio produzindo uma retrodoação $p_{\pi}-d_{\pi}$, como é mostrado na Figura 17¹⁰⁰. A dificuldade é traduzir isto para a teoria de Sanderson, o qual considera que, quando o radical (R) da molécula R_3PO é muito eletronegativo, como no Cl_3PO , a energia da ligação PO é dada como P'-O", enquanto que quando (R) representa um grupo pouco eletronegativo, como no CH_3Cl_2PO considera-se P'-O'''.

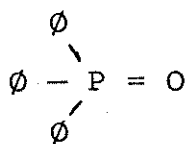
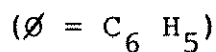


Figura 16. Arranjo das ligações no tppo.



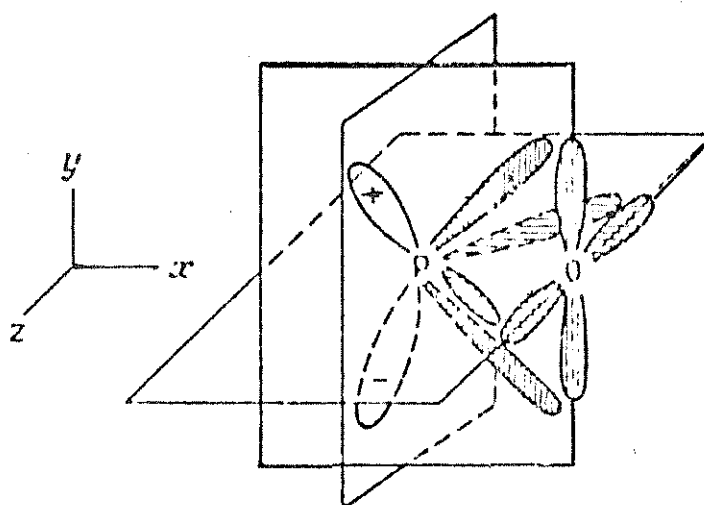


Figura 17. Interpretação $p\pi - d\pi$ na ligação $P=O$.

Isto ocorre porque na presença de um grupo que fracamente atrai os elétrons, como o CH_3 , o átomo de oxigênio do grupamento PO irá sofrer com mais intensidade o efeito enfraquecedor do par não ligante (LPBWE). Nos cálculos aqui realizados foram utilizadas várias possibilidades, sendo que a mais concordante com os dados experimentais foi a de P^+-O^- , como está mostrado na Tabela 18. A explicação para isto é que das três formas representadas para o grupamento PO (Figura 18) somente a (2) e a (3) são consideradas como uma combinação de estruturas ressonantes viáveis¹⁰¹. Isto é um indicativo de que os orbitais d do fósforo estão recebendo elétrons p do oxigênio sendo, portanto, considerado P^+ devido o LPBWE.

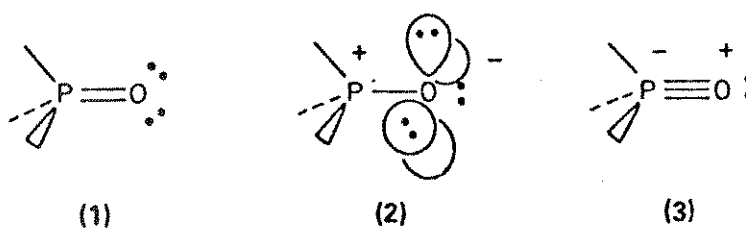


Figura 18. Formas canônicas do agrupamento PO .¹⁰¹

Tabela 18. Valores calculados para tppo.

| Ligação ou Grupo | d/pm ¹⁰⁵ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | | | Obs. |
|--|---------------------|------------|---|---------|------------------------|-------|---------|------|
| C ₆ H ₅ | C-C 139,4 | C-C 1,5 | - | - | 5112 | 5112 | 5112 | T.S. |
| P' - C | 179,8 | 1 | 1 | 0,0459 | 318 | 318 | 318 | - |
| P' - O' | 149,1 | 1 | 1 | 0,19588 | 356 | - | - | - |
| P' - O'' | 149,1 | 1 | 1 | 0,19588 | - | 431 | - | - |
| P - O(emp)* | - | - | - | - | - | - | 412,7 | - |
| $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{tppo})$ | - | - | - | - | 16646 | 16721 | 16702,7 | - |

$S_m = 2,694$; $\delta(\text{C}) = -0,1998$; $\delta(\text{H}) = 0,0403$; $\delta(\text{P}) = 0,07188$; $\delta(\text{O}) = -0,31989$

* Calculado a partir de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}_{\text{exp}}$.

Com estas considerações, encontrou-se para o tppo $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}} = 16721$ kJ/mol, obtido de valores da Tabela 18. Concordante com $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}} = 16702,7$ calculado através dos dados experimentais.^{77,102}

Estes valores do tppo diferem dos anteriormente publicados^{4, 27, 31} devido a recentes determinações experimentais de entalpias de formação e de sublimação: $\Delta_{\text{f}}^{\text{H}}(\text{tppo}, \text{s}) = (-116,4 \pm 34)$ kJ/mol¹⁰² e $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{tppo}, 399\text{K}) = (131 \pm 2)$ kJ/mol⁷⁷, com o qual calculamos $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}(\text{tppo}, 298\text{K}) = (168 \pm 2)$ kJ/mol.

4.8. ZnCl₂.2tppo e ZnBr₂.2tppo

Na Figura 19 estão representadas as ligações do ZnCl₂.2tppo (a) e do ZnBr₂.2tppo (b).

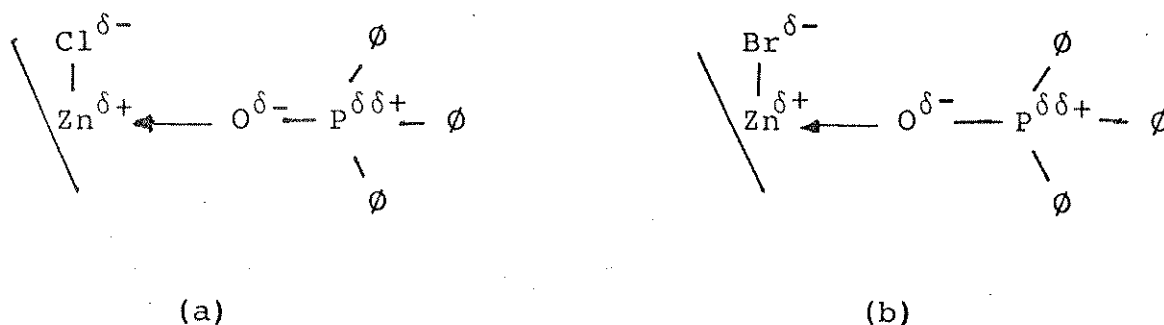


Figura 19. Ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$.

As Tabelas 19 e 20 contêm valores de energia de ligação calculados para estes adutos. Comparando com a Tabela 18, podemos observar que para a ligação P-O nos adutos, foi considerada a energia referente a P'-O' e não P'-O'' como no tppo. Isto ocorre devido ao efeito do LPBWE, por haver um deslocamento de carga no sentido fósforo-oxigênio, caracterizado por Gutmann⁸⁷, como efeito de empilhamento de elétron no doador ("pileup effect") e espalhamento no aceitador ("spillover effect"). Isto também foi verificado no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$.

Tabela 19. Valores encontrados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$.

| Ligação ou Grupo | d/pm ^{73,74} | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|-------------------------------|-----------------------|---------|--------|--------|------------------------|------|
| ZnCl | 218,7 | 1 | 1 | 0,2345 | 302 | |
| ZnO' | 196,7 | 0,7938* | 0,9450 | 0,2611 | 276 | * |
| O' - P' | 150,7 | 1 | 1 | 0,1963 | 352 | |
| C - P' | 179,5 | 1 | 1 | 0,0460 | 319 | |
| C ₆ H ₅ | - | - | - | - | 5112 | T.S. |

$S_m = 2,7059$; $\delta(\text{Cl}) = -0,263$; $\delta(\text{Zn}) = 0,206$; $\delta(\text{O}) = -0,316$; $\delta(\text{P}) = 0,077$;
 $\delta(\text{C}) = -0,015$; $\delta(\text{H}) = 0,045$.

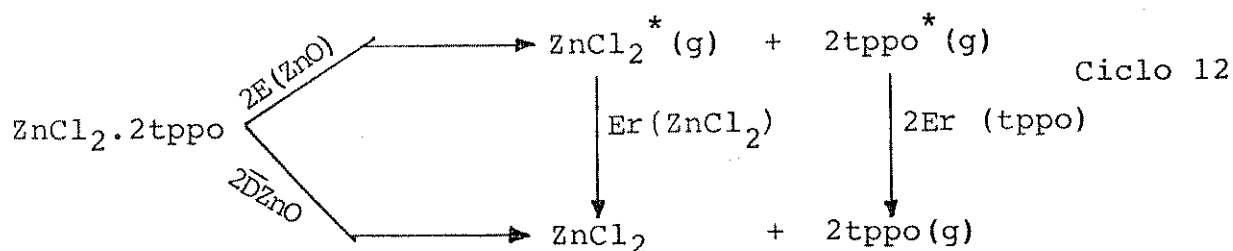
Tabela 20. Valores encontrados para $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$.

| Ligação ou Grupo | d/pm ⁷⁴ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|-------------------------------|--------------------|--------|--------|----|------------------------|------|
| ZnBr | 235,6 | 1 | 1 | | 256 | |
| ZnO' | 196,8 | 0,7911 | 0,9388 | | 275 | * |
| O'-P' | 150,5 | 1 | 1 | | 353 | |
| P' - C | 179,2 | 1 | 1 | | 319 | |
| C ₆ H ₅ | - | - | - | | 5112 | T.S. |

$S_m = 2,6573$; $\delta(\text{Br}) = -0,181$; $\delta(\text{Zn}) = 0,204$; $\delta(\text{o}) = -0,318$; $\delta(\text{P}) = 0,074$; $\delta(\text{C}) = 0,018$; $\delta(\text{H}) = 0,043$.

* BO calculado pela curva (BO(ZnO) d(ZnO) Figura 13.

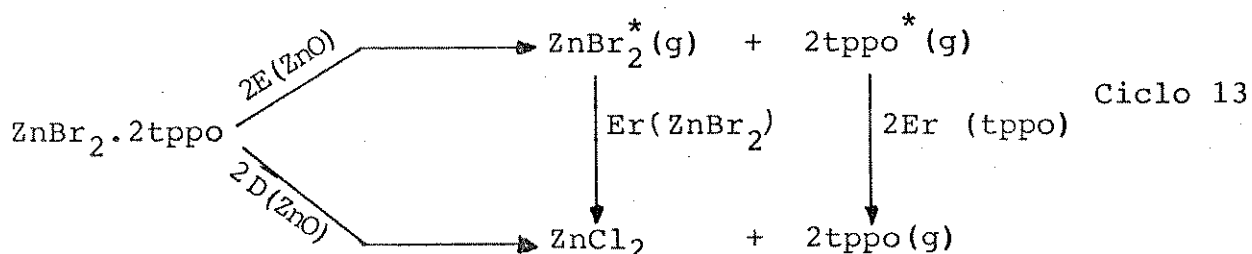
Os valores de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ encontrados foram de 34446 kJ/mol para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e 34356 kJ/mol para $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$. O cálculo de $\bar{D}(\text{Zn-O})$ foi feito utilizando-se o Ciclo 12 para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$.



Pela lei de Hess temos:

$$2\bar{D}(\text{Zn O}) = 2E(\text{ZnO}) + E_r(\text{ZnCl}_2) + 2E_r(\text{tppo}) \quad \text{Eq. 16}$$

Os valores de E_r necessários para este cálculo se encontram na Tabela 21 e $E(\text{ZnO})$ foi retirado da Tabela 19. Para o $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$ utilizou-se o ciclo termoquímico 13, onde tem-se que:



$$\bar{D}(\text{ZnO}) = 2E(\text{ZnO}) + E_r(\text{ZnBr}_2) + 2E_r(\text{tppo}) \quad \text{Equação 17}$$

O valor de $E(\text{ZnO})$ foi retirado da Tabela 20. Os valores de E_r para este composto se encontram na Tabela 21 e foram obtidos com dados das Tabelas 18 e 20. Aqui também os valores encontrados diferem dos anteriores^{4, 27, 31}, devido às já citadas redefinições referentes ao tppo. O $\bar{D}(\text{ZnO})$ encontrado foi de 199 kJ/mol para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$.

Pela hipótese A o valor de $\bar{D}(\text{ZnO})$ foi de 184 kJ/mol para $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e 169 kJ/mol para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$. O $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ calculado utilizando-se o ciclo termoquímico 5, adaptado a cada aduto, foi de 135 kJ/mol e 140 kJ/mol para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}$ e $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}$, respectivamente. Para este cálculo, se for considerada a energia de P-O" em vez de P-O', serão encontrados valores de $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ negativos. Pela hipótese A $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ é igual a 168 kJ/mol.

Tendo em vista os desvios admitidos de ± 15 kJ/mol, os resultados estão satisfatórios, apesar de estarem mais afastados que no caso de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$. A nosso ver, isto é devido à dificuldade de descrever a ligação PO através da teoria de Sanderson. Os valo

res de Er(tppo) encontrados na Tabela 21 são menores que os da dma Er(dma) = -110 kJ/mol, vide item 6.

Tabela 21. Valores de Er e $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ referentes ao $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{tppo}$ em kJ/mol.

| | ZnCl ₂ | ZnBr ₂ | tppo com ZnCl ₂ | tppo com ZnBr ₂ |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}*}$ | 603 | 511 | 16644 | 16646 |
| $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ | 639,15 | 551,6 | 16702 | 16702 |
| Er | -36,15 | -39,8 | -58,5 | -56,5 |

* No aduto

4.9. Piridina (py)

Para a piridina, C₅H₅N, os cálculos pela teoria de Sanderson foram feitos observando-se os tipos de ligações representada na Figura 20.

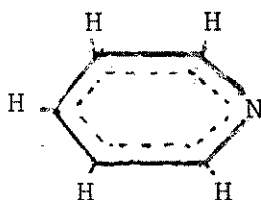


Figura 20. Fórmula estrutural da py.

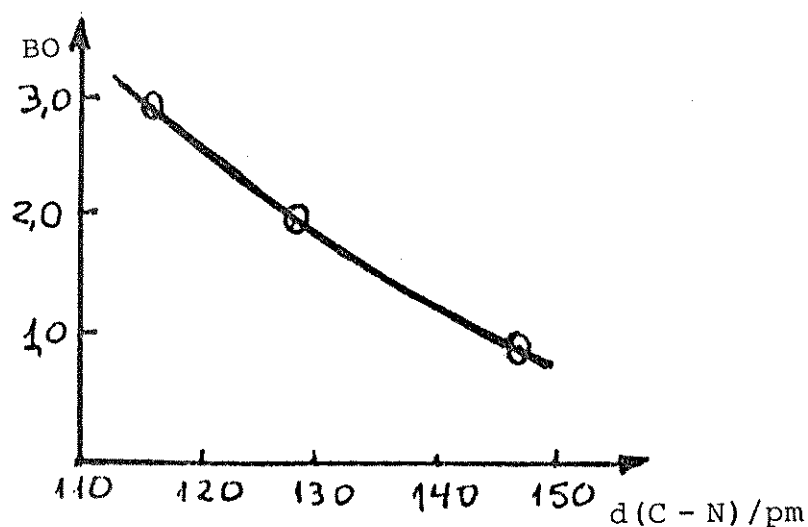
A Tabela 22 traz os dados das energias calculadas, onde encontrou-se o valor de 5007 kJ/mol para o $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ que é coerente com o da literatura¹⁰³, cujo valor é (5010,9 ± 1) kJ/mol.

Tabela 22. Valores calculados para py.

| Ligação | d/pm ^{49,90} | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ |
|---------|-----------------------|-----|-------|--------|------------------------|
| C = N' | 133,8 | 1,6 | 1,356 | 0,0793 | 445 |
| C = C | 139,4 | 1,5 | 1,299 | - | 513 |
| C - H | - | 1 | 1 | 0,0302 | 413 |

$$S_m = 2,7116; \delta(C) = -0,01310; \delta(H) = 0,0474; \delta(N) = -0,1718$$

No cálculo da energia da ligação C-N foi considerada a energia N' para o nitrogênio em função do LPBWE. Pelo gráfico da Figura 21 foi encontrado BO = 1,6 para a ligação C=N, a qual foi confirmada com o valor de BO = 1,61 encontrado através de Δ_{atom}^H obtidos com dados experimentais¹⁰³, que nos permitiu o cálculo de E(CN) = 446,3 kJ/mol. Com este valor e o dado de energia de C=N contido na Tabela 22 pode-se encontrar o valor de f (fator de correção), visto que $f = E(C-N)_{\text{emp}}/E(C-N')$. Em seguida, através da Equação E da Figura 7 encontrou-se o valor de BO.

Figura 21. Gráfico (BO, distância) para a ligação C-N⁶³.

4.10. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$

Para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ cuja estrutura está representado na Figura 22 foram feitos cálculos aplicando o método de Sanderson e utilizando-se dados de difração de raio X⁷⁵, bem como resultados termoquímicos¹⁰⁴,

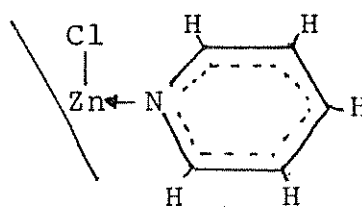


Figura 22. Ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$.

A Tabela 23 traz valores de energias calculados para este aduto. As energias das ligações $\text{Zn} \rightarrow \text{N}$ e $\text{C} \equiv \text{N}'$ foram calculadas utilizando-se N' , visto que a ligação $\text{Zn} \rightarrow \text{N}$ faz com que haja um empilhamento de elétrons no nitrogênio, provocando assim, o enfraquecimento destas ligações.

Tabela 23. Valores calculados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$.

| Ligação | d/pm ⁷⁵ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|---------------|--------------------|-----|-------|-------|------------------------|------|
| ZnCl | 222,2 | 1 | 1 | 0,235 | 297 | |
| ZnN' | 205,9 | 0,6 | 0,878 | 0,191 | 224 | |
| C \equiv N' | 134 | 1,5 | 1,299 | 0,079 | 431 | |
| C = C | 136,7 | 1,5 | 1,299 | - | 513 | |
| H - C | - | - | - | - | 413 | T.S. |

$S_m = 2,7443$; $\delta(\text{Zn}) = -0,2227$; $\delta(\text{Cl}) = -0,249$; $\delta(\text{N}) = -0,1604$;

$\delta(\text{C}) = -0,00016$; $\delta(\text{H}) = 0,060$.

O valor de BO para Zn-N' foi estimado através de dados da Tabela 24. Porém, nota-se que esta estimativa não é boa. Da discussão de Haaland e colaboradores⁹³ e Dekker e colaboradores⁶⁵ pode-se fazer as atribuições de BO que constam na tabela. Porém, atribuir valores mais precisos seria temerário. No caso, escolheu-se BO = 0,6 para se fazer os cálculos. Escolhendo-se o valor de BO = 0,7 ter-se-ia um valor de $\Delta_{\text{sub}}H$ (ZnCl₂.2py) negativo, que é absurdo. Em contraste com o aduto ZnCl₂.2dma onde BO (ZnO) = 0,8, o valor menor neste caso não seria significativo, devido justamente a essas incertezas que apontamos. Por outro lado, os valores dos dados termoquímicos do ZnCl₂.2py foram re-determinados. Os valores anteriormente encontrados foram $\bar{D}(\text{Zn-N}) = 153 \text{ kJ/mol}$ ¹⁰⁴ e encontramos $\bar{D}(\text{Zn-N}) = 150$. Isto dá uma boa certeza quanto a esta parte. É desejável mais dados estruturais, de compostos deste tipo, para uma melhor discussão dessas ligações.

O valor de $\bar{D}(\text{Zn-N})$ foi calculado pelo Ciclo 14, onde pela lei de Hess:

$$2\bar{D}(\text{Zn-N}) = 2E(\text{ZnN}) + E_r(\text{ZnCl}_2) + 2E_r(\text{py}) \quad \text{Eq. 18}$$

$$E_r(\text{ZnCl}_2) = -45 \text{ kJ/mol} \quad \text{e} \quad E_r(\text{py}) = -28 \text{ kJ/mol}$$

Substituindo valores acima citados e outros retirados da Tabela 23 encontrou-se para o $\bar{D}_{\text{Zn-N}}$ do ZnCl₂.2py o valor de $(141 \pm 15) \text{ kJ/mol}$. O valor anteriormente calculado¹⁰⁴ pela hipótese A é de $(153 \pm 15) \text{ kJ/mol}$ observando-se uma certa concordância.

O $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ obtido através da soma das energias da Tabela 23 foi de 10936 kJ/mol. Utilizando-se no Ciclo 15 o valor acima citado, bem como $\Sigma\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{elementos}) = 10.656$ kJ/mol retirado da Tabela 10 e o $\Delta_{\text{f}}^{\text{H}} = -330,8$ kJ/mol¹⁰⁴, encontrou-se para $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ o valor de 50 kJ/mol pela hipótese A seria 40,2 kJ/mol.¹⁰³

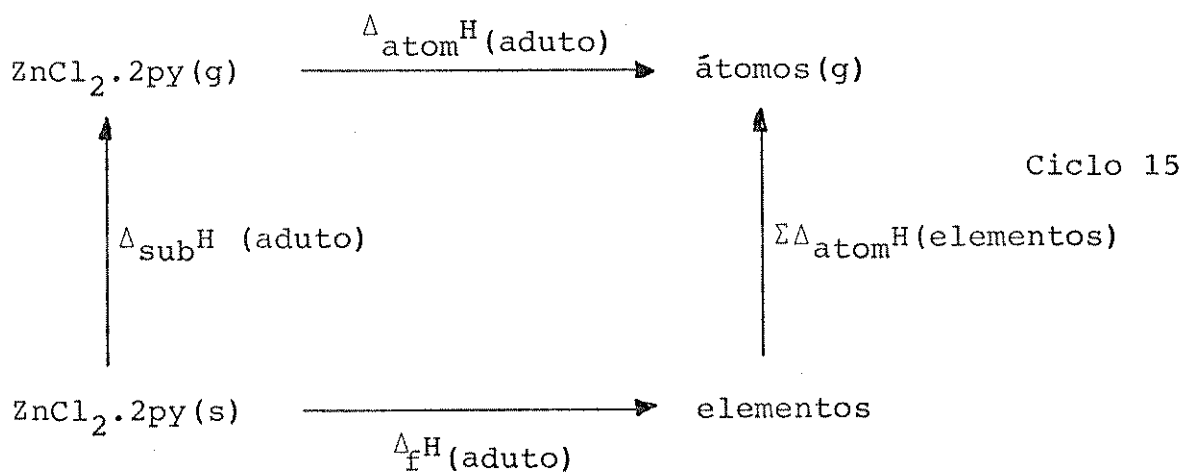
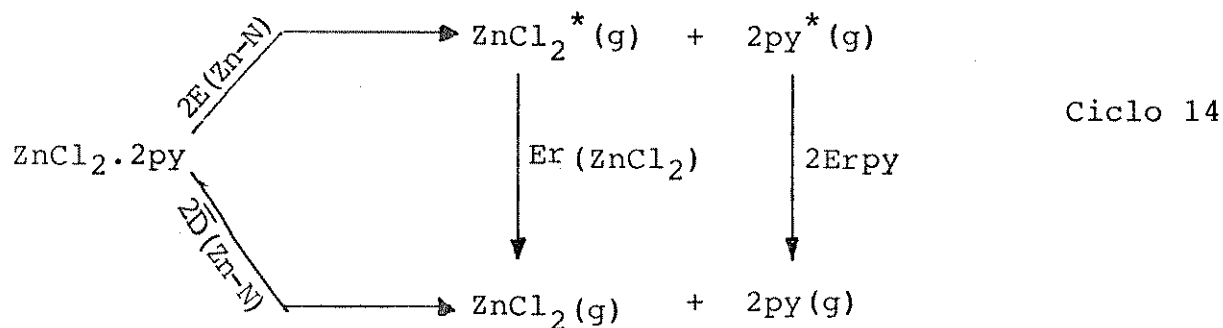


Tabela 24. Valores de ligação Zn-N para algumas substâncias^{64,65}.

| Composto | Ligação | d/pm | BO |
|---|---------|-------|-----------|
| $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Zn}$ | N — Zn | 182,4 | 1 |
| $[(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Zn}$ | N → Zn | 231,0 | 0,5 |
| $\text{Me}_2\text{Zn}_2(\mu\text{-N}\text{O}_2)_2$ | N ≡ Zn | 207 | 0,6 - 0,7 |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ | N → Zn | 205,9 | 0,6 - 0,7 |

4.11. Tiouréia (tu)

A estrutura molecular da tiouréia é comumente escrita como sendo $S=C(NH_2)_2$ mas as reações mostram que a estrutura $^-S-C(=NH_2^+)NH_2$ pode também ser considerada¹⁰⁷. O espectro Raman tem indicado que a forma iônica é predominante¹⁰⁸, por outro lado o comprimento das ligações C-S e C-N mostram um bom caráter de dupla ligação.

A estrutura eletrônica da tiouréia está representada na Figura 23 e pode ser descrita através de três estruturas ressonantes.

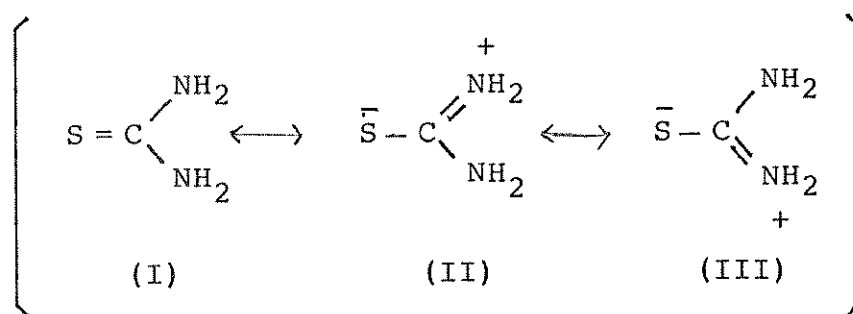


Figura 23. Estrutura canônicas da tu.

Para os nossos cálculos, foi considerada a ligação C-S como tendo caráter de múltipla, o qual enfraquece o LPBWE, logo, é de se esperar a energia do enxofre (Tabela 10) como sendo S". A Tabela 25 traz os cálculos obtidos para este ligante.

O valor de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ calculado foi de 2797 kJ/mol coincidindo com o experimental¹⁰⁹ que é de $(2796,6 \pm 2,4)$ kJ/mol.

Tabela 25. Valores calculados para tu.

| Ligação ou Grupo | d/pm ¹⁰⁷ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|---------------------|---------------------|-------|-------|--------|------------------------|------|
| C-N' | 133 | 1,213 | 1,171 | 0,0805 | 391 | |
| C=S'' | 171 | 1,5 | 1,299 | 0,0394 | 441 | |
| NH ₂ | - | - | - | | 787 | T.S. |

$$S_m = 2,7964; \delta(N) = -0,1417; \delta(S) = -0,0595; \delta(C) = 0,0194; \delta(H) = 0,808$$

4.12. ZnCl₂.2tu

Este caso é uma aplicação isolada da teoria de Sander-son, para ilustrar seu uso, de uma vez que este aduto é um dos poucos que sublimam, tem termoquímica e estrutura conhecidas.

De acordo com a estrutura que representa as ligações deste composto (Figura 24), iremos considerar ZnCl' e C=S'. Isto porque no aduto as formas ressonantes II e III da tiouréia (Figura 23) devem estar predominando com mais intensidade fazendo com que o efeito do par de elétrons enfraquecedor (LPBWE) seja mais intenso que na substância (tu) isolada.

Os dados da literatura de distâncias Zn-S não permitiram que se fizesse uma boa correlação (BO, d). Então, o cálculo de BO para o aduto foi obtido através do valor de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}$ experimental¹⁰⁹ e deu como resultado BO = 0,56. Este, bem próximo ao BO(Zn-N) = 0,6 estimado para o aduto ZnCl₂.2py é também coerente com a descrição da ligação dativa, conforme Haaland.⁹³

Os resultados para este aduto se encontram na Tabela 26. Comparando as distâncias das ligações do aduto e do ligante livre, podemos observar que eles concordam com a regra de Gutmann.⁸⁷⁻⁸⁹

Tabela 26. Valores calculados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$

| Ligação ou Grupo | d/pm ¹¹⁰ | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|--------------------|---------------------|-------|--------|--------|------------------------|------|
| C \equiv N' | 128 | 1,2 | 1,165 | 0,0809 | 406 | - |
| C \equiv S' | 178 | 1,5 | 1,299 | 0,0396 | 406 | - |
| Zn - Cl | 232 | 1 | 1 | 0,2396 | 286 | - |
| NH ₂ | - | - | - | - | 787 | T.S. |
| Zn \leftarrow S' | 235 | 0,56* | 0,7895 | 0,153 | 195* | - |

$S_m = 2,8249$; $\delta(\text{C}) = 0,0303$; $\delta(\text{H}) = 0,0921$; $\delta(\text{N}) = -0,1315$; $\delta(\text{S}) = -0,0489$; $\delta(\text{Cl}) = -0,2221$; $\delta(\text{Zn}) = 0,2571$

* Calculado a partir de $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu})$ experimental.

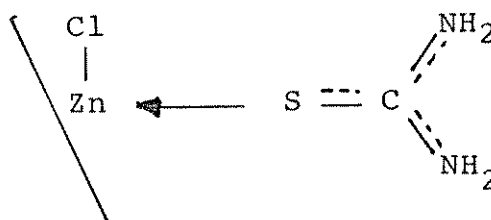


Figura 24. Ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$.

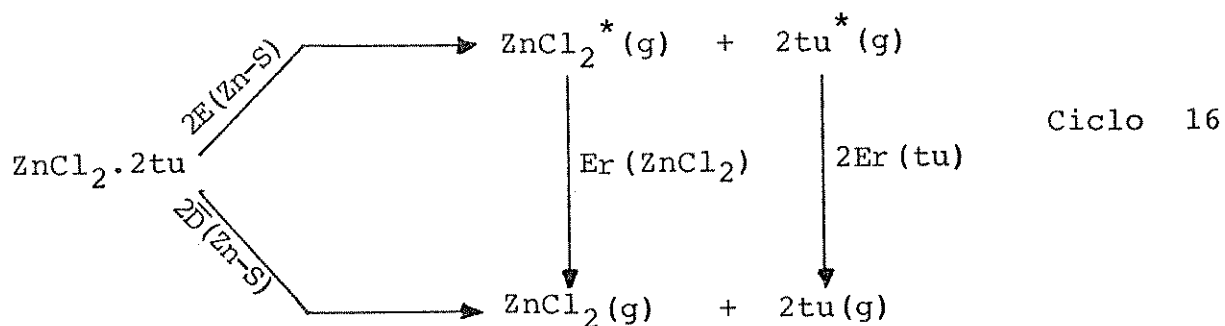
- Cálculo do $\bar{D}(\text{Zn-S})$ para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tu}$

Todos os termos necessários para o cálculo do $\bar{D}(\text{Zn-S})$ estão nas Tabelas 25 e 26 em que pelo ciclo 16

$$\begin{aligned} 2\bar{D}(\text{Zn-S}) &= 2E(\text{Zn-S}) + E_r(\text{ZnCl}_2) + 2E_r(\text{tu}) && \text{Eq. 19} \\ &= 2E(\text{Zn-S}) + \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}_2^*, \text{g}) - \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{ZnCl}, \text{g}) \\ &\quad + 2\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{tu}^*, \text{g}) - 2\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{tu}, \text{g}). \end{aligned}$$

onde $(\text{ZnCl}_2^*, \text{g})$ representa o cloreto de zinco angular no aduto e $(\text{ZnCl}_2, \text{g})$ indica a forma linear isolado no estado gasoso, cujo valor de entalpia de atomização é $639,5 \text{ kJ/mol}$.⁸⁴

Obtém-se, então, para $\bar{D}(\text{Zn-S})$ o valor de $(157 \pm 15) \text{ kJ/mol}$. Para este cálculo foi encontrado $E_r(\text{tu}) = -5 \text{ kJ/mol}$ e $E_r(\text{ZnCl}_2) = -67 \text{ kJ/mol}$.



O $\bar{D}(\text{Zn-S})$ obtido experimentalmente¹⁰⁹ foi de $(148 \pm 6) \text{ kJ/mol}$ que é coincidente com o valor aqui encontrado.

4.13. Piridina-N-Óxido

Para a pyo, C_5H_5NO , as ligações encontram-se representadas na Figura 25. No cálculo das energias de ligação pelo método de Sanderson, foi considerada a ligação C-N' devido à ligação do nitrogênio com o oxigênio provocar um empilhamento de elétrons (efeito "pileup"), no primeiro dando origem ao LPBWE.

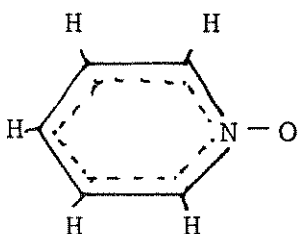


Figura 25. Fórmula estrutural da pyo.

Na Tabela 27 encontram-se as energias calculadas. As distâncias C=C e C=N foram considerados iguais às da piridina.

Considerou-se N' - O' que foi o que mais se adequou aos dados experimentais.

Tabela 27. Valores calculados para pyo.

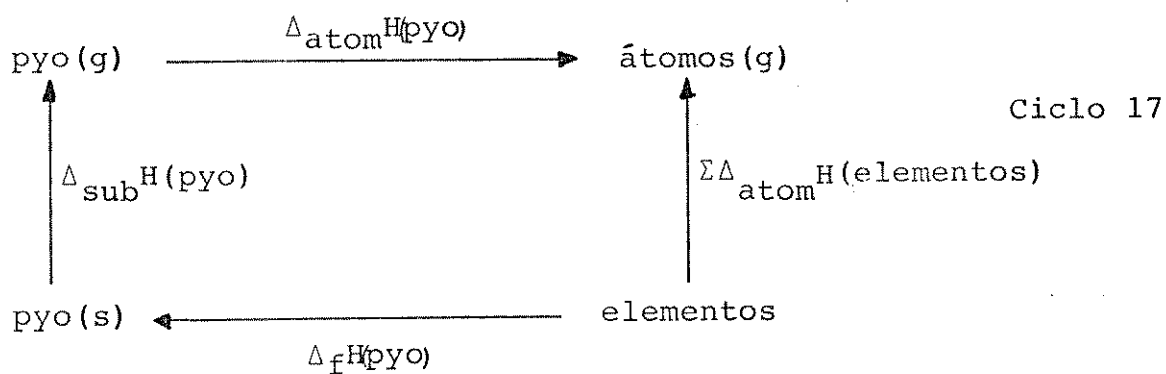
| Ligação | d/pm ^{90, 111} | BO | f | ti | E/kJ.mol ⁻¹ | Obs. |
|---------|-------------------------|-----|-------|-------|------------------------|------|
| C - H | - | 1 | 1 | 0,030 | 413 | T.S. |
| C = C | 139,4 | 1,5 | 1,299 | - | 513 | - |
| C = N' | 133,8 | 1,6 | 1,356 | 0,08 | 451 | - |
| N' - O' | 126 | 1 | 1 | 0,072 | 239 | - |

$$S_m = 2,780; \delta(C) = 0,013; \delta(H) = 0,074; \delta(N) = -0,147; \delta(O) = -0,291$$

O valor da entalpia de atomização encontrado foi de 5258 kJ/mol que muito se assemelha ao valor experimental²⁹ que é de 5252,7 kJ/mol.

Utilizando-se o Ciclo 17 encontrou-se o valor de 238 kJ/mol para $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ do pyo.

$$\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}} = -\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{pyo}) + \Sigma \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{elementos}) - \Delta_{\text{f}}^{\text{H}}\text{pyo} \quad \text{Equação 20}$$



e $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{pyo}) = 5258 \text{ kJ/mol}$, $\Sigma \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}}(\text{elementos}) = 5396 \text{ kJ/mol}$

$$\Delta_{\text{f}}^{\text{H}}\text{pyo} = -99,99 \text{ kJ/mol} \quad 29$$

O valor de $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ encontrado na literatura²⁹ é de 243 kJ/mol tendo uma diferença de ± 5 kJ/mol, menor que o erro aceitável (± 15 kJ/mol) para o cálculo através de Sanderson.

4.14. $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$

Para o $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ representado pela Figura 26, foram feitos cálculos utilizando-se o método de Sanderson, considerando-se as distâncias C-C, C-N e N-O iguais às do ligante isolado.

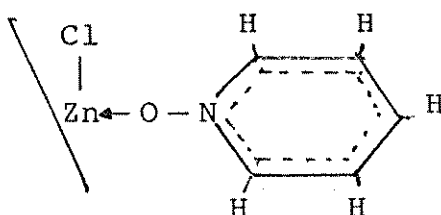


Figura 26. Arranjo das ligações no $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$.

A Tabela 28 traz os valores obtidos, para este composto.

Tabela 28. Valores calculados para $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$.

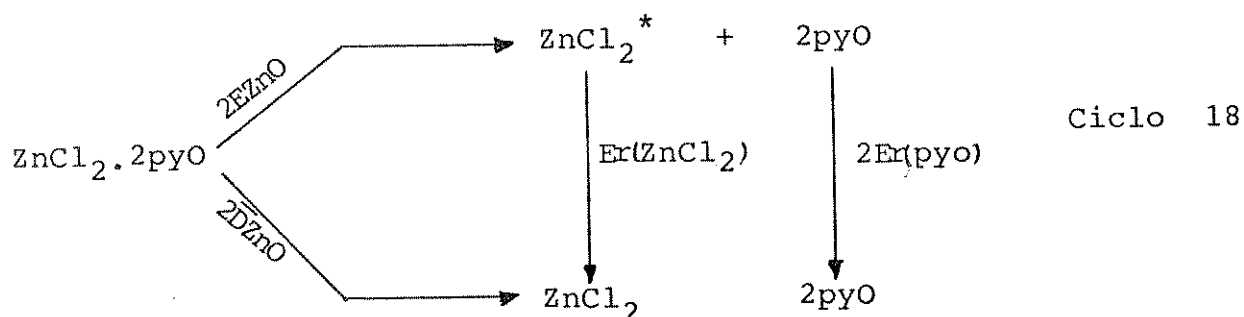
| Ligação | $d/\text{pm}^{78,106,111}$ | BO | f | ti | $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | Obs. |
|---------|----------------------------|------|--------|-------|-------------------------------------|------|
| C - H | - | 1 | 1 | 0,033 | 413 | T.S. |
| C = C | - | 1,5 | 1,299 | - | 513 | - |
| C = N' | 133,8 | 1,6 | 1,356 | 0,085 | 456 | - |
| Zn ← O' | 199 | 0,74 | 0,9053 | 0,283 | 273 | - |
| Zn - Cl | 258 | 1 | 1 | 0,255 | 263 | - |
| N' - O' | 126 | 1 | 1 | 0,076 | 243 | - |

$S_m = 3,188$; $\delta(\text{Zn}) = 0,412$; $\delta(\text{Cl}) = -0,098$; $\delta(\text{C}) = 0,169$; $\delta(\text{H}) = 0,235$; $\delta(\text{N}) = -0,002$; $\delta(\text{O}) = -0,155$.

O valor de BO para a ligação Zn-O' foi retirado do gráfico da Figura 13. O valor de $\bar{D}(\text{Zn-O})$ para este aduto foi obtido fazendo-se uso do Ciclo 18, onde tem-se que:

$$\begin{aligned} \bar{D}(\text{ZnO}) = & 2E(\text{ZnO}) + \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{ZnCl}_2^*)} - \Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{ZnCl}_2)} + 2\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{pyO}^*)} - \\ & - 2\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{pyO})} \end{aligned} \quad \text{Eq. 21}$$

Para as espécies com asterisco foram consideradas as energias das ligações no aduto. Tirando-se valores da Tabela 28 encontrou-se que $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{ZnCl}_2^*)} = 526 \text{ kJ/mol}$ e $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{pyO}^*)} = 5272 \text{ kJ/mol}$. Substituindo-se estes valores e os outros já obtidos anteriormente na equação acima, obteve-se o valor de $\bar{D}(\text{ZnO}) = 230 \pm 25 \text{ kJ/mol}$. O valor encontrado anteriormente¹⁹ (hipótese A) é de 232 kJ/mol. O $\Delta_{\text{atom}}^{\text{H}(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO})}$ encontrado pelo método de Sanderson foi 11616 kJ/mol e o $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}} = 224 \text{ kJ/mol}$. A $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}}$ encontrada pela hipótese A foi de 243 kJ/mol²⁹.



Os dados da Tabela 29 são uma síntese dos resultados obtidos através da teoria de Sanderson, onde pode ser vista uma concordância entre dados experimentais, referentes a compostos que

sublimam e valores semi-empíricos calculados pelo método estudado. Sempre que necessário fez-se uso de dados experimentais, em vez de teóricos, dada a maior exatidão dos mesmos.

Tabela 29. Valores de $\Delta_{\text{atom}}H$ obtidos em kJ/mol.

| Aduto | Calculado | Experimental |
|--------------------------|-----------|------------------------------|
| ZnCl ₂ .2dma | 12492 | - |
| ZnCl ₂ .2py | 10936 | - |
| ZnCl ₂ .2pyO | 11616 | - |
| ZnCl ₂ .2tppo | 34446 | - |
| ZnBr ₂ .2tppo | 34354 | - |
| ZnCl ₂ .2tu | | (6543,4 ± 6) ¹⁰⁹ |
| | | (12120 ± 10) ⁹⁸ |
| Zn (pd) ₂ | 12162 | (12186 ± 8) ⁹⁷ |
| Hpd | 6215 | (6215,7 ± 1,3) ⁹¹ |
| pd(radical) | 5819 | - |
| dma | 5781 | (5783,4 ± 2) ⁷⁸ |
| tppo | 16721 | (16963,41) ⁷⁷ |
| py | 5007 | (5010,9 ± 1) ¹⁰³ |
| pyo | 5258 | (5252,5) ²⁹ |
| tu | 2797 | (2796 ± 2) ¹⁰³ |

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho procurou-se, através de diversos procedimentos, encontrar mais argumentos em favor da "hipótese A", descrita na Introdução (1.1), e utilizada para se calcular as entalpias médias de dissociação metal-ligante em adutos de haletos da família do zinco que não sublimam. Os resultados obtidos estão condensados nas Tabelas 30 e 31.

Pode-se verificar na Tabela 30 que, de um modo geral, os resultados encontrados nas três alternativas concordam com os dados inicialmente obtidos pela hipótese A, dentro dos desvios estimados de ± 15 kJ/mol. Em alguns casos, as diferenças são maiores, como nos adutos de tppo na 2ª alternativa; também aí, o aduto de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$ apresenta um resultado sensivelmente maior que nos outros casos. A nosso ver, esta 2ª alternativa é a mais sujeita a desvios e flutuações, tendo em vista a sua maior complexidade e por ter mais hipóteses auxiliares que as outras duas, inclusive a hipótese de que a entalpia de interação soluto-solvente é a mesma no aduto e no ligante livre. Apenas com o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}$ foi possível efetuar todos os experimentos e cálculos, em virtude de se ter dados estruturais, de sua solubilidade adequada e do fato da dma ser líquida, situações não encontradas nos outros adutos.

Na Tabela 31, os valores de entalpia de sublimação apresentam desvios maiores uns dos outros. Isto é devido ao fato da mesma ser calculada através de diferenças entre entalpias de atomização, que são grandezas com pelo menos duas ordens de magnitude maior que as entalpias de sublimação e, portanto, tem-se uma maior probabilidade de se aumentar os desvios.

Haveriam outros métodos para se estimar as entalpias médias de dissociação metal-ligante ou a entalpia de sublimação nes

Tabela 30. Valores obtidos de $\bar{D}(M-Y)$, em kJ/mol. Desvios estimados em ± 15 kJ/mol.

| Aduto | Hipótese A | 1ª Alternativa Ciclo 2 | 2ª Alternativa Ciclo 3 | 3ª Alternativa Sanderson |
|--------------------------|------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| ZnCl ₂ ·2dma | 139 | 147 | 152 | 146 |
| ZnCl ₂ ·2py | 153 | 156 | - | 141 |
| ZnCl ₂ ·2pyo | 232 | - | - | 230 |
| ZnCl ₂ ·2tppo | 184 | - | 217 | 199 |
| ZnBr ₂ ·2tppo | 169 | - | 203 | 199 |

Tabela 31. Valores de $\Delta_{\text{sub}}H$ calculados, em kJ/mol.

| Aduto | Hipótese A | 2ª Alternativa | 3ª Alternativa Sanderson |
|--------------------------|------------|----------------|-----------------------------|
| ZnCl ₂ ·2dma | 45,6 | 27 | 46 |
| ZnCl ₂ ·2py | 40,2 | - | 50 |
| ZnCl ₂ ·2pyo | 243 | - | 224 |
| ZnCl ₂ ·2tppo | 168 | 102 | 135 |
| ZnBr ₂ ·2tppo | 168 | 99 | 140 |

tes adutos? É quase certeza que sim, porém, em todos eles possivelmente teremos que fazer outras hipóteses extra-termodinâmicas, como fizemos, ou aproximações que sempre serão questionáveis. A nosso ver, outros resultados semelhantes seriam interessantes à medida que um reforça o outro e eles mutuamente também se reforçam. As eventuais discrepâncias encontradas num método, quando podem ser explicadas, costumam dar uma maior força a este método, além de abrir novas perspectivas de trabalho.

Na correlação anteriormente obtida^{31,1}, destaca-se que os valores relativos das entalpias médias de dissociação metal-ligante na centena de adutos, já descritos e calculados pela hipótese A, são corretos. Ou seja, pode-se afirmar que num caso a entalpia é maior que noutro de 50 KJ/mol, etc.. Em outras palavras, a reta obtida na correlação entre a entalpia média de dissociação metal-ligante calculada pela hipótese A e a entalpia reticular dos mesmos adutos, poderá se deslocar para cima ou para baixo (alterar seu coeficiente linear), mas não deverá ter alterado seu coeficiente angular e muito menos desaparecer a linearidade. Este trabalho mostra que a posição da reta não se altera, ou seja, os valores de entalpias obtidos pela hipótese A podem ser considerados seguros dentro do desvio estimado de ± 15 KJ/mol.

BIBLIOGRAFIA

1. Chagas, A.P.; Airoidi, C. *Polyhedron* (1989) 8, 1093-1097.
2. Burkinshaw, P.M.; Mortimer, C.T. *Coord. Chem. Rev.* (1983) 48, 101-155.
3. Williams, R.J.P. *Polyhedron* (1987) 6, 61-69.
4. Jorge, R.A. *Termoquímica dos adutos entre trifenilfosfinóxido e cloretos de zinco, cádmio e mercúrio(II)*. Tese de Mestrado, I.Q., UNICAMP (1976).
5. Gonçalves, A.S. *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, I.Q., UNICAMP (1976).
6. Namora Fº, M. *Termoquímica da interação dos haletos de zinco, cádmio e mercúrio com diacetamida*. Tese de Mestrado, I.Q., UNICAMP (1977).
7. Jorge, R.A.; Airoidi, C.; Chagas, A.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1978) 1102-1104.
8. Queiroz, J.C. de. *Termoquímica de adutos entre tribenzil e trietilfosfinóxido com cloretos de zinco, cádmio e mercúrio(II)*. Tese de Mestrado, I.Q., UNICAMP (1979).

9. Gonçalves, A.S.; Chagas, A.P.; Airoidi, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979) 159-161.
10. Airoidi, C.; Chagas, A.P.; Gonçalves, A.S. *Termochímica Acta*, (1979) 33 371-375.
11. Airoid, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 369-372.
12. Assunção, F. P. *Síntese, caracterização e termoquímica de adutos entre metil, N,N-dimetil e tetrametilurêia com haletos de zinco, cádmio e mercúrio (II)*. Tese de Doutorado, I.Q., Unicamp (1980).
13. Santos, M.R. de C.; *Estudo Termoquímico de adutos de urêia com haletos de zinco, cádmio e mercúrio. Correlação com derivados da urêia e cálculo da entalpia de ligação cálcio-oxigênio no aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$* . Tese de mestrado I.Q. UNICAMP (1985)
14. Airoid, C.; Chagas, A.P.; Assunção, F.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 1823-1826.
15. Simoni, J.A.; Airoidi, C.; Chagas, A.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980), 156-158.
16. Oliveira, O.A. de *Preparação, caracterização e termoquímica de adutos entre N,N-dimetilformamida com haletos de zinco (II), cádmio (II) e mercúrio (II)*. Tese de Doutorado, I.Q., Unicamp (1981).
17. Airoidi, C.; Chagas, A.P.; NAMORA Fº, M. *J. Inorg. Nucl Chem.* (1981) 43, 89-93.
18. Queiroz, J.C.; Airoidi, C.; Chagas, A.P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1981) 43, 1207-1211.

19. Silva, M.L.C.P.; Chagas, A.P.; Airoidi, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1988) 2113-2116.
20. Airoidi, C. *Inorg. Chem.* (1981) 20, 998-1002.
21. Santos, M.R.M.C. e Airoidi, C. *Thermochim. Acta* (1988) 125, 295-305.
22. Assunção, F.P.; Chagas, A.P.; Airoidi, C. *J. Chim. Phys.* (1982) 79, 253-257.
23. Airoidi, C.; Chagas, A.P.; Assunção, F.P. *Can. J. Chem.* (1982) 60, 2132-2136.
24. Oliveira, O.A. de; Chagas, A.P.; Airoidi, C. *Inorg. Chem.* (1983) 22 136-140.
25. Simoni, J.de A.; Airoidi, C.; Chagas, A.P. *An. Acad. Brasil. Ciênc.* (1983) 55, 254-257.
26. Airoidi, C.; Chagas, A.P.; Oliveira, O.A. *J. Chem. Thermodynamics* (1983) 15, 153-157.
27. Queiroz, J.C. *Adutos entre haletos da família do zinco com hexametilfosforamida e trifenilfosfinóxido: um estudo termoquímico. Tese de Doutorado, I.Q., UNICAMP (1983).*
28. Queiroz, J.C.; Airoidi, C.; Chagas, A.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1985) 1103-1105.

29. Silva, M.L.C.P. da. *Termoquímica de adutos de ligantes heterocíclicos com cloretos de zinco, cádmio e mercúrio*. Tese de Doutorado, I.Q., UNICAMP (1985).
30. Queiroz, J.C.; Airoidi, C.; Chagas, A.P. *J. Chem. Thermodyn.* (1986) 18, 709-714.
31. Chagas, A.P. *Termoquímica dos adutos formados por haletos da família do zinco e algumas bases orgânicos com grupo PO ou CO*. Tese de Livre Docência. I.Q., UNICAMP (1986).
32. Rolim, G.L. *Termoquímica da interação do cloreto de zinco com N,N-dimetilacetamida em 1,2-dicloroetano*. Tese de Mestrado, I.Q., UNICAMP (1987).
33. Burkinshaw, P.M.; Mortimer, C.T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (1984) 75-77.
34. Sanderson, R.T. *Polar Covalence*. Academic Press, New York, (1983).
35. Halicioglu, T.; Sinanoglu, O. *Ann. N.Y. Acad. Sci.* (1969) 158, 308-317.
36. Ramos, J.J.M.; Lemmers, M.; Ottinger, R.; Stien, M.L.; Reisse, J. *J. Chem. Research(s)* (1977) 56-57.
37. Dionísio, M.M.A.C.; Viegas, M.H.; Simões, J.A.M. *Contribuição para o desenvolvimento de métodos de estimativa de entalpia de sublimação*. Relatório de Estágio. Faculdade de Ciências de Lisboa (1987).

38. Ramos, J.J.M.; Dionísio, M.S.; Gonçalves, R.C.; Diogo, H.P.
Can. J. Chem. (1988) 66, 2894-2902.
39. Ramos, J.J.M.; Reisse, J. *Rev. Port. Quím.* (1984) 26, 61-64.
40. Dionísio, M.S.; Ramos, J.J.M.; Gonçalves, R.M. *Can. J. Chem.*
(1990) 68, 1937-1949.
41. Flaschka, H.A. *EDTA titration, an introduction to theory and practice.*
Pergamon Press, 2nd. Ed., Oxford (1967).
42. Lund, H.; Bjerrum, J. *Ber.* (1931) 64, 210-218.
43. Michaelis, A.; Saden, H. v. *Annalen.* (1885), 229, 295-335.
44. Schmulbach, C.D.; Drago, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* (1960) 82,
4484-4487.
45. Pickard, R.H.; Kenyon, J. *J. Chem. Soc.* (1906), 262-273.
46. Forel, M.T.; Volf, S.; Fouassier, M. *Ann. Chim.* (1972) 7,
295-300.
47. Greenwood, N.N.; Wade, K. *J. Chem. Soc.* (1960) 1130-1141
48. Cavell, K.J.; Connor, J.A.; Pilcher, G.; Silva, M.A.V.R.; Silva,
M.D.M.C.; Skinner, H.A.; Virmani, Y.; Zafarani - Moattar,
M.T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* (1981) 77, 1585-1595.
- 49- Steffen, W.L.; Palenik, G.J. *Inorganic Chemistry* (1977) 16, 1119-
1127.

50. Lindqvist, I.; Olofsson, G. *Acta Chem. Scand.* (1959) 13, 1753-1757.
51. Bull, W.E.; Maden, S.K.; Willis, J.E. *Inorg. Chem.* (1963) 2, 303-306.
52. Simoni, J.A. *Termoquímica dos adutos entre N,N-dimetilacetamida e haletos de zinco, cádmio e mercúrio(II)*. Tese de Mestrado, I. Q., UNICAMP (1978).
53. Jensen, K.A.; Nielsen, P.H. *Acta Chem. Scand.* (1963) 17, 1875-1885.
54. Cotton, F.A.; Barnes, R.D.; Bannister, E. *J. Chem. Soc.* (1960) 2199-2203.
55. Simoni, J.A.; Jorge, R.A. *Química Nova* (1990) 13, 108-111.
56. Rolim, G.L.; Simon, J.A.; Airoidi, C.; Chagas, A.P. *J. Braz. Chem. Soc.* (1990) 1, 95-98.
57. Battino, R. *Chem. Rev.* (1971) 71, 5-41.
58. Pierotti, R.A. *Chem. Rev.* (1976) 76, 717-726.
59. Gonçalves, R.M.C.; Simões, A.M.N. *Can. J. Chem.* (1987) 65, 1474-1478.
60. Tolman, R.C. *J. Chem. Phys.* (1949) 17, 118-127.

61. Choi, D.S.; Jhon, M.S.; Eyring, H. *J. Chem. Phys.* (1970) 53, (7), 2608-2614.
62. Ramos, J.J.M. *Journal of Solution Chemistry* (1989) 18, 957-975.
63. Cox, E.G.; Jeffrey, G.A. *Proc. Roy. Soc.* (1951) 207, 110-136.
64. Rau, H.; Thiele, H. *Z. Anorg Allg. Chem.* (1967) 355, 253-265.
65. Dekker, J.; Boersma, J.; Fernholt, L.; Haaland, A.; Speak, A. L. *Organometallics* (1987) 6, 1202-1206.
66. Rowlinson, J.S.; Swinton, F.L. *Liquids and liquid mixtures*, 3rd ed., Butterworth Scientific, London (1982).
67. Rosenberg, R.M. *Principles of physical chemistry*. Oxford University Press, N.Y. (1977).
68. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *The properties of gases and liquids*. 4th ed., McGraw-Hill, N.Y. (1987).
69. Riddick, J.A.; Bunger, W.B. *Organic solvent techniques of chemistry*. Vol. III, 3rd ed., Wiley Interscience, N.Y. (1970).
70. Weast, R.C. *Handbook of chemistry and physics*. 53rd ed., The chemical Rubber Co., Cleveland (1972-1973).
71. Herceg, M.; Fischer, J. *J. Acta Cryst.*, (1974) B30, 1289 - 1293.

72. Bandoli, G.; Bortolozzo, G.; Clemente, D.A.; Croatto, U.; Pannattoni, C. *J. Chem. Soc.(A.)* (1970) 2778-2780.
73. Rose, J.P.; Lalancette, R.A.; Potenza, J.A.; Schugar, H.J. *Acta Cryst.* (1980) B36, 2409-2411.
74. Koski, C.A.; Gayda, J.P.; Gibson, J.F.; Jones, S.F.; Williams, D. *J. Inorg. Chem.* (1982) 21, 3173-3179.
75. Steffen, W.C.; Palenik, G.J. *Acta Cryst.* (1976) B32, 298-300.
76. Gopal, R.; Rizui, S.A. *J. Ind. Chem. Soc.* (1968), 45, 13-16.
77. Hulnink, J.; Miltenburg, K. van; Oonk, H.A.J.; Schuijff, A. *J. Chem. Eng. Data* (1989) 34, 99-100.
78. Cox, J.D.; Pilcher, G. *Thermochemistry of organic and organometallic compounds.* Academic Press, London (1970).
79. Sanderson, R.T. *Inorganic Chemistry.* Van Nostrand Reinhold, New York (1967).
80. Sanderson, R.T. *J. Chem. Educ.* (1968) 45, 423-425.
81. Sanderson, R.T. *Chemical Bonds and Bond Energy.* 2nd ed., Academic Press, New York (1976).
82. Sanderson, R.T. *J. Am. Chem. Soc.* (1983) 105, 2259-2261.

83. Sanderson, R.T. *Simple Inorganics Substances*. Robert E. Krieger, Malabar, Florida (1989).
84. Wegman, D.D. et alii. *The NBS tables of chemical thermodynamics properties*. J. Phys. Chem. Reference Data (1982) 11, supplement to no 2.
85. Huheey, J.E. *Inorganic chemistry; Principle of structure and reativity*. 3rd ed., Harper International Si Edition, Cambridge (1983).
86. Pitzer, K.S. J. Amer. Chem. Soc. (1948) 70, 2140-2144.
87. Gutmann, V. *The donor acceptor approach to molecular interaction*. Plenum, New York (1987).
88. Gutmann, V. *Pure and Appl. Chem.* (1979) 51 2197-2210
89. Gutmann, V.; Resch, G.; Linert, W. *Coordination Chemistry Reviews*. (1982) 43, 133-164.
90. Vilkov, L.V.; Mastryukov, V.S.; Sadova, N.I. *Determination of the geometrical structure of free molecules*. Transl. by Sipachev, V.A.; Mir Publishers, Moscow (1983).
91. Hacking, J.M.; Pilcher, G. *J. Chem. Thermodynamics* (1979) 11, 1015-1017.
92. Cotton, F.A.; Wood, J.S. *Inorg. Chim.* (1964) 3, 245-251.
93. Haaland, A. *Angew Chem. Int. Engl. Ed.* (1989) 28, 992-1007.

94. Geerts, R.L.; Huffman, J.C.; Caulton, K.G. *Inorg. Chem.* (1986) 25, 1803-1805.
95. Abrahams, S.C.; Berntein, J.L. *Acta Cryst.* (1969) B25, 1233-1236.
96. Shearer, H.M.M.; Spencer, C.B. *Acta Cryst.* (1980) B36, 2046-2050.
97. Silva, M.A.V.R.; Pilcher, G.; Irving, R.J. *J. Chem. Thermodynamics* (1988) 20, 95-102.
98. Airoidi, C. *Thermochim. Acta* (1985) 90, 343-345.
99. Silva, M.A.V.R.; Ferrão, M.L.C.C.H. *Pure e Appl. Chem.* (1988) 60, 1225-1234.
100. Naumova, T.N.; Vvedenskaya, T.S.; Stepin, B.D. *Russian Chemical Reviews* (1972) 41, 485-494.
101. Buford, N.; Royan, B.W.; Spence, A.E.W.H.; Cameron, T.S.; Lindsen, A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 1521-1528.
102. Kirklin, D.R.; Domalski, E.S. *J. Chem. Thermodynamics* (1988) 20, 743-754.
103. Pedley, J.B.; Neylor, R.D.; Kirky, S.P. *Thermochemical data of organic compounds*. 2nd ed., Chapman and Hall, N.Y. (1986).

104. Airoidi, C.; Silva, M.L.C.P.; Chagas, A.P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 1913-1916.
105. Brock, C.P.; Schweizer, W.B.; Dunitz, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 6964-6970.
106. Sawitzki, G.; Schneriny, H.G.O. *Chem. Ber.* (1974) 107, 3266-3274.
107. Kunchur, N.R.; Truter, M.R.J. *J. Chem. Soc.* (1958) 2551-2557.
108. Kohlransch; Wagner, Z. *Phys. Chem.* (1940), B45, 229. Apud Kunchur, N.R.; Truter, M.R. *J. Chem. Soc.* (1958) 2551 - 2557.
109. Ashcroft, S.J. *J. Chem. Soc. (A)* (1970) 1020-1024.
110. Kunchur, N.R.; Truter, M.R. *J. Chem. Soc.* (1958) 3478-3484.
111. Sutton, L.E. *Tables of interatomic distance and configuration in molecules and ions.* Chem. Soc., London (1965).

APÊNDICE

ÍNDICE DO APÊNDICE

| | Página |
|--|--------|
| Tabela 1. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{dma}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 96 |
| Tabela 2. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}(\text{s}) + \text{dma}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{dma}(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 96 |
| Tabela 3. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{s}) + \text{dce}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 97 |
| Tabela 4. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + (\text{etOH} + 2\text{py}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 96 |
| Tabela 5. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{Tppo}(\text{s}) + \text{dce}(\text{l}) = \text{tppo}(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 97 |
| Tabela 6. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{s}) + \text{dce}(\text{l}) = \text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 97 |
| Tabela 7. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{s}) + \text{dce}(\text{l}) = \text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tppo}(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 98 |
| Tabela 8. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{diox}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 98 |
| Tabela 9. Variação de entalpia do processo: | |
| $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{etOH}(\text{l}) = \text{ZnCl}_2(\text{sol}) \dots \dots \dots$ | 99 |

Tabela 10. Variação de entalpia do processo:

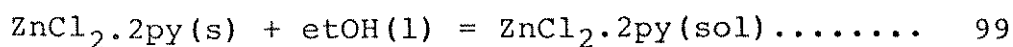


Tabela 11. Variação de entalpia do processo:

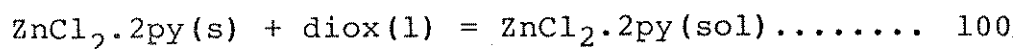


Tabela 12. Variação de entalpia do processo:

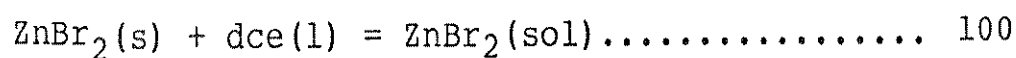


Tabela 13. Variação de entalpia do processo:

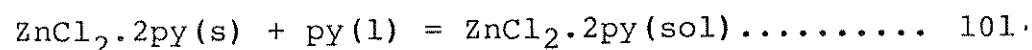


Tabela 14. Variação de entalpia do processo:

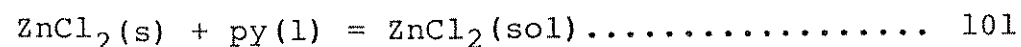


Tabela 15. Variação de entalpia do processo:

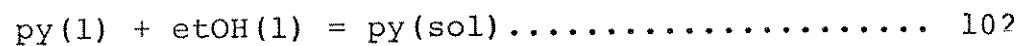


Tabela 16. Variação de entalpia do processo:

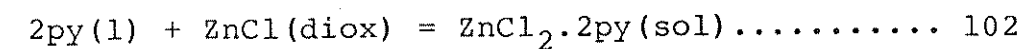


Tabela 17. Números de onda, em cm^{-1} observadas para tppo e

adutos..... 103

Tabela 18. Número de onda, em cm^{-1} , observadas para dma e

adutos..... 104

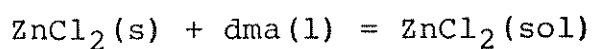
Tabela 19. Número de onda, em cm^{-1} , observadas para py e

aduto..... 105

APÊNDICE

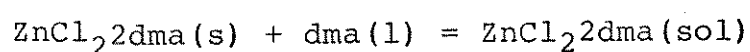
As tabelas 1 a 18 que se seguem referem-se aos dados experimentais obtidos nas determinações calorimétricas. Os valores de $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}}$ apresentados são a média \pm desvio médio. As de nº 19, 20 e 21 correspondem aos espectros obtidos na região do infravermelho.

Tabela 1. Variação de entalpia do processo:



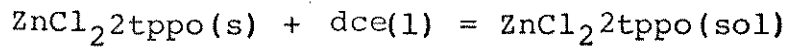
| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|---|------------------------|---------------------|----------------------|
| 54,73 | 4,01 | 36,25 | 30,53 |
| 85,93 | 6,30 | 36,25 | 49,00 |
| 34,88 | 2,55 | 18,12 | 19,23 |
| 23,30 | 1,70 | 20,14 | 13,46 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = -(77,7 \pm 0,2) \text{kJ/mol}$ | | | |

Tabela 2. Variação de entalpia do processo:



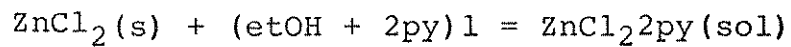
| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | Q _{obs} /J |
|--|------------------------|---------------------|---------------------|
| 35,81 | 1,15 | 2,81 | 3,42 |
| 16,17 | 0,50 | 1,20 | 1,32 |
| 33,17 | 1,06 | 1,60 | 3,15 |
| 42,42 | 1,36 | 3,01 | 3,91 |
| 32,71 | 1,05 | 2,51 | 3,18 |
| 19,63 | 0,63 | 3,01 | 1,56 |
| 29,91 | 0,96 | 2,17 | 2,47 |
| 42,51 | 1,37 | 2,01 | 3,81 |
| 28,04 | 0,90 | 2,21 | 2,29 |
| 26,36 | 0,84 | 1,61 | 2,33 |
| 13,40 | 0,43 | 1,00 | 1,24 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (30,1 \pm 0,2) \text{KJ/mol}^{\circ}$ | | | |

Tabela 3. Variação de entalpia do processo:



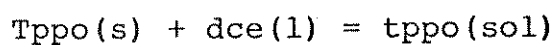
| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | Q _{obs} /J |
|---|------------------------|---------------------|---------------------|
| 20,41 | 0,29 | 0,59 | 0,54 |
| 13,76 | 0,19 | 0,59 | 0,34 |
| 27,07 | 0,39 | 0,80 | 0,77 |
| 20,20 | 0,29 | 0,49 | 0,56 |
| 15,98 | 0,23 | 0,63 | 0,47 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (20,52 \pm 0,03) \text{ KJ/mol}$ | | | |

Tabela 4 . Variação de entalpia do processo:



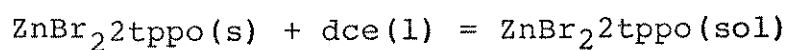
| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|--|------------------------|---------------------|----------------------|
| 58,92 | 4,322 | 8,524 | 19,750 |
| 63,35 | 4,6478 | 12,599 | 23,828 |
| 70,95 | 5,205 | 20,422 | 20,697 |
| 99,29 | 7,284 | 18,064 | 38,837 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = - (63,1 \pm 8,1)$ | | | |

Tabela 5. Variação de entalpia do processo:



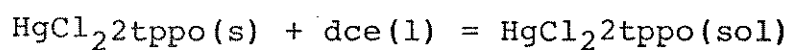
| m/mg | $n \cdot 10^4/\text{mol}$ | Q_{cal}/J | Q_{obs}/J |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 14,94 | 0,53 | 0,40 | 0,52 |
| 25,57 | 0,91 | 1,50 | 0,91 |
| 26,46 | 0,95 | 0,71 | 0,73 |
| 18,39 | 0,66 | 0,71 | 0,53 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (7,89 \pm 0,07) \text{ KJ/mol}$ | | | |

Tabela 6. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | $n \cdot 10^4/\text{mol}$ | Q_{cal}/J | Q_{obs}/J |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 15,3 | 0,195 | 0,274 | 0,239 |
| 33,14 | 0,423 | 0,412 | 0,442 |
| 23,39 | 0,299 | 0,7025 | 0,437 |
| 10,72 | 0,137 | 0,8938 | 0,218 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (9,8 \pm 0,1) \text{ KJ/mol}$ | | | |

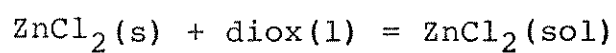
Tabela 7. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | Q _{obs} /J |
|-------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 13,37 | 0,161 | 0,605 | 0,636 |
| 59,45 | 0,717 | 2,220 | 2,343 |
| 80,2 | 0,968 | 2,623 | 3,048 |
| 57,34 | 0,692 | 2,422 | 2,197 |
| 25,73 | 0,311 | 0,807 | 0,978 |

$$\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (30,4 \pm 0,1) \text{ KJ/mol}$$

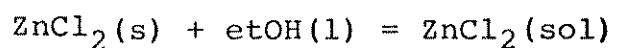
Tabela 8. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /s | -Q _{obs} /J |
|-------|------------------------|---------------------|----------------------|
| 19,52 | 1,43 | 6,043 | 4,200 |
| 29,56 | 2,168 | 7,250 | 7,620 |
| 12,99 | 0,953 | 2,600 | 2,770 |
| 23,92 | 1,755 | 4,432 | 6,466 |
| 19,52 | 1,430 | 6,043 | 4,370 |

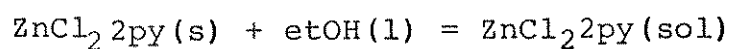
$$\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = -(42,3 \pm 1,4) \text{ KJ/mol}$$

Tabela 9. Variação de entalpia do processo:



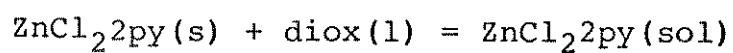
| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|---|------------------------|---------------------|----------------------|
| 30,8 | 2,25 | 5,606 | 8,869 |
| 19,69 | 1,44 | 4,638 | 5,950 |
| 41,86 | 3,07 | 12,290 | 12,470 |
| 41,34 | 3,03 | 6,045 | 12,201 |
| 47,57 | 3,49 | 10,065 | 14,200 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = - (40,49 \pm 0,01) \text{ KJ/mol}$ | | | |

Tabela 10. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | Q _{obs} /J |
|---|------------------------|---------------------|---------------------|
| 28,08 | 0,953 | 3,025 | 4,476 |
| 12,83 | 0,435 | 3,025 | 2,106 |
| 32,95 | 1,118 | 4,430 | 5,173 |
| 9,28 | 0,315 | 1,409 | 1,438 |
| 6,73 | 0,228 | 0,805 | 1,109 |
| 9,92 | 0,336 | 1,409 | 1,582 |
| 5,30 | 0,179 | 0,806 | 0,911 |
| 46,65 | 1,584 | 7,054 | 7,430 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (46,5 \pm 0,3) \text{ KJ/mol}$ | | | |

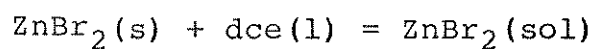
Tabela 11. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | Q _{obs} /J |
|-------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 11,68 | 0,396 | 1,632 | 1,549 |
| 18,67 | 0,633 | 2,044 | 2,220 |
| 13,58 | 0,461 | 1,209 | 1,496 |
| 19,3 | 0,655 | 2,216 | 1,952 |

$\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = (24,0 \pm 0,5) \text{ KJ/mol}$

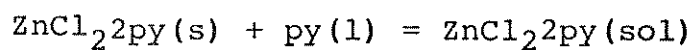
Tabela 12. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|-------|------------------------|---------------------|----------------------|
| 15,67 | 0,695 | 0,747 | 0,802 |
| 16,15 | 0,716 | 0,759 | 0,692 |
| 22,56 | 1,400 | 0,910 | 1,260 |

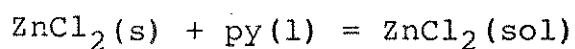
$\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = - (7,3 \pm 0,2) \text{ KJ/mol}$

Tabela 13. Variação de entalpia do processo:



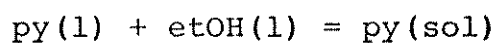
| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|---|------------------------|---------------------|----------------------|
| 6,92 | 0,235 | 2,352 | 1,759 |
| 4,96 | 0,168 | 0,802 | 1,165 |
| 20,34 | 0,690 | 4,225 | 4,225 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = - (57,0 \pm 0,3) \text{ KJ/mol}$ | | | |

Tabela 14. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|--|------------------------|---------------------|----------------------|
| 10,66 | 0,782 | 8,308 | 7,437 |
| 19,71 | 1,446 | 11,081 | 11,883 |
| 19,71 | 1,466 | 11,081 | 13,280 |
| 26,71 | 1,959 | 16,117 | 17,952 |
| $\Delta_{\text{diss}}^{\text{H}} = -(88,4 \pm 0,1) \text{ KJ/mol}$ | | | |

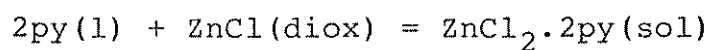
Tabela 15. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|--------|------------------------|---------------------|----------------------|
| 143,50 | 18,14 | 2,620 | 3,139 |
| 177,74 | 22,47 | 3,426 | 4,895 |
| 195,81 | 24,70 | 3,628 | 4,091 |
| 245,92 | 31,09 | 2,821 | 5,316 |

$$\Delta_{\text{diss}} H = - (1,4 \pm 0,7) \text{ KJ/mol}$$

Tabela 16. Variação de entalpia do processo:



| m/mg | n.10 ⁴ /mol | Q _{cal} /J | -Q _{obs} /J |
|--------|------------------------|---------------------|----------------------|
| 115,42 | 14,592 | 14,109 | 30,264 |
| 151,29 | 19,12 | 22,37 | 40,203 |
| 191,06 | 24,15 | 18,14 | 46,357 |
| 247,75 | 31,30 | 18,14 | 56,380 |

$$\Delta_{\text{diss}} H = - (15,2 \pm 9,4) \text{ KJ/mol}$$

Tabela 17. Números de onda, em cm^{-1} observadas para tppo e adutos.

| Atribuição | tppo | | ZnCl ₂ 2tppo | ZnBr ₂ 2tppo | HgCl ₂ 2tppo |
|------------------------------|-----------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Observada | Literatura ⁵³ | Observada | Observada | Observada |
| $\nu_{\text{C-p}}$ simét. | 440 w | 445 w | 440 w | 440 w | 442 w |
| Fenil | 452 w | 456 w | 452 w | 458 w | 490 w |
| s/atrib. | 500 m | 505 m | 510 m | - | - |
| $\delta_{\text{C-p}}$ assim. | 532 vs | 540 vs | 533 vs | 535 vs | 535 vs |
| Fenil δ_{CCC} | 616 vw | 616 vw | 616 vw | 615 vw | 612 vw |
| Fenil δ_{CCC} | 693 vs | 695 vs | 690 vs | 690 vs | 690 vs |
| Fenil δ_{CCC} | 719 vs | 719 vs | 720 vs | 724 vs | 718 vs |
| Fenil δ_{CH} | 745 om | 747 om | 749 m | 745 m | 742 m |
| Fenil δ_{CH} | 750 m | 752 m | 757 m | 755 om | 751 m |
| Fenil δ_{CCC} | 990 m | 996 m | 999 m | 998 m | 993 m |
| Fenil δ_{CH} | 1021 w | 1026 w | 1025 m | 1025 m | 1021 m |
| Fenil δ_{CH} | 1070 w | 1072 w | 1070 m | 1069 w | 1068 w |
| Fenil δ_{CCC} | 1092 w | 1099 m | 1090 m | 1089 m | 1082 m |
| $\delta_{\text{C-H}}$ | 1118 vs | 1121 vs | 1118 vs | 1118 s | 1113 vs |
| $\nu_{\text{P=O}}$ | 1182 s | 1191 vs | 1152 s | 1149 s | 1159 s |
| | 1189 om | | 1180 om | 1172 om | 1165 om |
| Fenil δ_{CH} | 1308 w | 1312 w | 1309 w | 1310 w | 1308 w |
| Fenil δ_{CC} | 1433 s | 1442 s | 1432 vs | 1430 vs | 1430 vs |
| Fenil δ_{CC} | 1460 vs | 1487 m | 1455 m | 1460 m | 1455 m |
| Fenil δ_{CC} | 1590 w | 1592 w | 1585 m | 1588 m | 1590 m |
| $\Delta\nu_{\text{P=O}}$ | - | - | -30, -9 | -33, -17 | -23, -24 |

om = ombro

m = média

vs = muito forte

s = forte

vw = muito fraca

w = fraca

 δ = deformação ν = frequência de estiramento

Tabela 19 Número de onda, em cm^{-1} , observadas para py e aduto.

| Atribuições | Piridina | | ZnCl ₂ 2py | | $\Delta\nu$ |
|---|-----------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------|
| | Observada | Literatura ⁴⁷ | Observada | Literatura ²⁹ | |
| $\nu_{\text{C-H}}$ fora do plano | 700 s | 705 vs | 685 cm 695 s | 699 vs | - 5 |
| Deformação do anel fora do plano | 742 m | 748 s | 749 cm 758 s | 749 s | +16 |
| Respiração do anel | 985 m | 995 vs | 1010 m | 1015 s | +25 |
| | 1025 s | 1034 vs | 1040 s | 1045 s | +15 |
| $\delta_{\text{C-H}}$ no plano | 1062 m | 1070-1220 s | 1065 s | 1070 m | + 3 |
| | 1140 m | | 1150 m | 1160 m | +10 |
| | 1211 m | | 1210 s | 1218 s | - 1 |
| $\nu_{\text{C-C}}$ + CN simet. e assimet. | 1310 s | 1310-1592 s | 1375 m | 1375 s | +65 |
| | 1478 m | | 1445 vs | 1449 vs | +33 |
| | 1578 s | | 1482 m | 1488 m | +96 |
| | 1592 m | | 1610 vs | 1610 m | +18 |
| $\nu_{\text{C-H}}$ | 2998 m | 3000-3100 m | 2361 w | - | - |
| | 3020 m | | | | |
| | 3045 m | | | | |
| | 3070 m | | | | |