

Este exemplar corresponde à redação
final da tese defendida por MLCPS
e aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas, 20 de março de 1985
Celso de Oliveira

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

LPAC - Adutos

Termoquímica de Adutos de ligantes
heterocíclicos com cloretos de
zinco, cádmio e mercúrio

Maria Lucia Caetano Pinto da Silva

Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr. Claudio Airolidi

Campinas - 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- ao Prof.Dr. Claudio Airoidi, pela orientação e apoio durante a execução deste trabalho;
- a Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas;
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas concedidas;
- ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões e discussões;
- ao Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem pela co-orientação, no período em que o Prof.Dr. Claudio Airoidi, encontrava-se no exterior;
- à Diretoria do Colégio Técnico Conselheiro Antonio Prado (COTICAP), pelo uso do calorímetro de combustão;
- aos colegas Otom A. de Oliveira, F.P. Assunção, José C. Queiróz e Josefa Marileide M.M. Lira, pelas discussões;
- as amigas Neusa C. Moraes e Cássia R. Rigoletto, pela ajuda técnica;
- a Sra. Marilza Vezehaci Roque pela paciência e presteza durante o serviço datilográfico;
- aos professores e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, pela amizade;
- ao Centro de Pesquisas da Rhodia em Paulínia, pela análises elementares de C, N e H.

Dedico este trabalho:

*à minha mãe e irmãos
pelo estímulo e compreensão*

*Ao meu marido e amigo
Gilberto, pela ajuda
contínua no decorrer
deste trabalho e ao
neném que vai chegar,
com muito amor e carinho.*

ÍNDICE

Página

	Página
1. Introdução.....	1
1.1. Elementos do Grupo IIB: Zn, Cd e Hg.....	1
1.2. Ligantes: py, bipy, phen, pyO e bipyO ₂	3
1.3. Adutos entre Ligantes Heterocíclicos e Hale- tos Metálicos.....	8
1.4. Adutos de py, bipy, phen, pyO e bipyO ₂ com cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio.....	12
1.5. Referências Bibliográficas.....	18
2. Objetivos.....	22
3. Parte Experimental.....	24
3.1. Preparação e Purificação dos Sais e Ligantes....	24
3.2. Purificação dos Solventes.....	26
3.3. Preparação dos Adutos.....	26
3.4. Análises Elementares.....	27
3.4.1. Análise de Zinco.....	28
3.4.2. Análise de Cloreto.....	29
3.4.3. Análise de C, H e N.....	29
3.5. Determinações dos Intervalos de Fusão.....	30
3.6. Medidas de Condutância.....	30
3.7. Espectrometria de Massa.....	30
3.8. Análises Termogravimétricas.....	31
3.9. Espectros na Região do Infravermelho.....	31
3.10. Medidas das Energias Internas de Combustão da piridina-N-óxido; 2,2'-bipiridina e 2,2'-bipi- ridina-N,N'-dióxido.....	31
3.11. Medidas das Entalpias de Fusão da 2,2'-bipiri- dina e 1,10-fenantrolina; Entalpia de Fusão da	

piridina-N-óxido e Entalpia de Decomposição da 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido.....	36
3.12. Medidas das Capacidades Caloríficas da piridi- na-N-óxido em Fase Líquida, da 2,2'-bipiridina- e 1,10-fenantrolina em Fase Sólida e Líquida.	38
3.13. Entalpias de Mudanças de Estado Físico dos Adutos.....	39
3.14. Medidas Calorimétricas em Solução.....	39
3.15. Referências Bibliográficas.....	45
4. Resultados e Discussões.....	47
4.1. Análises Elementares.....	47
4.2. Termogravimetria.....	47
4.2.1. Compostos de Zinco.....	51
4.2.2. Compostos de Cádmio.....	61
4.2.3. Compostos de Mercúrio.....	62
4.3. Intervalos de "Fusão".....	62
4.4. Condutância Molar.....	63
4.5. Espectros de Massa.....	65
4.6. Espectros de Absorção na Região do Infraverme- lho.....	70
4.6.1. Espectro Infravermelho da piridina....	70
4.6.1.1. Espectros Infravermelho de Adu- tos com piridina.....	71
4.6.2. Espectro Infravermelho da 2,2'-bipiri- dina.....	74
4.6.2.1. Espectros Infravermelho de Adu- tos com 2,2'-bipiridina.....	75
4.6.3. Espectro Infravermelho da 1,10-fenantro- lina.....	78

	Página
4.6.3.1. Espectros Infravermelho de Adu tos com 1,10-fenantrolina.....	79
4.6.4. Espectros Infravermelho da piridina-N-óxido....	82
4.6.4.1. Espectros infravermelho de Adu tos com piridina-N-óxido.....	83
4.6.5. Espectro Infravermelho da 2,2'-bipiridi na-N-N'-dióxido.....	86
4.6.5.1. Espectros Infravermelho de Adu tos com 2,2'-bipiridina-N,N'-dió xido.....	87
4.7. Determinação das Entalpias de Dissolução ($\Delta H_S^\ominus$).	92
4.7.1. Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta H_R^\ominus$).....	97
4.8. Entalpia Padrão de Formação da 2,2'-bipiridi na, piridina-N-óxido e 2,2'-bipiridina-N-N'- dióxido.....	103
4.8.1. Calibração do Aparelho.....	104
4.8.2. Energia Interna de Combustão da piridi na-N,óxido; 2,2'-bipiridina e 2,2-bipi ridina-N-N'-dióxido.....	107
4.8.3. Cálculo das entalpias padrão de combus tão da 2,2'-bipiridina, da piridina-N- óxido e da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxi do.....	110
4.8.4. Cálculo das entalpias padrão de forma ção da 2,2'-bipiridina, da piridina-N- óxido e da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxi do.....	112
4.9. Entalpias Padrão de Sublimação da 2,2'-bipiri dina e 1,10-fenantrolina.....	114

	Página
4.9.1. Entalpias Padrão de Fusão da 2,2'-bipi ridina e 1,10-fenantrolina.....	115
4.9.2. Entalpias Padrão de Vaporização da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina....	118
4.9.2.1. Entalpia Padrão de Vaporização da 2,2'-bipiridina.....	120
4.9.2.2. Entalpia Padrão de Vaporização da 1,10-fenantrolina.....	124
4.9.3. Capacidades Caloríficas da 2,2'-bipiri dina e da 1,10-fenantrolina em Fase Sól ida e Líquida.....	126
4.9.4. Capacidades Caloríficas da 2,2'-bipiri dina e 1,0-fenantrolina em Fase Gasosa.	129
4.9.5. Cálculo das Entalpias Padrão de Sublima ção ($\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$) a 298K para a 2,2'-bipiridi na e 1,10-fenantrolina.....	132
4.10. Entalpia Padrão de Formação da 1,10-fenantroli na a 298K.....	133
4.11. Entalpias Padrão de Formação da piridina-N-óxi do e da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido em Fase Gasosa.....	136
4.12. Entalpias Padrão de Sublimação da piridina-N- óxido e da 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido.....	139
4.13. Entalpia de Fusão da piridina-N-óxido e Ental pia de Decomposição da 2,2'-bipiridina-N-N'- dióxido.....	140
4.14. Capacidade Calorífica da piridina-N-óxido na Fase Líquida.....	142

	Página
4.15. Entalpias de Mudanças de Estado Físico.....	142
4.16. Entalpias Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta H_f^\ominus$)..	146
4.17. Entalpias Reticular dos Adutos ($\Delta H_M^\ominus$).....	147
4.18. Entalpias Padrão de Decomposição dos Adutos ($\Delta H_D^\ominus$).....	148
4.19. Entalpias Padrão de Reação na Fase Gasosa ($\Delta H_g^\ominus$)..	153
4.20. Entalpias Padrão de Ligação Metal-Ligante [$\bar{D}(M-L)$].....	154
4.21. Referências Bibliográficas.....	159
5. Conclusões.....	164
6. Apêndice A.....	168
7. Apêndice B.....	189
8. Apêndice C.....	192
9. Apêndice D.....	195

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
Tabela 1 - Entalpias de solução do THAM em 100 ml de HCl 0,1M.....	43
Tabela 2 - Resultados das análises elementares dos adutos.....	48
Tabela 3 - Resultados de termogravimetria e intervalos de fusão.....	49
Tabela 3a - Continuação da tabela 3.....	50
Tabela 4 - Faixas de condutâncias molares para cada ti po de eletrólito em nitrometano.....	64
Tabela 5 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a piri- dina e seus adutos.....	72
Tabela 6 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a 2,2'- bipiridina e seus adutos.....	76
Tabela 7 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a 1,10- fenantrolina e seus adutos.....	80
Tabela 8 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a piri- dina-N-óxido e seus adutos.....	84
Tabela 9 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a 2,2'- bipiridina-N,N'-dióxido e seus adutos.....	88
Tabela 10 - Entalpias padrão dos processos de dissolução ...	98
Tabela 11 - Variação da entalpia do processo phen(s) + ($\text{NH}_2\text{EtOH} + 3 \text{ DMSO}$) = phen (sol.).....	100
Tabela 12 - Variação da entalpia do processo $\text{HgCl}_2(\text{s}) +$ phen(sol.) = $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}(\text{sol.})$	100
Tabela 13 - Variação de entalpia do processo $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}(\text{s}) +$ ($\text{NH}_2\text{EtOH} + 3 \text{ DMSO}$) = $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}(\text{sol.})$	100
Tabela 14 - Entalpia das reações de dissolução ($\Delta H_1^\ominus$,	

	Página
$\Delta H_2^\ominus$ e $\Delta H_3^\ominus$) e entalpias padrão de reação ácido-base dos adutos ($\Delta H_R^\ominus$).....	102
Tabela 15 - Dados obtidos na combustão de uma amostra de 384,67 mg de ácido benzóico.....	105
Tabela 16 - Dados obtidos na calibração com ácido benzóico.....	107
Tabela 17 - Dados referentes à combustão da bipy a 298K	109
Tabela 18 - Dados referentes à combustão de pyO a 298K	109
Tabela 19 - Dados referentes à combustão da bipyO ₂ a 298K.....	110
Tabela 20 - Calibração com 4,44 mg de Índio metálico..	116
Tabela 21 - Entalpia de fusão da bipy.....	117
Tabela 22 - Entalpia de fusão da phen.....	117
Tabela 23 - Dados utilizados para o cálculo das entalpias de vaporização e seus valores.....	125
Tabela 24 - Capacidades caloríficas da bipy e phen...	127
Tabela 25 - Dados para o cálculo de $C_p^\ominus(g)$ da bipy....	131
Tabela 26 - Dados para o cálculo de $C_p^\ominus(g)$ da phen....	132
Tabela 27 - Resumo dos Parâmetros Energéticos para a bipy e phen.....	133
Tabela 28 - Entalpias de mudanças de estado físico dos ligantes (kJ mol ⁻¹).....	141
Tabela 29 - Entalpias de mudanças de estado físico dos adutos.....	143
Tabela 30 - Dados de entalpia de decomposição obtidos através da calorimetria em solução e da calorimetria diferencial.....	144
Tabela 31 - Entalpias de Sublimação e Formação dos Ligantes e cloretos metálicos.....	151
Tabela 32 - Síntese dos resultados termoquímicos.....	152

ÍNDICE DAS FIGURAS		Página
Figura 1	- Calorímetro de combustão tipo Berthelot-Mahler.....	33
Figura 2	- Bomba de combustão.....	34
Figura 3	- Parte básica do Calorímetro Exploratório Diferencial.....	36
Figura 4	- Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1.....	41
Figura 5	- Ampolas utilizadas em calorimetria de solução.....	43
Figura 6	- Curva termogravimétrica do aduto ZnCl ₂ .py	52
Figura 7	- Curva termogravimétrica do aduto ZnCl ₂ .2pyO.....	53
Figura 8	- Curva termogravimétrica do aduto 2ZnCl ₂ .3bipyO ₂	54
Figura 9	- Curva termogravimétrica do aduto ZnCl ₂ .phen.....	55
Figura 10	- Curva termogravimétrica do aduto CdCl ₂ .py.....	56
Figura 11	- Curva termogravimétrica do aduto CdCl ₂ .pyO.....	57
Figura 12	- Curva termogravimétrica do aduto CdCl ₂ .bipy.....	58
Figura 13	- Curva termogravimétrica do aduto CdCl ₂ .bipyO ₂	59
Figura 14	- Curva termogravimétrica do aduto HgCl ₂ .pyO.....	60
Figura 15	- Espectro de massa do ligante bipyO ₂	67

	Página
Figura 16 - Espectro de massa do aduto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$.	68
Figura 17 - Espectro de massa do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$...	69
Figura 18 - Banda de estiramento C=N na py livre e no aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	73
Figura 19 - Banda de estiramento C=N na bipy livre e no aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$	77
Figura 20 - Banda de estiramento C=N na phen livre e no aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	81
Figura 21 - Banda de estiramento N-O para a pyO livre e para o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	85
Figura 22 - Espectro infravermelho do ligante livre bipyO_2	89
Figura 23 - Espectro infravermelho do aduto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	90
Figura 24 - Entalpograma de dissolução da phen(s) em $(\text{NH}_2\text{EtOH} + 3 \text{ DMSO})$	94
Figura 25 - Entalpograma de dissolução do HgCl_2 em solução de phen.....	94
Figura 26 - Entalpograma de dissolução do $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$ em $(\text{NH}_2\text{EtOH} + 3 \text{ DMSO})$	96
Figura 27 - Gráfico referente aos valores da tabela 13	101
Figura 28 - Curva obtida na reação de combustão de 384,67 mg de ácido benzóico.....	106
Figura 29 - Entalpias padrão de formação dos ligantes py, pyO, bipy, bipyO_2 e phen.....	113
Figura 30 - Curvas de transição para a fusão: do índio (a) e da phen (b).....	119
Figura 31 - Termogramas típicos utilizados para o cálculo	

	Página
lo da $\text{Cp}^\ominus$ da phen em fase sólida.....	128
Figura 32 - Curva obtida para a decomposição da bipyO_2	141
Figura 33 - Entalpia padrão de ligação metal-ligante dos compostos: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = py e pyO), $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$, $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$ (L = py, bipy, pyO, bipyO_2 e phen e M = Cd e Hg) e $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}$ (L = bipy e phen).....	156
Figura 34 - Entalpia padrão de ligação metal-ligante dos compostos $\text{MCl}_2(\text{tu})_4$; $\text{MCl}(\text{pa})_2$; $\text{MCl}_2(\text{tepo})_2$; $\text{MCl}_2(\text{tppo})_2$ e $\text{MCl}_2 \cdot \text{da}$	158

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

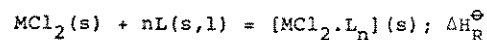
Py	= Piridina
PyO	= Piridina-N-Óxido
Bipy	= 2,2'-bipiridina
BipyO ₂	= 2,2'-bipiridina-N-N'-Óxido
Phen	= 1,10-fenantrolina
⊖	= indica função padrão
$\Delta H^\ominus$	= variação de entalpia padrão
$\Delta H_R^\ominus$	= entalpia padrão de reação ácido-base em fase condensada
$\Delta H_S^\ominus$	= entalpia padrão de dissolução
$\Delta H_F^\ominus$	= entalpia padrão de formação
$\Delta H_C^\ominus$	= entalpia padrão de combustão
$\Delta H_D^\ominus$	= entalpia padrão de decomposição
$\Delta H_M^\ominus$	= entalpia padrão reticular
$\Delta H_g^\ominus$	= entalpia padrão de reação em fase gasosa
$\bar{D}(M-L)$	= entalpia padrão de ligação metal-ligante
$\Delta H_{fus}^\ominus$	= entalpia padrão de fusão
$\Delta H_v^\ominus$	= entalpia padrão de vaporização
$\Delta H_{sub}^\ominus$	= entalpia padrão de sublimação
$C_p^\ominus$	= capacidade calorífica padrão à pressão constante
T	= temperatura absoluta
K	= Kelvin
R	= constante universal dos gases
ΔU	= variação de energia interna
Q	= calor
kJ	= quilo-Joule
n	= número de moles
t	= tempo

s	= sólido
l	= líquido
g	= gás
Λ_M	= condutância molar
T_C	= temperatura crítica
T_V	= temperatura de vaporização
T_D	= temperatura de decomposição
T_{fus}	= temperatura de fusão
NH ₂ EtOH	= monoetanolamina
DMSO	= dimetilsulfóxido
EtOH	= etanol
HNO ₃	= ácido nítrico
HCl	= ácido clorídrico
MeOH	= metanol
P_C	= pressão crítica
Δp	= incrementos da pressão crítica
sol.	= solução
pm	= picometro
RMN	= Ressonância Magnética Nuclear
RQN	= Ressonância de Quadripolo Nuclear

RESUMO

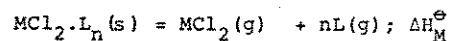
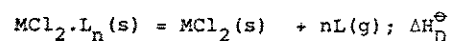
Os adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}_2$ ($\text{L} = \text{py}$ e pyO), $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{bipy}$ e phen), $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ e $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$ (onde $\text{M} = \text{Cd}$ e Hg e $\text{L} = \text{py}$, pyO , bipy , bipyO_2 e phen), foram caracterizados por análise elemental, pontos de fusão, termogravimetria e espectros na região do infravermelho.

A partir dos valores das entalpias padrão de dissolução dos cloretos, dos ligantes e dos adutos em solventes calóricos apropriados, calculou-se as entalpias padrão da reação



As entalpias padrão de formação ($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$) foram calculadas utilizando-se os valores de $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$, e os de entalpias padrão de formação dos ligantes, cujos valores foram determinados através de calorimetria de combustão.

Foram determinados ainda, outros parâmetros termoquímicos, tais como as entalpias padrão $\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}$ e $\Delta H_{\text{M}}^{\ominus}$ referentes às equações:



necessitou-se para isso, determinar as entalpias padrão de vaporização e sublimação dos ligantes, exceto para a piridina.

Os dados de ponto de fusão, termogravimetria e espectro de massa indicam que possivelmente estes compostos não exis-

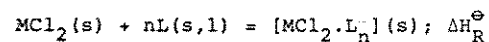
tam, pelo menos em quantidades apreciáveis, no estado gasoso. Pode-se estimar também as entalpias de ligação metal-ligante.

O parâmetro $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ nos possibilitou estabelecer a ordem de acidez relativa dos cloretos metálicos perante as bases (py , pyO , bipy , bipyO_2 e phen), obedecendo a sequência $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ assim como a ordem de basicidade relativa dos ligantes para os compostos de CdCl_2 e HgCl_2 que foi: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{py} > \text{bipy} > \text{phen}$. $\Delta H_{\text{M}}^{\ominus}$ é proposto como o melhor parâmetro para caracterizar energeticamente os adutos estudados.

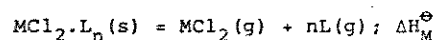
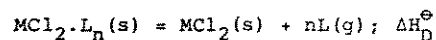
SUMMARY

The adducts $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}_2$ ($\text{L} = \text{py}$ and pyO), $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = \text{bipy}$ and phen), $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ and $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$ (where $\text{M} = \text{Cd}$, Hg and $\text{L} = \text{py}$, pyO , bipy , bipyO_2 , phen), were characterized by elemental analysis, melting point, thermogravimetry and infrared spectra.

From the values of standard enthalpy of dissolution of chlorides, ligands and adducts in appropriate calorimetric solvents, it was calculated the standard enthalpies of the reaction



The standard enthalpies of formation ($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$) were calculated by using $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ values, the standard enthalpies of formation of ligands, whose values were determined by means of combustion calorimetry. It was also determined, other thermochemical parameters, such as standard enthalpies $\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}$ and $\Delta H_{\text{M}}^{\ominus}$ concerning to the equations:



Except for pyridine, the standard enthalpies of vaporization and sublimation of ligands were determined.

The melting point, thermogravimetric and mass spectra data indicated that these compounds possibly do not exist in appreciable amount in gaseous phase. The metal-ligand bond enthalpies could be also estimated.

$\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ parameter enable us to establish the relative acidity order of the metallic chlorides concerning the bases(py ,

pyO , bipy , bipyO_2 and phen), resulting the sequence $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$, as well as the relative basicity order for the CdCl_2 and HgCl_2 compounds: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{py} > \text{bipy} > \text{phen}$.

$\Delta H_{\text{M}}^{\ominus}$ is proposed as a better parameter to characterize energetically the adducts studied.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Elementos do Grupo IIB: Zn, Cd e Hg

Os metais zinco, cádmio e mercúrio pertencentes ao grupo IIB, formam íons com estado de oxidação II (1) apresentam do configuração eletrônica d^{10} . Todos os elementos deste grupo possuem dois elétrons além de uma camada d completa (2). Da remoção dos elétrons resultam complexos bivalentes e o estado de oxidação +2 é característico do grupo. Como a camada d está completa e não está disponível para ligações, os elementos apresentam poucas propriedades associadas com os elementos de transição típicos. Não apresentam valência variável e muitos dos seus compostos são brancos. São pequenas as semelhanças entre os elementos do grupo II com estrutura s^2 e o grupo do zinco $d^{10}s^2$, muito embora os dois grupos apresentem os metais em estado de oxidação bivalentes. Entretanto, o grupo do zinco é mais nobre, mais covalente, possui maior facilidade para formar complexos e é menos básico. Estes elementos formam complexos facilmente, com os íons cianetos, amônia e aminas, íons haletos e muitos outros ligantes, apresentando comportamento semelhante aos metais de transição.

A tendência em formar compostos de coordenação está relacionada com o caráter de moleza e dureza dos íons metálicos (3). O zinco é tipicamente um ácido duro e portanto tende a formar ligações com fluor e oxigênio, que são bases duras. Já o mercúrio que é um ácido mole, tende a formar compostos de coordenação mais estáveis com halogênios, carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre, que são bases moles(1). Como era esperado, o

cádmio possui comportamento intermediário entre o zinco e o mercúrio (4).

Os haletos de zinco (cloreto, brometo e iodeto), possuem geometria tetraédrica, sendo que quatro haletos estão coordenados em torno de cada átomo metálico, e cada haleto fica coordenado a dois átomos de metal (5,6).

Os haletos de mercúrio, apresentam estruturas octaédricas distorcidas, sendo que o átomo de mercúrio fica envolvido por seis haletos, onde apenas dois coordenam-se diretamente ao metal. Os outros quatro haletos ficam ligados por forças de Van der Waals. Cada haleto envolve-se com três átomos de mercúrio, ficando coordenado a um deles e ligando-se aos outros dois por forças de Van der Waals(5,6).

Os haletos de cádmio (cloreto, brometo e iodeto), tem geometria octaédrica, onde cada átomo metálico está coordenado a seus haletos e cada haleto coordenado a três átomos de cádmio (5,6).

Mercúrio(II) tende a formar complexos bivalentes e forma ligações que são aparentemente mais fortes e mais covalente que as formadas pelos complexos tetraédricos de Cádmio(II) e Zinco(II) (7).

Para que ocorra a formação de compostos de coordenação, é necessário que ocorra rompimento das ligações metal-haleto para que haja a formação de ligações metal-ligante.

Tem-se uma interação ácido-base de Lewis, quando uma substância contendo um par de elétrons livres(base), interage com outra deficiente de elétrons (ácido) para formar um composto de coordenação (aduto) (8).

O zinco e o cádmio, geralmente possuem número de coordenação

denação igual a quatro. Estes metais formam poucos complexos com número de coordenação seis (2). O cádmio possui uma pequena tendência para ter número de coordenação dois, mas isto é muito mais marcante nos complexos de mercúrio.

Como descrito anteriormente, o zinco, o cádmio e o mercúrio apresentam comportamento diferente em relação ao ligante. Com o objetivo de se analisar este comportamento, estudos vem sendo feito neste Instituto, sobre adutos formados por sais destes elementos (Zn, Cd e Hg), com moléculas orgânicas neutras contendo como átomos doadores oxigênio e ou nitrogênio. Escolheu-se para este estudo, ligantes heterocíclicos tais como: piridina (py); 2,2'-bipiridina (bipy); 1,10-fenantrolina (phen); piridina-N-óxido (pyO) e 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido (bipyO₂).

1.2. Ligantes: py, bipy, phen, pyO e bipyO₂

Os heterocíclicos são compostos cíclicos nos quais um ou mais átomos de carbono do anel são substituídos por um outro átomo. As aminas aromáticas atuam como doadores de pares de elétrons através de seu heteroátomo nitrogênio, assim como os aminóxidos aromáticos, através de seu oxigênio, para haver a coordenação.

Primeiramente, consideremos o heterociclo aromático hexagonal, piridina. Este classifica-se como composto aromático, em virtude das propriedades que apresenta: resiste à reações de adição mas entra facilmente em reações de substituição eletrofílica.

Na piridina, o átomo de nitrogênio, apresenta um par de elétrons não compartilhados em orbital sp², não fazendo par

te da nuvem π do anel e portanto encontrando-se disponível para ser compartilhado com ácidos. Em consequência desta configuração eletrônica, o átomo de nitrogênio transmite à piridina caráter básico forte.

As diiminas heterocíclicas bidentadas 2,2'-bipiridina (bipy) e 1,10-fenantrolina (phen) estão entre os melhores agentes de coordenação conhecidos. A bipy foi sintetizada por Fritz Blau (9) em 1888, e descobriu então sua excepcional habilidade em formar sais ferrosos de intensa coloração vermelha. Dez anos mais tarde Blau sintetizou a phen e demonstrou sua similaridade com a bipy. Estes dois ligantes são membros de uma classe de compostos orgânicos que contém o grupo diimina aromático (=N-C-C-N=).

A forte habilidade em coordenar-se destes ligantes é considerada como resultado da ligação $d\pi - p\pi$ entre o íon metálico e o ligante que concede algum caráter aromático ao anel coordenado de cinco membros.

O valor potencial dos compostos de Blau como reagentes colorimétricos para ferro, foram evidenciados em suas publicações, bem como a possibilidade de uso dos complexos de ferro(II) como indicadores de oxí-redução. Aparentemente G. Bode (10) foi o primeiro a usar o reagente de Blau para fins quantitativos, determinando ferro em cerveja.

A partir da década de 50, os complexos metálicos com bipy e phen, passaram a ser amplamente estudados (11-13). Nos complexos metálicos de bipy, o ligante geralmente não é planar, envolvendo torsão dos dois anéis aromáticos sobre a ligação 2,2'. Por outro lado, a phen é geralmente um ligante planar.

Se a coordenação da bipy e phen ocorrem através de seus dois átomos de nitrogênio, mudanças positivas nas frequências de vibração do anel devem surgir (14,15). Na região entre 1600-1000 cm^{-1} ocorrem mudanças no estiramento (γ) C-C e estiramento C-N. Outra mudança observada é a da deformação C-H na região de 760 cm^{-1} .

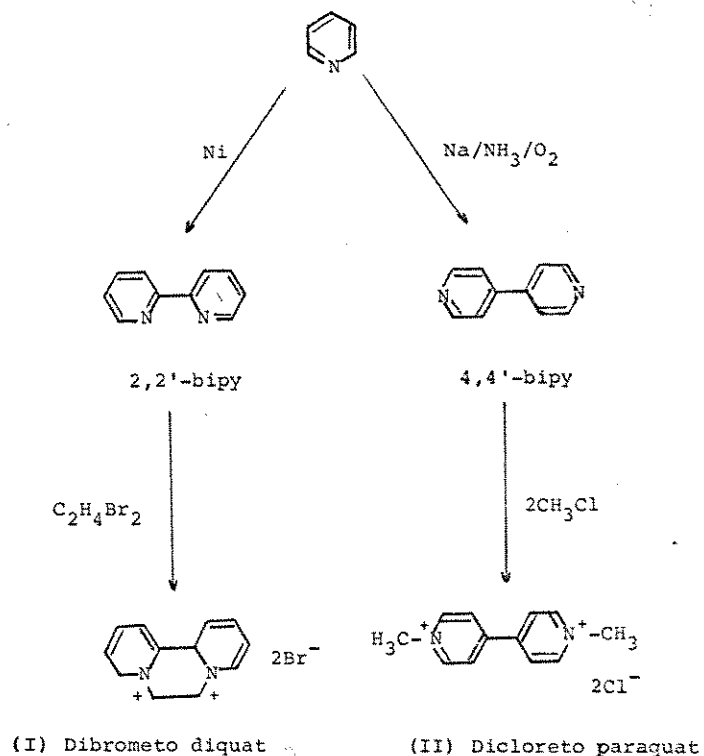
O interesse teórico e prático na química dos compostos de Blau continua a crescer. A literatura há muito vem abordando sobre estudos e usos diversos destes compostos e seus complexos metálicos (10).

Eles tem seu emprego como bacteriostáticos e fungicidas, tintas e óleos secantes, enzimas inibidoras e ativantes, agentes de polimerização, etc.

Vejamos por exemplo as substâncias "Diquat" (I) e "Paraquat" (II), que são os mais importantes herbicidas do grupo da bipyridina, primeiramente descritos por Brian e colaboradores (16) em 1958. São utilizados comercialmente como sais: "Diquat" (dibrometo de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridíneo) e "Paraquat" (dicloreto de 1,1'-dimetil-4,4'-bipiridíneo).

Estes dois herbicidas são sintetizados a partir da piridina. A dimerização é seguida por abstração de hidrogênio, dando a 2,2' ou 4,4'-bipyridina de acordo com as condições da reação, conforme esquema da página seguinte.

Os aminóxidos aromáticos piridina-N-óxido (pyO) e 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido (bipyO₂), atuam como doadores de pares de elétrons, formando adutos moleculares e complexos com uma variedade de moléculas receptoras, tais como sais metálicos, halogênios e compostos orgânicos (17). Entre os anos 50 e 60, grande número de trabalhos, sobre síntese e caracterização de



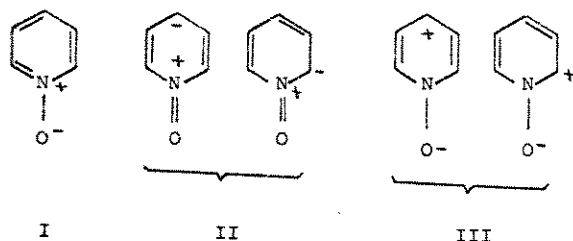
complexos metálicos com aminóxidos aromáticos surgiram. Nestes complexos o N-óxido coordena-se como um ligante oxigenado unidentado ("oxo") (18-20).

Mais tarde, surgem os complexos metálicos de N-N'-dióxido de diiminas aromáticas, coordenando-se como um ligante oxigenado bidentado ("dioxo") (17).

Os aminóxidos aromáticos tem propriedades distintas de suas respectivas amins aromáticas. Isto devido ao grupo $\text{N}^+ - \text{O}^-$ ser fortemente polarizado em ambas as direções, podendo atuar como grupo doador ou receptor de elétrons, facilitando reações de substituição eletrofílicas e nucleofílicas (18). Já para as amins aromáticas a substituição eletrofílica não é fa

cilitada. O par de elétrons isolados de uma amina alifática ocupa um orbital sp^3 , e tem aproximadamente a estrutura de um tetraedro regular. Nos aminóxidos aromáticos entretanto, o par de elétrons isolados do nitrogênio, estão sobre orbital sp^2 , de forma que a ligação N-O está no mesmo plano do anel aromático e os elétrons $2p\pi$ do oxigênio interagem diretamente com o sistema π de elétrons do anel. Isto permite diferenças nas propriedades químicas dos aminóxidos aromáticos e alifáticos (17).

A piridina -N-óxido não substituída envolve aproximadamente iguais contribuições das estruturas canônicas I, II e III.



O espectro infravermelho de aminóxidos aromáticos tem sido estudado (21,22) e as bandas de interesse especial para a química de coordenação são: estiramento (ν) da ligação N-O em $1300-1200\text{ cm}^{-1}$; deformação (δ) da ligação N-O em $880-830\text{ cm}^{-1}$. Com a coordenação, a frequência de estiramento N-O sofre um acentuado abaixamento, o que vem a ser atribuído a um decréscimo do caráter de dupla ligação (menor contribuição da estrutura canônica II) devido à coordenação do oxigênio ao metal (21).

A formação do complexo metálico com bipyO_2 resulta em mudanças e desdobramentos nas frequências de estiramento N-O.

Os modos de estiramento M-O para complexos metálicos de bipyO_2 , tem sido identificados na região entre $450-250\text{ cm}^{-1}$ dependendo do íon metálico, seu estado de oxidação e seu número de coordenação (23). A bipy livre existe na forma trans no cristal; uma vez complexada, assume configuração cis nos complexos metálicos. O mesmo comportamento aparece para caracterizar a bipyO_2 , que tem configuração trans quando livre, convertendo-se para a forma cis quando complexada (23,24). Entretanto, a phen é rigidamente mantida numa configuração cis e é via de regra encontrada como ligante planar (11).

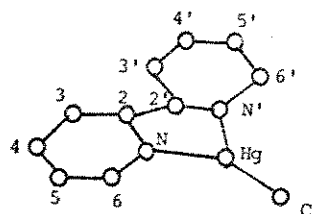
1.3. Adutos entre Ligantes Heterocíclicos e Haletos Metálicos

Os adutos envolvendo ligantes heterocíclicos como py, bipy, pyO , bipyO_2 e phen e haletos metálicos (MX_n), são numerosos e alguns já foram sintetizados desde o século passado.

Revisões vem sendo feitas, com bastante detalhe, por Karayannis e colaboradores (17,20) sobre estes compostos.

Os trabalhos existentes na literatura sobre esta classe de compostos, são voltados, em sua grande maioria, para preparação, caracterização e estudos estruturais. Estudos termográficos são muito raros e no caso da família do zinco praticamente inexistem, exceto os trabalhos realizados no Instituto de Química da UNICAMP (25-32).

Canty e Marker (33) realizaram estudos espectroscópicos em compostos catiónicos de metilmercúrio(II) do tipo $[\text{MeHgL}][\text{NO}_3]$, sendo L = py, bipy e phen entre outros. Espectros de Ressonância Magnética Protônica, indicaram que nos complexos de bipy e phen o mercúrio possui coordenação três em solução.



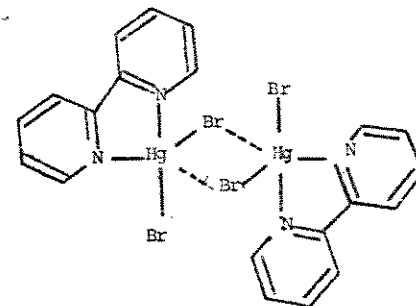
Esquema da estrutura do cátion planar $[\text{MeHg}(\text{bipy})]^+$ no composto $[\text{MeHg}(\text{bipy})][\text{NO}_3]$

Beech e colaboradores (34), através de análise térmica diferencial quantitativa, determinaram entalpias de decomposição de compostos do tipo $\text{CoL}_n\text{X}_2(\text{c}) = \text{CoX}_2(\text{c}) + n\text{L}(\text{g})$, onde $n = 4$ ou 2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I e $\text{L} =$ piridina, α, β, γ -picolina, quinolina e anilina. Mais tarde, estes autores fizeram o mesmo tipo de análise (35), para compostos do tipo ML_2X_2 , onde $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ou Cd ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I e $\text{L} =$ piridina ou quinolina. Observaram que os valores encontrados para as entalpias de decomposição, correspondente à remoção de duas moléculas de ligante, para os compostos de quinolina, foram maiores que para os compostos de piridina, para um mesmo metal. Porém para o composto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$, a entalpia de decomposição não foi obtida.

Graddon (36) em 1982 fez uma revisão bastante completa sobre os compostos de mercúrio(II) e chegou a algumas conclusões, apresentadas a seguir. Quanto a sua stereoquímica, o mercúrio(II) apresenta coordenação 2 somente em compostos organo-mercúrios ou quando o átomo de mercúrio encontra-se ligado a dois grandes átomos carregados negativamente, como por exemplo, nos tiolatos. Espécies de coordenação 4, também não são comuns e

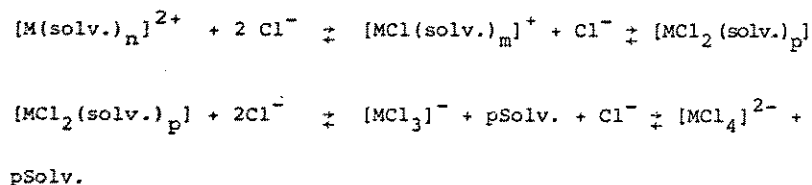
ocorrem somente em compostos onde o átomo de mercúrio é cercado por quatro grandes átomos ($\text{P}, \text{As}, \text{S}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), dois dos quais são carregados negativamente. Os números de coordenação mais característicos são 5 e 6. Tais compostos são do tipo HgX_2L_n ou HgX_3L_m ($n = 2, 3$ ou 4 e $m = 2$). O grupo HgX_2 ou HgX_3 , onde o mercúrio comporta-se como ácido de Lewis, torna-se mais fracamente coordenado ao grupo L , aumentando o número de coordenação.

Graddon (36) fez também correlação entre dados cristalográficos e termodinâmicos para reações de ácido de Lewis em solução e obteve bons resultados. Estudos termoquímicos mostram que HgCl_2 e HgBr_2 formam somente adutos 1:1 com tetrahidrofurano ou dioxano em solução de benzeno. HgCl_2 reage da mesma forma com piridina-N-óxido e o aduto resultante é bastante estável, apresentando entalpia de formação mais negativa que os adutos de HgX_2 com dois éteres. É apresentado também o aduto de HgBr_2 com bipy, onde o átomo de mercúrio pode ser descrito como de coordenação 4 ou 5. O aduto, forma unidades diméricas $\text{HgBr}_2(\text{bipy})$ com duas pontes de átomo de bromo, sendo que na ponte há uma ligação $\text{Hg}-\text{Br}$ de 261 pm e outra de 314 pm, e cada átomo de Hg é também ligado por um átomo de bromo terminal de 251 pm e uma coordenação com a bipyridina onde as distâncias $\text{Hg}-\text{N}$ são 237 e 240 pm.



Dados termodinâmicos para formação de adutos de HgX_2 com bases heterocíclicas em solução de benzeno, mostram que estes adutos comparados com adutos de piridina, são muito mais estáveis sugerindo que estas bases comportam-se como quelatos formando duas ligações Hg-N e dando adutos de coordenação 4.

Constable (37) recentemente publicou uma revisão sobre compostos de zinco, cádmio e mercúrio, sendo que zinco e cádmio são tratados juntamente, devido à similaridade de sua química de coordenação. A química em solução dos haletos de zinco e cádmio continua sendo um tópico de grande interesse e numerosos estudos envolvendo o equilíbrio seguinte, tem sido publicado:



Estudos de difração de Raio-X sobre complexos cádmio-iodo em solução de DMSO e solução aquosa, confirmam a natureza das espécies em solução. Na água os complexos presentes são: $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ (Cd-O; 2, 292Å), $[Cd(H_2O)I]^+$ (Cd-I; 2,80Å e Cd-O; 2,30Å), $(CdI_4)^{2-}$ (Cd-I; 2,79 Å) e traços de $[CdI_3]^-$ e $[CdI_2(solv.)_p]$. Em DMSO, as espécies características são: $[Cd(DMSO)_6]^{2+}$ (Cd-O; 2,292Å); $[CdI_2(DMSO)_x]$ (Cd-I; 2,75Å), $[CdI_3]^-$ (Cd - I; 2,773Å) e $[CdI_4]^{2-}$ (Cd-I, 2,790Å).

O composto $[ZnL_2(H_2O)_2][NO_3]_2$ (onde L = 2-piridilacetamida), apresenta uma estrutura cristalina onde o metal encontra-se num arranjo octaédrico, com o ligante bidentado, ligado atra-

vés do nitrogênio do anel e do oxigênio da amida, sendo que as moléculas de água ocupam os sítios axiais.

Compostos do tipo HgX_2L_2 (X = Cl ou Br e L = py ou PPh_3), foram estudados e seus espectros RMN C^{13} e RQNHalogênio determinados. A estrutura cristalina do composto $[HgCl_2(py)_2]$, foi redeterminada e proposto um arranjo polimérico unidimensional de unidades octaédricas $HgCl_4N_2$ em posição trans.

Rodesiler e colaboradores (38) em 1984, fizeram um estudo através de espectros RMN Cd^{113} , em solução e no estado sólido, de compostos do tipo $CdX_2.2bipy$ onde X = Cl^- , Br^- , NCS^- , NO_3^- e H_2O . Duas espécies diferentes de íons cádmio foram determinadas, onde cada átomo de cádmio está separado por distâncias de Van der Waals, resultando uma coordenação aproximadamente octaédrica.

1.4. Adutos de py, bipy, phen, pyO e bipyO₂ com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio

No presente trabalho estudou-se os compostos de coordenação formados entre os cloretos de zinco(II), cádmio(II) e mercúrio(II) e os ligantes py, bipy, phen, pyO e bipyO₂.

Estes compostos foram analisados e caracterizados e encontram-se descritos na literatura. Análises elementares e espectros na região do infravermelho são conhecidos, porém nenhum estudo termodinâmico foi realizado. Abaixo apresentamos o estudo de cada um destes adutos, do ponto de vista estrutural, existente na literatura.

Coates e colaboradores (39) em 1964 fizeram um estudo detalhado sobre os espectros na região do infravermelho a bai-

nas frequências dos adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$. Esta região ($200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) estudada por Coates é a região na qual absorções devido a vibrações de estiramento metal-cloreto ocorrem.

Duas bandas devido à estiramentos metal-cloreto foram observadas em todos os complexos de zinco examinados. As frequências de estiramento (Zn-Cl) observadas foram: 330 e 297 cm^{-1} , 331 e 323 cm^{-1} e 324 e 314 cm^{-1} para os complexos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$ e $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$, respectivamente. A ocorrência destas duas bandas tem sido considerada como ponto de partida para uma simetria tetraédrica no estado sólido (40).

Nos complexos de cádmio as absorções Cd-Cl que apareceram, sugeriram haver uma interação entre os átomos de cloreto de uma unidade e o átomo de cádmio de outra. Isto é equivalente a sugerir que estes complexos, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$ tenham estruturas octaédricas distorcidas; isto é razoável do ponto de vista de que o cádmio tem a tendência para coordenação seis. As frequências observadas para estiramento (Cd-Cl) nos complexos $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$ foram: 228 cm^{-1} ; 227 e 213 cm^{-1} , respectivamente.

Para os complexos de mercúrio: $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$, os espectros infravermelho apresentaram frequência de estiramento (Hg-Cl) a 273 e 279 cm^{-1} , respectivamente. Com estes valores, considerou-se ter o metal um ambiente tetraédrico.

Quagliano e colaboradores (41) em 1961 isolaram e caracterizaram o composto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ por meio de medidas de condutância em solventes não aquosos e de espectro na região do infravermelho. No espectro infravermelho de baixa frequência do complexo $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$, fortes bandas foram observadas nas regiões

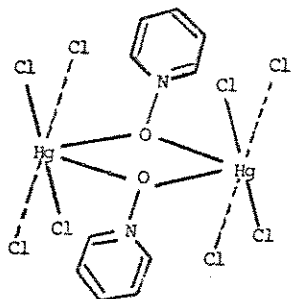
entre $500\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ referentes a $\nu(\text{Zn-O})$ e entre $330\text{--}308\text{ cm}^{-1}$ referentes a $\nu(\text{Zn-Cl})$. Por comparação com espectros infravermelho de vários outros complexos de zinco que são conhecidos ter ambiente tetraédrico ao redor do íon metálico, Quagliano sugeriu também para o composto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$, uma estrutura tetraédrica.

Em 1970 Ahuja e Rastogi (42) prepararam o composto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$ e juntamente foram feitos estudos espectroscópicos no estado sólido. Schmanss e Specker (43), propuseram estrutura tetraédrica dimérica com ponte através dos halogênios, para a maioria dos complexos de pyO com haletos de cádmio na proporção 1:1. Para que esta estrutura seja correta dois conjuntos de vibrações para os modos Cd-Cl seriam esperados: um aproximadamente entre $250\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ e o segundo em 130 cm^{-1} . Por outro lado, se este complexo fosse considerado como estrutura tetraédrica dimérica com pontes através do oxigênio, somente o modo terminal Cd-Cl entre $250\text{--}200\text{ cm}^{-1}$, seria esperado (42).

Pappas e colaboradores (44) no ano de 1968 sintetizaram vários compostos de mercúrio com pyO e entre eles o aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$. Dados de condutividade molar, massa molecular e infravermelho foram apresentados juntamente com um estudo da estrutura do composto investigado. A massa molecular obtida para este composto indicou que ele é dímero em solução de benzeno. Compostos diméricos com esta estequiometria foram publicados por Grdenic (45) para compostos de coordenação de mercúrio no qual o ânion ou a molécula de ligante neutro atua como ponte. Compostos do tipo $\text{Cl}_2\text{ML}_2\text{MCl}_2$, onde M é um íon metálico e L é um ligante neutro, exibem duas bandas de estiramento metal-cloreto na região entre $345\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ (39). Compostos do tipo $\text{LC1MCl}_2\text{MClL}$ exibem uma banda de estiramento metal-cloreto na re-

gião de $280-320\text{ cm}^{-1}$. Portanto segundo Pappas, o composto $[\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}]_2$ exibe bandas de estiramento a 335 cm^{-1} e 310 cm^{-1} , indicando que a pyO é o ligante em ponte e a fórmula é $\text{Cl}_2\text{Hg}(\text{pyO})_2\text{HgCl}_2$.

Estudos feitos em 1974 por Sawitzki e colaboradores (46) para adutos 1:1 de HgCl_2 com pyO indicaram que dois dos pares de elétrons desemparelhados dos átomos de oxigênio são usados para formar ponte com os dois átomos de mercúrio, levando a cadeias com distâncias de Hg-O 259-260 pm e uma coordenação pseudo-octaédrica é completada por dois átomos de Cl a 232 e 234 pm e dois átomos de Cl muito distantes a 318 e 332 pm.



Complexos de piridina com cloreto de mercúrio foram preparados e caracterizados por Ahuja e Rastogi (47), onde espectros infravermelho foram feitos e a partir daí possíveis estruturas destes complexos, no estado sólido, foram discutidas.

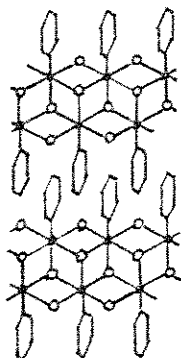
O espectro infravermelho a baixas frequências do complexo $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$ tem mostrado fortes bandas na região de 310 cm^{-1} . Complexos do tipo HgX_2L (onde X = Cl ou Br e L = ligante monodentado) tem aparecido na literatura (48,49) como tendo estrutura

ra tetraédrica dimérica com halogênio em ponte no estado sólido. Neste caso pode-se esperar para o complexo $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$, dois conjuntos de modos vibracionais Hg-Cl: um na região entre 320- 290 cm^{-1} para o estiramento Hg-Cl terminal e outro a 220 cm^{-1} para o estiramento Hg-Cl em ponte.

Em 1966 Allan e colaboradores (50) sintetizaram o complexo $\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$, porém sua estrutura não foi estudada. Somente em 1979 é que Goldstein e Hughes (51) reuniram uma série de complexos do tipo $\text{MX}_2 \cdot \text{py}$ onde M = Mn, Co, Ni ou Cd, e X = Cl ou Br, e através de espectro infravermelho a baixa frequência (300-350 cm^{-1}) e espectro Raman a baixa frequência, foram propostas estruturas satisfatórias. Atribuições aos modos $\nu(\text{M-X})$ e $\delta(\text{M-N})$ foram feitas, auxiliados pelas mudanças observadas nas bandas na substituição da piridina pentadeuterada. Estudos prévios deste tipo de compostos, por meio de espectro eletrônico e momento magnético, demonstraram que os átomos metálicos acima são octaédricamente coordenados (52-54). Como o ligante py pode ser somente monodentado, as estruturas devem então ser poliméricas com os grupos de halogênios em ponte tendo um número de coordenação médio de 2,5. Portanto, cada átomo metálico tem um ambiente de um nitrogênio e cinco grupos de haletos e a estrutura de corrente de dupla camada é mostrada na página seguinte.

Vinciguerra e colaboradores (24) fizeram medidas de espectro infravermelho de compostos metálicos com bipyO_2 e entre eles estava o complexo $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ e destes estudos concluíram que ambos os oxigênios da bipyO_2 estavam coordenados ao mesmo íon metálico resultando na formação de anéis de sete membros.

Em 1973 Ahuja e Singh (55) publicaram um trabalho sobre complexos formados por bipyO_2 com cloreto, brometo, cianeto

MX₂.py

• M = Cd

OX = Cl

e tiocianato de mercúrio(II). Medidas de espectro infravermelho foram feitas de 4000-200 cm⁻¹, as quais mostraram que a bipyO₂ atua como ligante bidentado, no qual ambos os oxigênios estão coordenados aos mesmo íon metálico resultando na formação de anéis de sete membros como predito por Vinciguerra (24). Estudando o espectro infravermelho a baixa frequência Ahuja (55) concluiu que o complexo HgCl₂.bipyO₂ indicou ter estrutura pseudo-tetraédrica.

Pôde-se observar que a literatura traz um grande conhecimento estrutural dos adutos; porém poucos dados sobre o estudo em solução são apresentados. Desta forma, um estudo sobre calorimetria de adutos, torna-se a meta principal deste trabalho.

1.5. Referências Bibliográficas

- (1) F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, 3ª Ed., cap. 18 (1972).
- (2) J.D. Lee, "Fundamentos da Química Inorgânica", Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo (1976).
- (3) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- (4) J.E. Huheey, Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, Harper & Row Publishers (1972).
- (5) B.Y. Aylett, The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury, Oxford, Pergamon Press (1973).
- (6) A.F. Weels, Structural Inorganic Chemistry, 4ª Ed., Clarendon, Oxford (1975).
- (7) K.J. Fisher and R.S. Drago, Inorg. Chemistry, 14, 11, 2804 (1975).
- (8) R.S. Drago and N.A. Matwiyoff, Acids and Bases, D.C. Heath & Co. (1968).
- (9) F. Blau, Ber. 21, 1077 (1888).
- (10) A.A. Schilt, Analytical Applications of 1,10-phenanthroline and related compounds, Oxford, Pergamon (1969).
- (11) W.W. Brandt, F.P. Dwyer and E.C. Gyarfas, Chem. Rev., 54, 959 (1954).
- (12) E. König, Coord. Chem. Rev., 3, 471 (1968).
- (13) E.D. McKenzie, Coord. Chem. Rev., 6, 187 (1971).
- (14) A.A. Schilt and R.C. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 211 (1959).
- (15) S.P. Sinha, Spectrochim. Acta, 20, 879 (1964).
- (16) P.C. Kearney and D.D. Kaufman, "Herbicides: chemistry, degradation and mode of action", vol. 2, 2ª ed. New York,

- Marcel Dekker (1976).
- (17) N.M. Karayannis, A.N. Specá, D.E. Chasan, L.L. Pytlewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 20, 37-80 (1976).
- (18) M. Orchin and P.J. Schmidt, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 345 (1968).
- (19) R.G. Garvey, J.H. Nelson and R.O. Ragsdale, *Coord. Chem. Rev.*, 3, 375 (1968).
- (20) N.M. Karayannis, L.L. Pytlewsky and C.M. Mikulski, *Coord. Chem. Rev.*, 11, 93 (1973).
- (21) S. Kida, J.V. Quagliano, J.A. Walmsley and S.Y. Tyree, *Spectrochim. Acta*, 19, 189 (1963).
- (22) Y. Kakiuti, S. Kida and J.V. Quagliano, *Spectrochim. Acta*, 19, 201 (1963).
- (23) A. Vinciguerra, P.G. Simpson, Y. Kakiuti and J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 2, 286 (1963).
- (24) P.G. Simpson, A. Vinciguerra and J.V. Quagliano, *Inorg. Chem.*, 2, 282 (1963).
- (25) R.A. Jorge, C. Airolidi and A.P. Chagas, *J.C.S. Dalton*, 1102 (1978).
- (26) C. Airolidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, *Thermochimica Acta*, 33, 371 (1979).
- (27) J.A. Simoni, C. Airolidi and A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Dalton*, 156 (1980).
- (28) J.C. Queiroz, C. Airolidi and A.P. Chagas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 1207 (1981).
- (29) C. Airolidi, *Inorg. Chem.*, 20, 998 (1981).
- (30) C. Airolidi, A.P. Chagas and M.N. Filho, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 89 (1981).

- (31) C. Airolidi, A.P. Chagas and F.P. Assunção, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1823 (1980).
- (32) C. Airolidi, A.P. Chagas and O.A. de Oliveira, *J. Chem. Thermodynamics*, 15, 153 (1983).
- (33) A.J. Canty and A. Marker, *Inorg. Chem.*, 15, 2 (1976).
- (34) G. Beech, C.T. Mortimer and E.G. Tyler, *J. Chem. Soc. (A)*, 925 (1967).
- (35) G. Beech, C.T. Mortimer and E.G. Tyler, *J. Chem. Soc. (A)*, 512 (1969).
- (36) D.P. Graddon, *Rev. Inorg. Chem.*, 4, 211-282 (1982).
- (37) E.C. Constable, *Coord. Chem. Rev.*, 58, 1 (1984).
- (38) P.F. Rodesiler, R.W. Turner, N.G. Charles, E.A. Griffith and E.L. Amma, *Inorg. Chemistry*, 23, 8 (1984).
- (39) G.E. Coates and D. Ridley, *J. Chem. Soc.*, 166 (1964).
- (40) R.J.H. Clark and T.M. Dunn, *J. Chem. Soc.*, 1192 (1963).
- (41) J.V. Quagliano, J. Fujita, G. Franz, D.J. Phillips, J.A. Walmsley and S.Y. Tyree, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 3770 (1961).
- (42) I.S. Ahuja and P. Rastogi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2665 (1970).
- (43) G. Schmanss and H. Specker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363, 113 (1968).
- (44) A.J. Pappas, J.F. Villa and H.B. Powell, *Inorg. Chem.*, 8, 550 (1969).
- (45) D. Grdenic, *Quart. Rev.*, London, 303 (1965).
- (46) G. Sawitzki and H.G. Van Schnering, *Chem. Ber.*, 107, 3266 (1974), citado na referência (36).
- (47) I.S. Ahuja and P. Rastogi, *J. Chem. Soc. (A)*, 2162 (1970).
- (48) I.S. Ahuja and P. Rastogi, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 5, 255 (1969).

- (49) I.S. Ahuja and P. Rastogi, J. Chem. Soc. (A), 378 (1970).
- (50) J.R. Allan, D.H. Brown, R.H. Nuttall and D.W.A. Sharp, J. Chem. Soc. (A), 1031 (1966).
- (51) M. Goldstein and R.J. Hughes, Inorg. Chim. Acta, 37, 71-77 (1979).
- (52) D.H. Brown, R.H. Nuttall and D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 1067 (1963).
- (53) D.M.L. Goodgame, M. Goodgame and M.J. Weeks, J. Chem. Soc., 5194 (1964).
- (54) J.R. Allan, D.H. Brown, R.H. Nuttall and D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1895 (1964).
- (55) I.S. Ahuja and R. Singh, Indian J. Chem., II (10), 1070(2) (1973).

2. OBJETIVOS

O desenvolvimento do presente trabalho compreendeu o estudo termoquímico dos adutos obtidos entre cloretos dos metais do grupo IIB e ligantes orgânicos heterocíclicos contendo como átomos doadores oxigênio e ou nitrogênio.

Foram objetivos da presente pesquisa:

- A preparação e caracterização dos ligantes aminóxidos (pyO e bipyO₂) e dos adutos obtidos entre zinco, cádmio e mercúrio com ligantes py, pyO, bipy, bipyO₂ e phen. Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, termogravimetria, ponto de fusão e espectros infravermelho.

- A determinação das entalpias de formação para os ligantes pyO, bipy e bipyO₂, a partir das entalpias de combustão, obtidas através da calorimetria de combustão.

- A determinação das entalpias de sublimação para a bipy e phen por calorimetria exploratória diferencial. Tais valores para os ligantes aminóxidos foram obtidos por cálculos estimativos e para a py foi usado o da literatura.

- A obtenção da entalpia padrão de reação ácido-base dos adutos, por calorimetria em solução. Através destes valores determinou-se, para cada composto estudado, as entalpias de formação, reticular e de decomposição.

- Estabelecer correlações entre a acidez dos cloretos metálicos e a basicidade dos ligantes heterocíclicos estudados, a partir do comportamento termoquímico.

- Determinar a entalpia de ligação metal-ligante nos

adutos estudados, sendo para isto, necessário calcular através de um ciclo termoquímico, a entalpia de reação na fase gasosa, envolvendo o haleto metálico e ligante.

- Quando possível determinar os parâmetros energéticos relacionados com mudanças de estado físico dos adutos, através da calorimetria exploratória diferencial.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as preparações dos sais metálicos, a preparação e purificação dos ligantes, a purificação dos solventes e as preparações dos adutos. Serão também descritos os métodos analíticos e instrumentais utilizados, bem como a apresentação da aparelhagem e dos métodos empregados na determinação dos parâmetros termoquímicos.

3.1. Preparação e Purificação dos Sais e Ligantes

A secagem do cloreto de zinco foi feita de acordo com o método desenvolvido por Jorge (1), através da dissolução de $ZnCl_2$ comercial em álcool etílico anidro, filtrando-se em seguida para eliminação de oxícloreto. O filtrado é então evaporado e finalmente seco à vácuo, à temperatura de $100^\circ C$.

O cloreto de cádmio comercial foi purificado conforme o método descrito por Christov (2). Cerca de 5g de $CdCl_2 \cdot 2 \frac{1}{2} H_2O$ (Carlo Erba) foram tratados com 40 ml de cloreto de acetila (Carlo Erba), à temperatura ambiente durante 14 h em constante agitação. Removeu-se o cloreto de acetila por filtração a vácuo em funil de placa porosa. Secou-se o $CdCl_2$ deixando-o sob vácuo a $80^\circ C$ por 10h.

O cloreto de mercúrio P.A. (Merck), foi utilizado sem purificação prévia, porém, antes de serem utilizados, todos os sais foram analisados.

A piridina foi secada com hidróxido de potássio e em seguida destilada.

A 2,2'-bipiridina (Sigma) foi purificada com etanol

anidro de acordo com o método empregado por Gallagher (3). Dissolveu-se a 2,2'-bipiridina em etanol (Qeel) anidro, em seguida deixou-se em temperatura inferior a 0°C para que houvesse a re cristalização. Após isto, filtrou-se e secou-se a vácuo por algumas horas.

A 1,10-fenantrolina (Merck) foi desidratada colocando a em um dessecador contendo ácido sulfúrico concentrado. Esta permaneceu por 5 dias neste ambiente ocorrendo então a secagem. Sucessivos espectros na região do infravermelho foram obtidos com o intuito de acompanhar, a completa desidratação.

A piridina-N-óxido foi preparada conforme Ochiai (4). Colocou-se 40,5 ml de piridina em um balão de 500 ml, mais 300,0 ml de ácido acético glacial. Em constante agitação e sob temperatura de 70-80°C (mantida em um banho de óleo), adicionou-se 49,0 ml de água oxigenada 35% através de um funil com vazão lenta. Deixou-se sob esta temperatura durante 3 h. Em seguida, adicionou-se 34,0 ml de água oxigenada 35%, mantendo-se à mesma temperatura durante mais 9 h. Concentrou-se esta solução a aproximadamente 100 ml sob vácuo. Colocou-se 100,0 ml de água e concentrou-se novamente a solução o quanto possível. Adicionou-se carbonato de sódio anidro até pH básico e em seguida extraiu-se com clorofórmio a fase orgânica. Sulfato de sódio anidro foi colocado deixando-o por várias horas para que se efetuasse a desidratação. Filtrou-se a solução e destilou-se o clorofórmio. A solução resultante foi destilada à vácuo, mantendo o balão sob banho de óleo com aquecimento brando. O produto destilou a 100°C. Rendimento: 45g (95%).

A 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido foi sintetizada de acordo com o método apresentado por Simpson (5). Em um balão de

1000 ml foram colocados 50g de 2,2'-bipiridina, 37,5 ml de ácido acético glacial e 6,5 ml de água oxigenada 30%. Essa adição foi feita lentamente, e em seguida colocada em um banho de óleo a temperatura de 70-80°C por 3 h. Adicionou-se mais 4,5ml de água oxigenada 30%, mantendo-se a mesma temperatura por 19h. Resfriou-se à temperatura ambiente e colocou-se cerca de 800,0 ml de acetona P.A. (Carlo Erba), quando a 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido começou a precipitar. Filtrou-se o precipitado e secou-se. Rendimento: 4,88 g (81%).

Os sais e ligantes higroscópicos foram manuseados em uma câmara seca em atmosfera de nitrogênio, para manter as condições anidras dos compostos.

3.2. Purificação dos Solventes

O solvente etanol utilizado nas preparações dos adutos e nas medidas calorimétricas e mais o nitrometano utilizado na medida de condutância, foram purificados conforme método descrito na literatura e que descrevemos abaixo:

Etanol (Qeel) - Foi secado com óxido de cálcio por aproximadamente 12 h e destilado. Em seguida foi adicionado magnésio e iodo, refluxado e novamente destilado.

Nitrometano (Fischer) - Foi secado com pentóxido de fósforo e destilado.

3.3. Preparação dos Adutos

Os adutos preparados foram de um modo geral obtidos segundo um procedimento comum: dissolveu-se os sais metálicos

em solução morna de etanol anidro e gotejando-se lentamente o ligante em solução etanólica anidra, com agitação magnética. Em todas as preparações usou-se excesso do número de ligante em relação à estequiometria real da reação. Finos cristais brancos formaram-se à temperatura ambiente, uns com maior, outros com menor facilidade para precipitar.

Esforços foram feitos para se obter conjunto de compostos com mesma estequiometria, para facilitar assim as correlações com os valores obtidos dos parâmetros físicos e físico-químicos, porém as tentativas foram em vão.

A seguir será descrito mais detalhadamente o modo de preparação do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$, o qual foi tomado como base o método de Simpson e colaboradores (5).

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ - Em um balão de fundo redondo de 50 ml, foram colocados 0,5 g (2,66 mmoles) de 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido e dissolvido em 5,0 ml de etanol anidro. Esta mistura foi mantida sob aquecimento brando e então misturada a uma solução etanólica de CdCl_2 (0,486 g; 2,66 mmoles). Imediatamente um precipitado branco surgiu. Após toda a adição da solução de ligante sobre a do sal ter sido efetuada, deixou-se por 3 a 4 h em agitação. Lavou-se por três vezes em porções de 5,0 ml de etanol para eliminar excessos de reagentes e secou-se o precipitado por várias horas.

3.4. Análises Elementares

Os compostos preparados antes de serem analisados, foram rigorosamente secos e determinados seus "intervalos de fusão". Foram também obtidos espectros infravermelho dos adutos

por dois motivos: o primeiro para se observar a região das bandas de OH, verificando-se assim a existência ou não de água nos compostos; em segundo observar a região das bandas referentes aos ligantes para se saber se houve ou não coordenação.

Antes de qualquer análise efetuou-se o teste de estabilidade quanto à umidade ao ar. Deixou-se para isto uma pequena amostra de cada aduto exposto ao ar em um vidro de relógio e fez-se pesagens consecutivas durante uma hora. Com isto verificamos que todos os adutos eram não higroscópicos, podendo-se assim serem manuseados livremente à atmosfera ambiente.

As pesagens para fins analíticos foram feitas em uma balança eletrônica Mettler ME-22, utilizando-se papel de filtro para todas as amostras.

Como os compostos já são conhecidos na literatura, com exceção do composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$, foram necessárias somente análise do metal ou do cloreto para verificar a pureza do composto analisado. Para o composto de $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ foram feitas análises de metal, cloreto e também C, H e N. Para os compostos de difícil solubilidade fez-se análise de C, H e N.

3.4.1. Análise de Zinco

O íon zinco foi determinado por titulação complexométrica com EDTA, como descrito por Flaschka (6). Essas determinações foram feitas por titulações diretas. Usou-se em cada titulação, 10 mg da amostra em solução de pH 10 com eriocromo T como indicador.

3.4.2. Análise de Cloreto

Os cloretos foram determinados por titulações pontenciométricas com nitrato de prata como descrito por Vogel (7), e para a detecção do ponto final, usou-se um dosímetro Metrohm-Herisau modelo E 535 acoplado a um potenciômetro de mesma marca modelo E 536.

Usou-se para os compostos de zinco e cádmio, cerca de 10 mg da amostra dissolvidas em 25 ml de água contendo 5 ml de solução de ácido nítrico 0,05M, sendo feitas as titulações com nitrato de prata 0,106M.

Para os compostos de mercúrio, as determinações de cloreto necessitaram de uma preparação prévia em virtude do mercúrio interagir com o eletrodo de prata, mascarando o ponto de viragem da titulação. Como Simoni (8) descreveu, pesou-se cerca de 15mg do composto previamente dissolvidos em aproximadamente 10 ml de água quente em um bquer de 50 ml. Resfriou-se a solução e adicionou-se aproximadamente 3g de zinco metálico granulado PA (Backer). Deixou-se em agitação por 3h até que a solução tornasse branco-leitosa, filtrou-se e então titulou-se como no caso dos compostos de zinco e cádmio.

3.4.3. Análise de C, H e N

Alguns compostos de mercúrio, por serem de difícil solubilidade, não se pôde aplicar o método descrito anteriormente. Portanto foram feitas análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio através do sistema de microanálise existente no Centro de Pesquisa da Rhodia, em Paulínia.

3.5. Determinações dos Intervalos de Fusão

Como os adutos não foram sensíveis à umidade, usou-se um microscópio de fusão tipo Kopler marca Reichert, onde a amostra foi colocada entre lamínulas de vidro e a fusão pôde ser observada através de luz polarizada.

3.6. Medidas de Condutância

Fez-se a medida de condutância do composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ em solução milimolar à $(298,0 \pm 0,1)\text{K}$ com uma ponte Konduktoskop Metrohm E 365 B, usando uma cela Metrohm de constante igual a $0,1077 \text{ cm}^{-1}$. Como solvente utilizou-se o nitrometano, cuja condutividade específica obtida foi $1,0 \times 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A medida de condutância somente foi determinada para o composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$, por ser este ainda inexistente na literatura.

3.7. Espectrometria de Massa

Foram feitas medidas de espectrometria de massa do ligante 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido e de seus adutos em temperaturas acima e abaixo dos respectivos pontos de fusão. Usou-se um espectrofotômetro marca Finnigan modelo 1015 S/L. A obtenção dos espectros foi estendida até uma relação m/e alta, com o fim de verificar a presença de picos moleculares dos adutos, de fragmentos dos cloretos metálicos e do ligante ou de combinações químicas entre os fragmentos.

3.8. Análises Termogravimétricas

Obteve-se curvas termogravimétricas para os adutos, usando-se uma termobalança Perkin-Elmer, modelo TGS-1. Para a obtenção de cada curva usou-se cerca de 1 mg de amostra, que foi pesada na própria termobalança, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Os produtos de decomposição dos adutos foram removidos do forno de aquecimento por uma corrente de nitrogênio seco, fluindo em velocidade constante durante todo o experimento. As temperaturas de inflexão registradas ao longo de cada curva termogravimétrica foram corrigidas, devido a não linearidade do termopar. Para esta correção, fez-se a calibração do aparelho com base nas temperaturas de Curie com várias substâncias ferromagnéticas, como por exemplo, alúmel, ferro, etc. (9).

3.9. Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros infravermelho dos ligantes e adutos foram obtidos com um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 180 na região de 4000 a 160 cm^{-1} , usando-se a técnica de emulsão. Na região de 4000 a 400 cm^{-1} usou-se janelas de brometo de potássio: uma emulsão de Fluorolube LG 160 entre 4000 e 1400 cm^{-1} e uma emulsão de Nujol entre 1400 e 400 cm^{-1} . Na região de 400 a 180 cm^{-1} , usou-se a mesma emulsão de Nujol entre placas de polietileno.

3.10. Medidas das Energias Internas de Combustão da piridina-N-óxido; 2,2'-bipiridina e 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido

Usou-se para se obter as medidas de entalpia de com-

bustão dos ligantes, um calorímetro equipado com uma bomba de combustão estática, tipo Berthelot-Mahler (figura 1).

O aparelho de marca Veb Apparatebau Babelsberg, é composto de um corpo termostático de parede dupla 1, com capacidade de 5 litros, que contém um recipiente 2 com capacidade de 2,5 litros, onde se utiliza água que compõe a camisa interna 3. Nesta camisa interna encontra-se inverso um agitador de hélice 4, acoplado a um motor de velocidade variável 5, um termômetro Beckman diferencial 6, com divisões de 0,01°C e uma bomba de combustão estática 7, em aço de capacidade interna 250 ml. Esta bomba contém, em sua parte superior duas válvulas, uma das quais é para a admissão de gases. O termômetro 6 é usado para registrar a temperatura da água em 2 e também, com o auxílio de uma lupa 8, mostrar as variações de temperatura durante as reações de combustão. Um segundo termômetro 9, fornece a temperatura da água da camisa externa 10, cuja temperatura é mantida, no início de cada experiência 2,0°C mais alta que a da água 3.

A bomba de combustão 7 é constituída por: um cadinho de quartzo 11 para a coleta de resíduos de material que não sofreu combustão ou para colocar substâncias líquidas para sofrer combustão, dois eletrodos 12 através dos quais é feita a passagem de corrente para o fio de ignição 13 e duas válvulas, sendo que uma é para a entrada de oxigênio 14 e a outra para a saída dos gases 15 (figura 2).

Na realização das reações de combustão seguiu-se os procedimentos indicados por Rossini (10) e por Gonçalves (11).

Para a execução das experiências de combustão, foram preparadas pastilhas das amostras com massas entre 0,3 e 0,7 g. Cada pastilha foi preparada, prensando-se a amostra juntamente

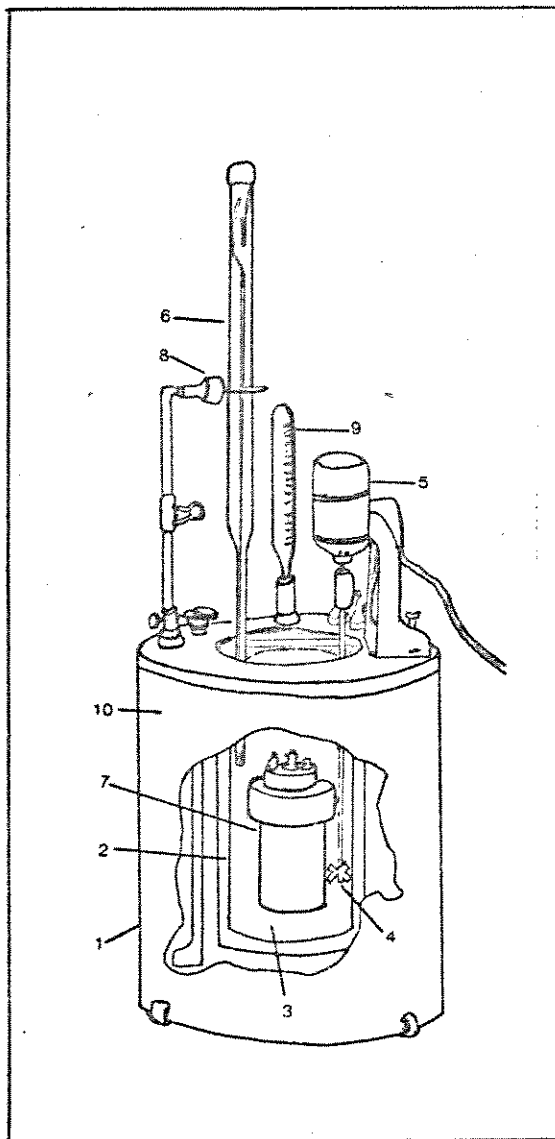


Figura 1 : Calorímetro de Combustão tipo Berthelot-Mahler

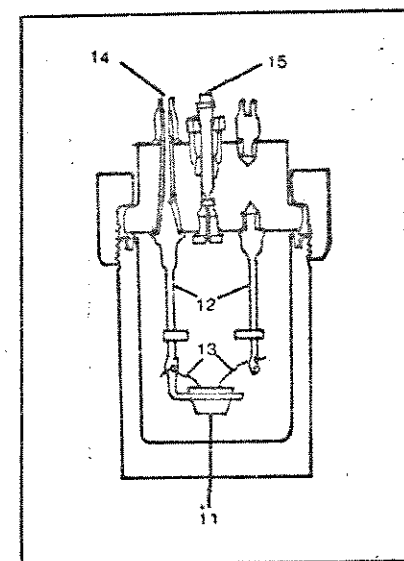


Figura 2 : Bomba de Combustão

com o fio de ignição (liga de níquel-cromo) de aproximadamente 10 cm de comprimento, enrolado em forma de hélice contendo 10 espirais em contato com a amostra.

As extremidades do fio contendo a pastilha, foram fixadas nos eletrodos e a mesma foi ajustada sobre o cadinho.

Em cada combustão, colocou-se 2000 ml de água destilada na camisa interna e 1 ml no fundo da bomba. Em seguida fechou-se a bomba e introduziu-se oxigênio (White Martins), deixando a válvula de escape aberta para passar livremente o gás por 3 minutos. Esta válvula então foi fechada e esperou-se que a pressão atingisse 30 Kg/cm² (2941,87 KPa).

A bomba foi introduzida na camisa interna e observada se a água colocada foi suficiente para cobrir a bomba sem que se tocasse a extremidade externa do eletrodo.

Os eletrodos foram conectados à unidade de queima e esperou-se com agitação por cinco minutos, até que o banho da água entrasse em equilíbrio térmico com a bomba. Neste ponto, iniciou-se as leituras de temperatura em função do tempo, que foram feitas durante quarenta minutos em diferentes intervalos de tempo.

As leituras foram efetuadas na seguinte ordem: primeiramente de dois em dois minutos durante dez minutos, a seguir de um em um minuto durante mais dez minutos. Em seguida provocou-se o curto para a queima da substância e imediatamente as leituras passaram para quinze segundos durante sete minutos. A seguir de trinta em trinta segundos durante três minutos e finalmente de dois em dois minutos durante dez minutos.

Terminando o processo, a válvula de saída da bomba foi aberta lentamente até que houvesse igualdade de pressões.

Abriu-se por completo a bomba e esta foi lavada interiormente com água destilada para se determinar a quantidade de ácido nítrico formado. Esta solução foi transferida para um erlenmeyer onde foi titulada com hidróxido de sódio 0,1N e fenolftaleína como indicador.

Procurou-se manter, em todos os experimentos, a temperatura da camisa externa em aproximadamente 298K.

Usou-se o mesmo procedimento para a calibração do aparelho fazendo-se as medidas de combustão com ácido benzóico.

3.11. Medidas das entalpias de fusão da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina; entalpia de fusão da piridina-N-óxido e entalpia de decomposição da 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido

Usou-se para a determinação destas medidas, um calorímetro exploratório diferencial Perkin Elmer modelo DSC-2, cuja aparelhagem descreve-se a seguir (figura 3).

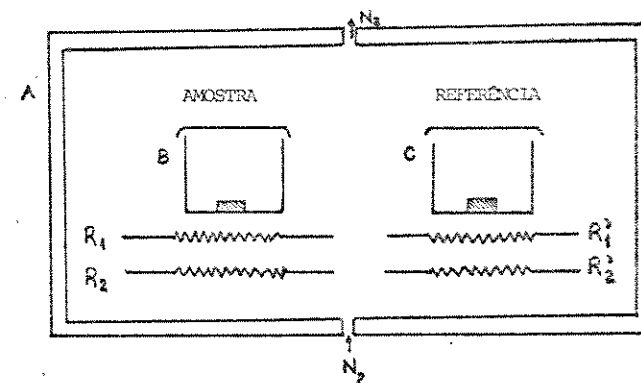


Figura 3 - Parte básica do calorímetro Exploratório Diferencial

No bloco A encontram-se os fornos B e C e as resistências R_1 , R_2 , R'_1 e R'_2 , que são mantidos sob atmosfera de nitrogênio seco (12). No forno do lado esquerdo coloca-se a amostra e no forno do lado direito coloca-se uma referência constituída por material inerte. Passa-se uma corrente elétrica através de R_2 e R'_2 , usando-se um programador linear que permite uma velocidade de aquecimento constante (12).

Com o aquecimento da amostra, qualquer transição que ocorra envolvendo liberação ou absorção de "energia", será detectada pelas resistências sensoras R_1 e R'_1 , que passam a ter valores diferentes entre si. Ocorre assim, uma variação na corrente que circula através de R_2 e R'_2 e esta variação é, registrada graficamente por um registrador acoplado ao aparelho (12).

Para estas medidas fez-se a determinação da constante de calibração do aparelho (K), usando-se uma substância padrão como referência. Usou-se neste caso o Índio Metálico como padrão, pois sua entalpia de fusão é bem conhecida (12).

Para a calibração do aparelho fizeram-se seis medidas com o Índio Metálico, usando-se para uma massa de 4,444 mg da substância padrão, uma potência elétrica de 5 mcal/s, uma taxa de aquecimento de 20°/min e velocidade do papel registrador de 40 mm/min.

Para a determinação da entalpia de decomposição da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido, usou-se como substância padrão o chumbo, cuja entalpia de fusão é também conhecida (12).

Para a calibração do aparelho fizeram-se cinco medidas com o chumbo metálico, usando-se para uma massa de 3,56 mg da substância padrão, uma potência elétrica de 5 mcal/s, uma taxa de aquecimento de 5°/min e velocidade do papel registrador de 40mm/min.

Nas determinações dos parâmetros energéticos da pyO , da bipy, da bipyO_2 e da phen, usou-se massas da amostra na faixa de 2,00 a 13,00 mg. Para cada medida ajustou-se as condições do aparelho, a fim de que os picos, correspondentes às transições, reproduzissem áreas de fácil medida, ou seja, que a largura dos picos fossem relativamente largas e a altura não atingisse o término da escala do papel registrador.

Foi usada como referência uma panela de alumínio.

As áreas para todos os picos das transições foram calculadas através de um planímetro Biegunowy PPL INr 10704. O pico de decomposição é de efeito contrário ao da fusão; desta forma terão sinais opostos.

3.12. Medidas das capacidades caloríficas da piridina-N-óxido em fase líquida, da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina em fase sólida e líquida

Determinou-se as capacidades caloríficas destas substâncias, em um calorímetro exploratório diferencial, modelo DSC-2, através do método descrito por O'Neill (13), que em termos gerais consiste em: coloca-se uma panela de alumínio em cada forno do aparelho, escolhe-se uma faixa de temperatura para se fazer a medida que seja adequada. Após termostatização, liga-se o registrador e deixa-se correr o papel para se obter uma linha base isotérmica. Aciona-se o controle de aquecimento do aparelho obtendo-se um deslocamento que corresponda à determinação em branco na faixa de temperatura escolhida. Faz-se a calibração do aparelho com uma amostra de safira, que é colocada na panela designada para a amostra, repetindo-se as mesmas condições

de operação da determinação em branco. Proceda-se da mesma forma e nas mesmas condições, para a amostra. Com os deslocamentos obtidos para as determinações em branco, amostra e safira, calcula-se as capacidades caloríficas da amostra nas fases sólida e líquida.

As determinações foram feitas usando-se uma amostra de safira de 30,73 mg e massas de amostras superiores a 10,00 mg. As condições usadas foram de uma potência elétrica de 10 mcal/s, taxa de aquecimento de 20°/min e velocidade do papel do registrador 40 mm/min.

Para as determinações desses parâmetros energéticos em fase sólida, procurou-se uma temperatura mais ou menos na média entre 298 K e a temperatura de fusão; para a fase líquida a temperatura de medida foi mais próxima da temperatura de fusão que da de vaporização.

Para todos os compostos foram feitas cerca de seis determinações, porém antes de cada medida, fez-se a determinação em branco.

3.13. Entalpias de Mudanças de Estado Físico dos Adutos

Foram feitas também através do DSC-2 medidas de entalpias referentes as mudanças de estado físico, capacidades caloríficas e entalpias de decomposição dos adutos.

3.14. Medidas Calorimétricas em Solução

As medidas de efeito térmico de dissolução foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1. O

diagrama da figura 4, mostra o esquema do aparelho usado.

O calorímetro é composto de um vaso (vidro de boro-silicato) com capacidade de 100 ml 1, contendo um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50 Ω 3. Um agitador de ouro 4 que gira no interior do vaso calorimétrico, tem hlices 5 que possibilitam o encaixe de uma ampola de vidro de forma cilíndrica que contém a substância que será dissolvida. O vaso é ligado ao calorímetro por meio da tampa do cilindro de bronze 6.

Para que o processo seja iniciado é necessário que o equilíbrio térmico entre o solvente no interior do vaso e seus arredores seja estabelecido. Desta forma a dissolução pode ser efetuada, pressionando-se a ampola contra a extremidade de um dedo de safira 7 ligada ao fundo do vaso.

O vaso calorimétrico é colocado no recipiente de bronze cromado 6, sendo totalmente vedado e depois mergulhado no termostato 8 contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante até -0,001°C (14). A estabilidade na temperatura é conseguida através do controlador proporcional 9 e do termostato externo mantido a 24°C (Heto, modelo Hetotherm) que não é mostrado no diagrama, sendo sua temperatura controlada independentemente e pré-termostatizada por outro termostato, com temperatura mantida a -17°C (Braun, mod. Prigomix), que também não aparece no diagrama.

O termistor 2 (de -2000 ohms, com coeficiente de temperatura -80 ohms K⁻¹ a 298 K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone de seis décadas (0,01 a 6111,11 ohms) 10, a um galvanômetro eletrônico Hewlett Packard 419 A 11, estando acoplado a um registrador Goerz Electro, modelo Servogor S 12.

A calibração elétrica do calorímetro é feita por meio

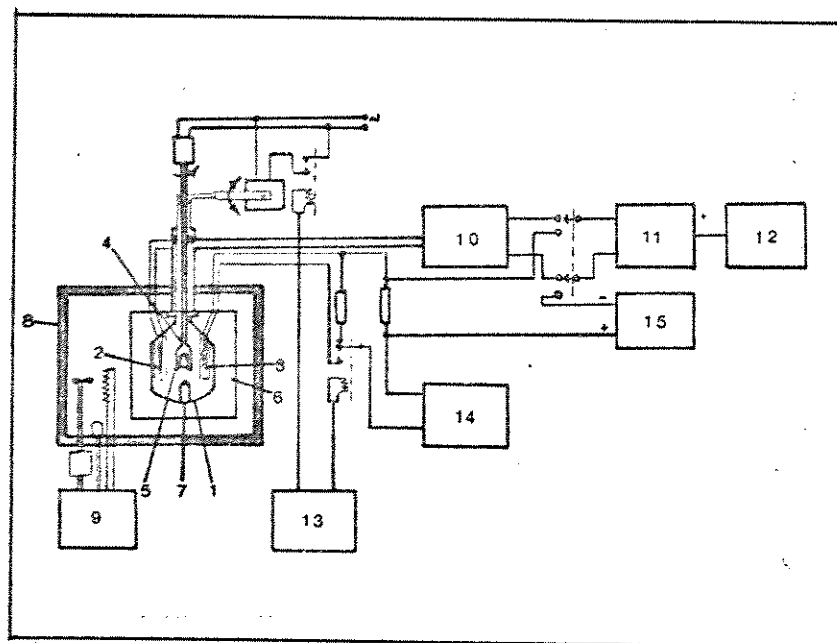


Figura 4 : Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1

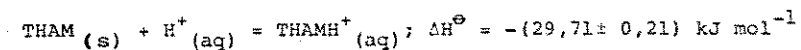
da resistência 3, do cronômetro eletrônico 13 e de uma fonte de corrente 14 cuja potência de saída pode ser regulada entre 20 e 500 mw, e com estabilidade maior que 1: 50000.

A medida da resistência 3 é feita pelo potenciômetro 15 cujo intervalo está entre 0,99000 e 1,01199 V com precisão de 1:50000 (14).

A exatidão e reprodutibilidade do calorímetro foi testada por meio da medida da entalpia de dissolução do tris (hidroximetilaminometano) ("THAM") em solução 0,1 M de HCl, conforme recomendado pela IUPAC para este tipo de calibração (15).

O "THAM" (Carlo Erba), foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com ácido clorídrico.

A reação de calibração com THAM foi:



O valor de entalpia da reação acima, por nós encontrado, pôde ser comparado com os valores citados na literatura através da tabela 1.

Sempre foram usados 100 ml de solvente no vaso calorimétrico. Massas bem trituradas das substâncias a serem estudadas foram pesadas em ampolas de vidro na faixa de 5 a 70 mg. As ampolas são de paredes bem finas (23) para que sejam facilmente quebradas dentro do vaso calorimétrico (figura 5). As amostras foram cuidadosamente trituradas, para serem introduzidas com facilidade nas ampolas. Uma vez pesadas, elas foram seladas ao fogo na extremidade do cilindro, próximo ao corpo da ampola. Para tal, usou-se um micro-maçarico mantendo a ampola refrigerada através de um suporte com circulação de água gelada.

Tabela 1 - Entalpias de solução do THAM em 100 ml de HCl 0,1 M

Autor	$-\Delta H^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	Referência
Irving e Wadsø	$29,73 \pm 0,016$	16
Sunner e Wadsø	$29,752 \pm 0,004$	17
Ojelund e Wadsø	$29,757 \pm 0,008$	18
Hill, Ojelund e Wadsø	$29,744 \pm 0,003$	19
Vanderzee e King	$29,748 \pm 0,016$	20
Curnutt	$29,773 \pm 0,016$	21
Gunn(*)	$29,736 \pm 0,003$	22
Resultado Experimental	$29,71 \pm 0,21$	

(*) Valor recomendado pela IUPAC

As substâncias sólidas foram colocadas dentro das ampolas por meio de pequenos funis de vidro, enquanto que para as substâncias líquidas usou-se micro-seringa. Para as substâncias higroscópicas usou-se câmara seca para estas operações. As amostras foram pesadas em uma micro-balança Mettler, modelo ME-22.

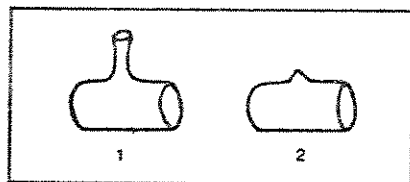
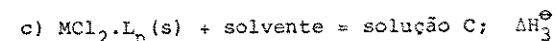
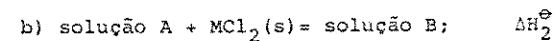
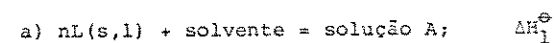


Figura 5 - (1) Ampola aberta (2) ampola fechada

Uma vez as ampolas preparadas, elas foram quebradas sobre um solvente apropriado, dentro do vaso calorimétrico, após atingido o equilíbrio térmico. Os solventes utilizados foram escolhidos em função da sua capacidade em dissolver o sal, o ligante e o aduto e também por proporcionarem efeito térmico de dissolução mensurável.

Os processos para os quais mediu-se os efeitos térmicos no sistema LKB-8700-1 foram:



Em (a) uma ampola contendo massa do ligante (L) foi quebrada sobre 100 ml de um solvente apropriado. Em (b) quebrou-se sobre a solução obtida em (a) outra ampola contendo uma massa de sal (MCl_2) em quantidade suficiente para satisfazer a estequiometria do aduto formado ($MCl_2 \cdot L_n$). No processo (c), uma outra ampola contendo massa de aduto, foi quebrada sobre outros 100 ml do solvente utilizado.

Para o processo (b), houve casos de ambos os reagentes serem higroscópicos; então usou-se alíquotas de solução do ligante para cada medida; satisfazendo a estequiometria desejada e completando o volume para 100 ml com o solvente apropriado. O volume das alíquotas foi medido com uma bureta de divisões de 0,02 ml.

Para obter-se o valor do efeito térmico resultante dos processos (a), (b) e (c), foram realizadas em média, cinco medidas para cada caso.

3.15

Referências Bibliográficas

- (1) R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinó xido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
- (2) D. Christov, Comp. Rend. Acad. Bulgare Sci., 2(16), 177 (1963) - Chem. Abstr. 60, 1310g (1960).
- (3) M.J. Gallagher, D.P. Graddon and A.R. Sheikh, Thermochim. Acta, 27, 269 (1978).
- (4) E. Ochiai, J. Org. Chem., 18, 534 (1953).
- (5) P.G. Simpson, A. Vinciguerra and J.V. Quagliano, Inorg. Chem., 2, 282 (1963).
- (6) H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, 2ª Ed. (1967).
- (7) A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Oxford, Pergamon Press, (1973).
- (8) J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-dimetilacetamida Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II, Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).
- (9) Manual de Termobalança TGS-1, Perkin-Elmer Co., Norwalk, Coneticut, U.S.A.
- (10) F.D. Rossini, "Experimental Thermochemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, p. 27 (1956).
- (11) A.S. Gonçalves, "Síntese e Cracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil) acetamida, e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
- (12) Manual do "Differential Scanning Calorimeter", Perkin-Elmer Corporations, U.S.A.

- (13) M.J. O'Neill, Anal. Chem. 38(10), 1331 (1966).
- (14) I. Wadsö, Science Tools, The LKB Instrument Journal, 13(3), 33 (1966).
- (15) International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Physicochemical measurements and Standards Sub-Commission on Calibration and Test Materials. E.F.G. Henrington, Pure Appl. Chem. 40, 392 (1974).
- (16) J. Irving and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 18, 195 (1964).
- (17) S. Sunner and I. Wadsö, Science Tools, 13, 1 (1964).
- (18) G. Ojelund and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 21, 1838(1967).
- (19) J.D. Hill, G. Ojelund and I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics, 1, 111 (1969).
- (20) C.E. Vanderzee and D.L. King, J. Chem. Thermodynamics, 4, 675 (1972).
- (21) J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska (1968), citada na referência anterior.
- (22) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
- (23) S. Sunner and I. Wadsö, Acat Chem. Scand., 21, 1838(1967).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os métodos e cálculos empregados, bem como os resultados obtidos e as discussões resultantes destes dados.

4.1. Análises Elementares

Os resultados analíticos obtidos encontram-se na tabela 2, onde todos os adutos são de coloração branca e não higroscópicos.

Para os compostos de zinco foram feitas as análises do íon metálico; para os compostos de cádmio e mercúrio foram feitas as análises do íon cloreto. Para os compostos que apresentaram dificuldade em solubilizar foram feitas análises de C, H e N, visto que, como dito no item 3.4., todos esses compostos são conhecidos na literatura, com exceção do composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$. Portanto, fez-se necessário somente uma análise para confirmar a estequiometria.

4.2. Termogravimetria

Curvas termogravimétricas correspondentes à perda de massa dos adutos, foram obtidas com o objetivo de auxiliar na estequiometria dos compostos e também obter informações sobre sua estabilidade térmica.

De uma forma geral, a perda de massa ocorreu em duas etapas, exceção feita para alguns compostos de cádmio onde uma terceira etapa foi observada e também para os compostos de mer-

Tabela 2 - Resultados das análises elementares dos adutos

ADUTOS	% Metal		% Cloreto		% C		% H		% N	
	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.	Esp.	Enc.
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	22,20	22,13								
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	20,02	20,27	21,72	21,54						
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$	22,24	21,91								
$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	15,62	15,54	16,94	16,65	43,04	40,26	2,89	2,68	10,04	9,97
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	20,65	20,62								
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$			27,02	26,90						
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$			25,47	25,36						
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$			20,88	21,18						
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$					32,33	32,28	2,17	2,16	7,54	7,51
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$			19,51	19,54						
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$			20,23	20,67	17,13	16,92	1,44	1,31	4,00	3,91
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$			19,34	19,19	16,38	16,40	1,37	1,30	3,82	3,84
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$					28,08	28,25	1,89	1,79	6,55	6,55
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$			15,43	15,48						
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$					31,91	32,10	1,79	1,70	6,20	6,40

Tabela 3 - Resultados de Termogravimetria e Intervalos de Fusão

Compostos	Primeira Etapa		Intervalo de Fusão		Atribuições
	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	$^{\circ}\text{C}$		
			Enc.	Calc.	
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	156,0 - 191,0	25,6	26,9	165-167	py
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	198,8 - 409,2	87,0	100,0	159,5-161	$2\text{pyO} + \text{ZnCl}_2$
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$	347,0 - 572,8	88,7	100,0	> 300	bipy + ZnCl_2
$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	249,6 - 437,0	68,8	67,4	249-250	3bipyO_2
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	380,0 - 440,0	50,5	59,5	> 300	phen
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$	216,0 - 244,0	30,4	30,2	> 300	py
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$	207,4 - 226,2	16,9	17,1	> 300	pyO
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$	288,0 - 320,4	23,0	23,0	> 300	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	335,8 - 370,8	46,9	50,7	> 300	bipyO_2
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$	408,0 - 647,5	perda completa		> 300	
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$	134,4 - 168,0	perda completa		127,2-130	
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$	167,0 - 214,0	perda completa		165-166	
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$	219,8 - 247,6	perda completa		> 300	
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	209,0 - 303,0	perda completa		230,5-232	
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$	274,2 - 310,0	perda completa		> 300	

49

Tabela 3a - Continuação

Compostos	Segunda Etapa		Terceira Etapa		Resíduo	
	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta m/\%$	$\Delta m/\%$	
					Enc.	Calc.
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	191,0 - 287,0	25,6	26,9	287,0 - 420,4	34,1	46,3
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$						14,62
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$						13,34
$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	437,0 - 598,0	18,8	16,3			11,34
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	521,6 - 551,0	39,1	43,1			12,50
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$	506,4 - 672,6	67,2	69,9			10,35
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$	289,8 - 316,0	16,9	17,1	517,6 - 561,4	63,2	65,8
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$	356,4 - 377,0	24,0	23,0	532,6 - 570,6	48,0	54,0
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	519,0 - 559,0	49,0	49,3			5,00
						4,08

 ΔT = faixa de temperatura da etapa Δm = % de perda de massa da etapa

50

cúrio ocorrendo a perda de massa numa só etapa. Para uma grande parte dos adutos observou-se um resíduo.

Na tabela 3 são apresentados os resultados referentes à primeira etapa de perda de massa e na tabela 3a a segunda e a terceira etapas de perda de massa juntamente com o resíduo observado.

Através das figuras 6-14 pôde-se observar os perfis das curvas termogravimétricas dos adutos estudados. Os resultados obtidos, estão nas tabelas 3 e 3a e não são quantitativos, isto porque existem várias fontes de erro neste tipo de análise(1). Como fonte de erros pode-se citar: calibração dos pesos no papel do registrador da termobalança, correntes de convecção e turbulência no forno, calibração da escala de temperatura, às vezes também, pode ocorrer condensação do material nas partes superiores do forno. Este material pode ser novamente liberado, com o contínuo aumento de temperatura, resultando em alterações ao longo da curva acarretando interpretações errôneas.

Serão discutidos a seguir os resultados obtidos separando os adutos em grupos, de acordo com o metal correspondente.

4.2.1. Compostos de Zinco

As curvas termogravimétricas dos adutos de zinco não apresentaram comportamento regular, assim serão analisadas separadamente.

A curva referente ao composto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$, apresentou três etapas relativas: duas referentes à perda dos ligantes e a terceira à fração do sal. Observou-se ainda um resíduo final de 14,62%. Para os compostos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$, as curvas não

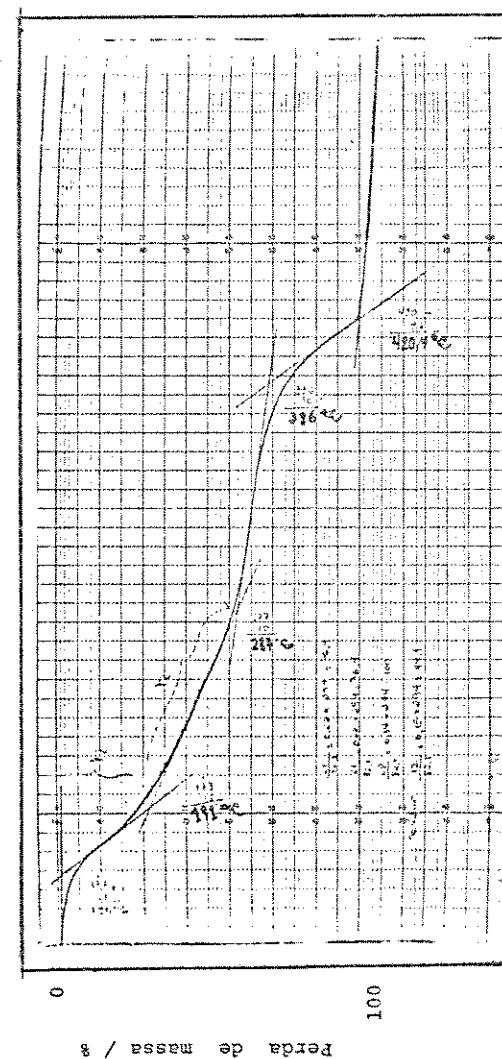


Figura 6: Curva termogravimétrica do aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ Temperatura / °C

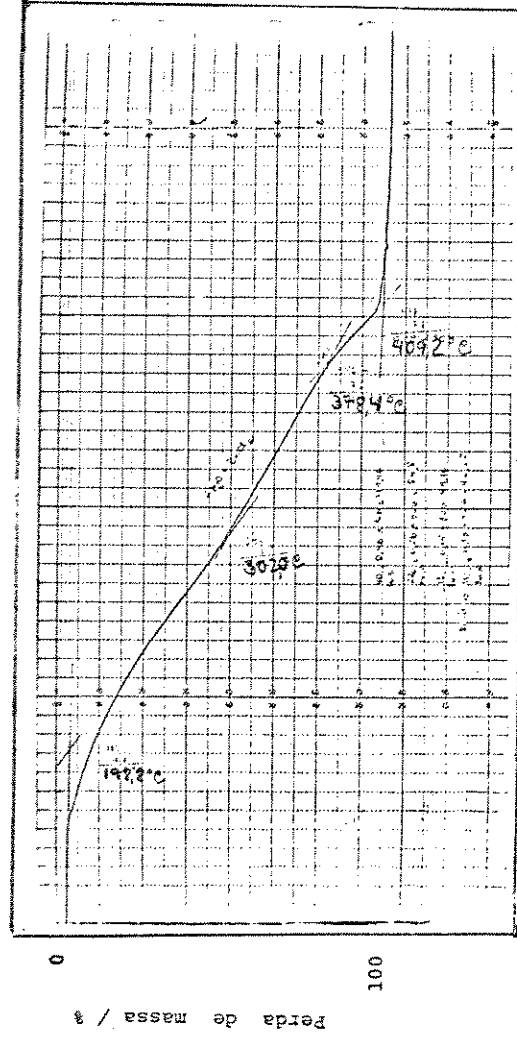


Figura 7 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{pyO}$ Temperatura / °C

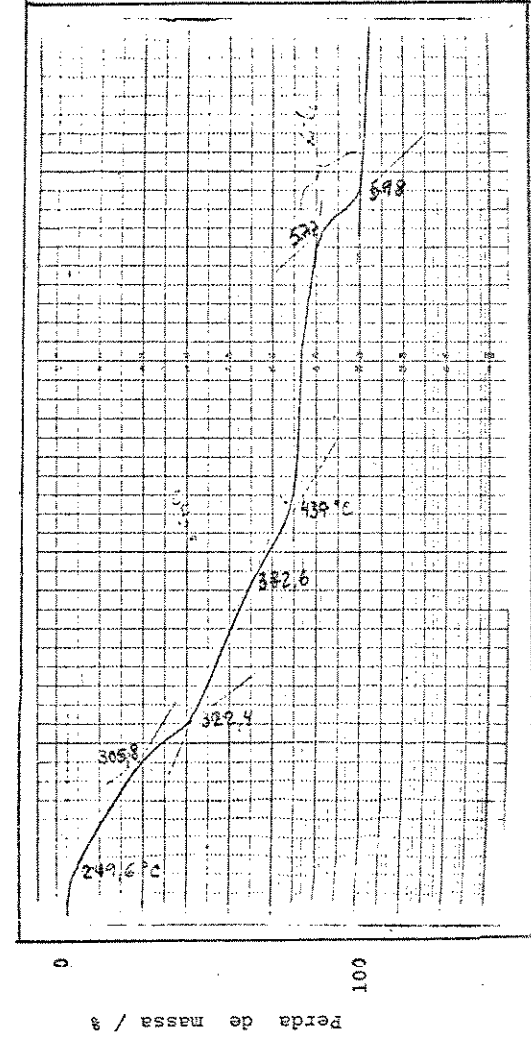


Figura 8 : Curva termogravimétrica do aduto $2 \text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{bipyrO}_2$ Temperatura / °C

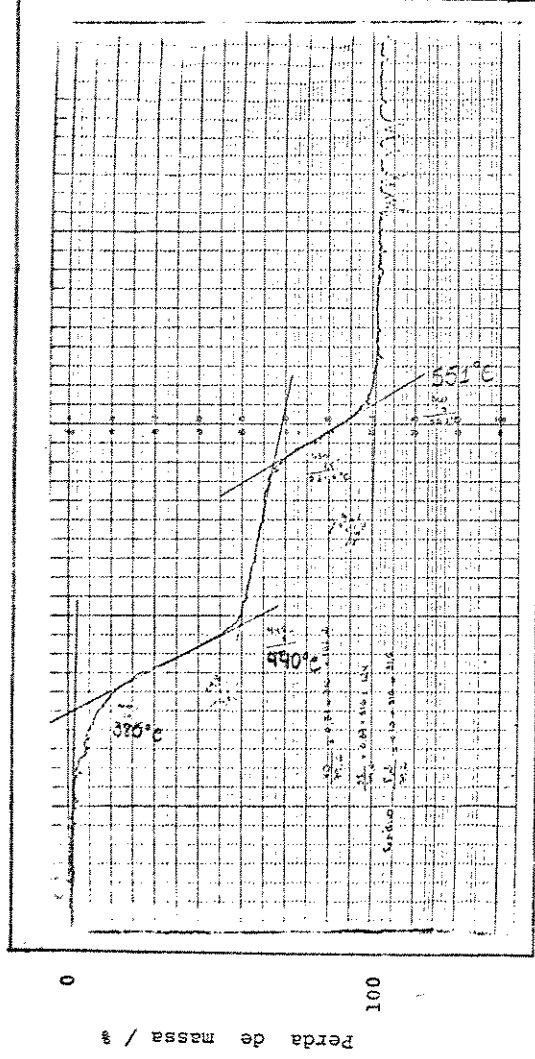


Figura 9 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$ Temperatura / °C

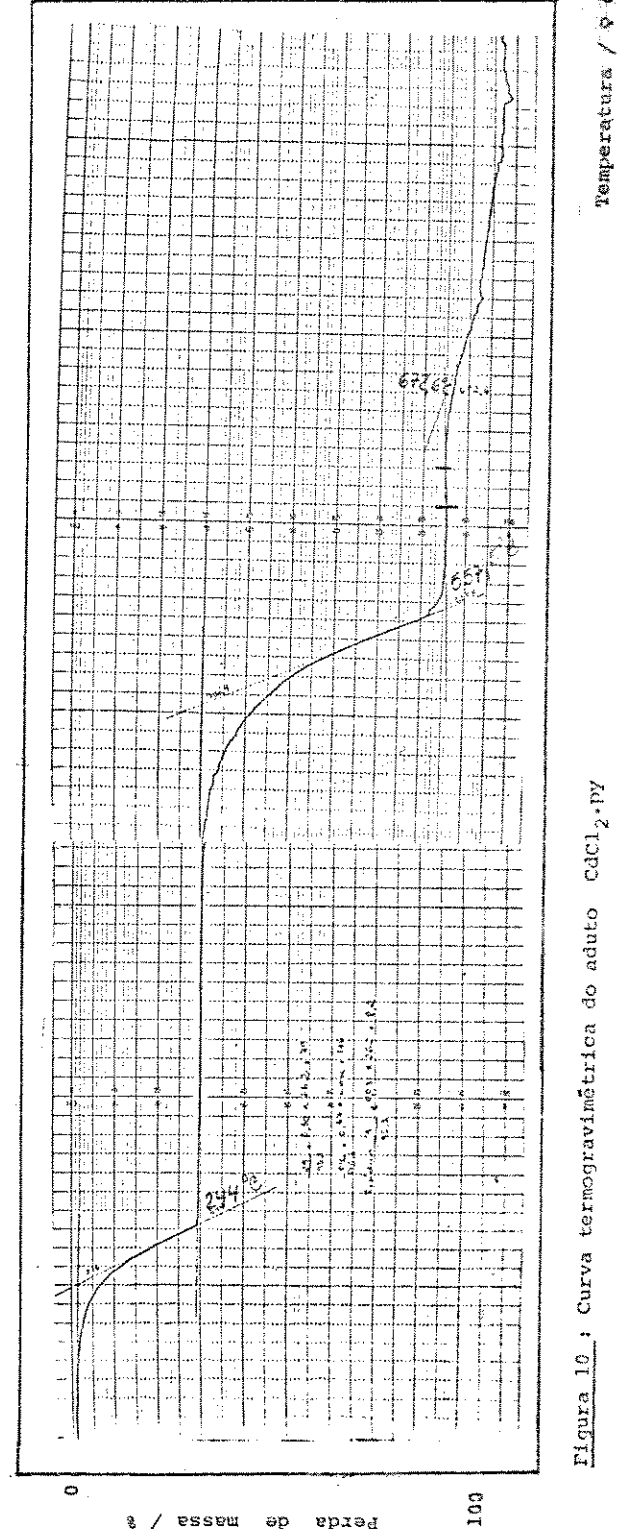


Figura 10 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$

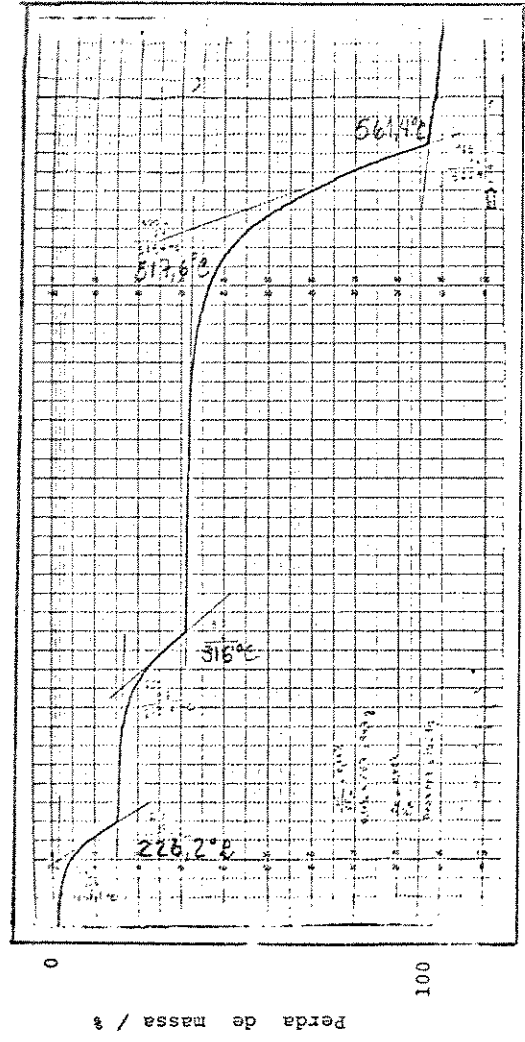


Figura 11 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$

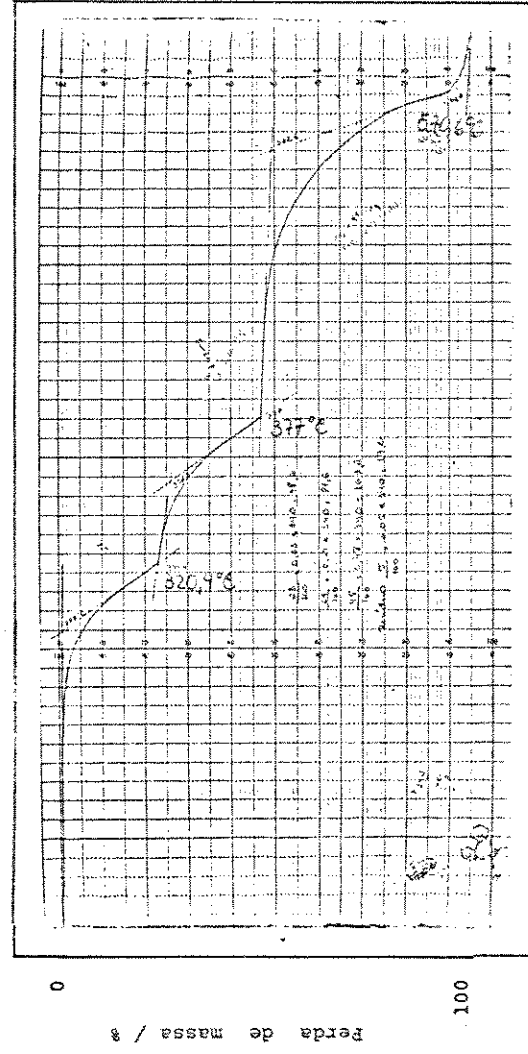


Figura 12 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$

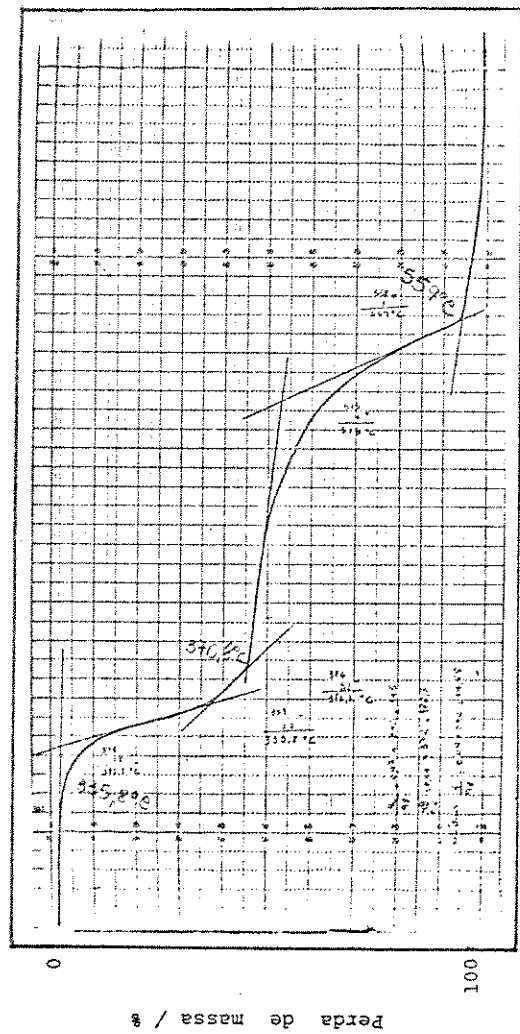


Figura 13 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ Temperatura / °C

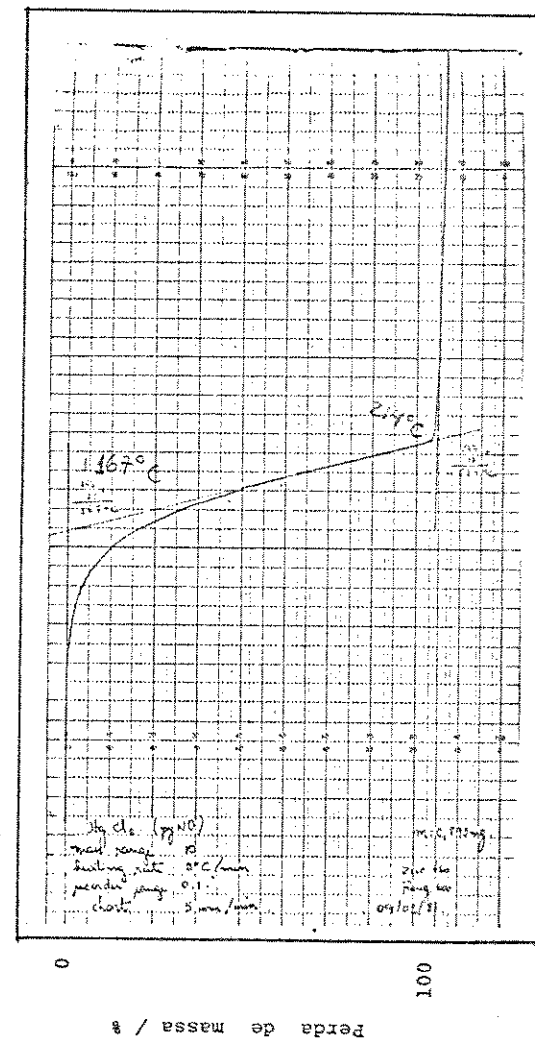


Figura 14 : Curva termogravimétrica do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$ Temperatura / °C

demonstraram etapas distintas que pudessem ser atribuídas à saída do ligante e do sal, ocorrendo a perda de massa numa só etapa. Porém, um resíduo final foi observado de 13,34% e 11,34% respectivamente. O composto $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$ apresentou perfil da curva termogravimétrica com duas etapas, uma referente à perda do ligante e a segunda referente a perda da fração do sal, restando um resíduo de 10,35%.

O composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ também apresentou duas etapas de perda de massa. A primeira referente as três moléculas de bipyO_2 , a segunda etapa referente a uma molécula de ZnCl_2 sendo que a outra molécula manteve-se retida como resíduo final com 12,50% de massa.

4.2.2. Compostos de Cádmio

Os perfis das curvas termogravimétricas dos compostos de cádmio foram também bastante variados.

A curva termogravimétrica do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$ apresentou duas etapas de perda de massa distintas uma referente a perda do ligante e a outra referente a perda do sal, e mais um resíduo final de 3,15% em alta temperatura.

O aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$ apresentou três etapas distintas de perda de massa, duas referentes a perda de duas moléculas de pyO e a terceira equivalente a perda do sal, sem deixar resíduo observável em temperatura alta. Com este termograma confirmou-se ser o aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$ um dímero, conforme proposto por Schmansk e Specker (2).

Para o aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$ a curva termogravimétrica mostrou três etapas de perda de massa. Duas etapas foram da perda

de $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ referente ao rompimento da molécula de bipy e a terceira etapa referente à perda da massa de sal. Observou-se ainda um resíduo de 5% de massa.

Para o composto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ duas etapas de perda de massa foram observadas. Uma atribuída à saída do ligante e a outra ao sal. Foi observado ainda um resíduo de 4,08%.

Já o composto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$ não apresentou curva termogravimétrica com etapas distintas, ocorrendo a perda de massa numa só etapa.

4.2.3. Compostos de Mercúrio

Observando-se todos os adutos de mercúrio da tabela 3, verificou-se uma perda total de massa entre 214 e 310°C. Estes compostos não apresentaram patamares ou inflexões que se pudessem distinguir as saídas do ligante e cloreto. Com isto pode-se supor que haja probabilidade destes adutos sublimarem ou vaporizarem.

Ainda por meio da tabela 3, pode-se dizer que, para os compostos de zinco e mercúrio observou-se que a ordem de perda de massa é $\text{phen} > \text{bipy} > \text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{py}$. Para os compostos de cádmio a ordem de perda de massa é $\text{phen} > \text{bipyO}_2 > \text{bipy} > \text{py} > \text{pyO}$.

De um modo geral, os valores obtidos confirmaram a estequiometria indicada pelas análises elementares.

4.3. Intervalos de "Fusão"

Observando-se a tabela 3, pode-se notar que os dados

referentes ao início da decomposição dos adutos estão colocados ao lado dos valores de processo de fusão, isto porque é necessário comparar estes valores para que se possa dizer se trata de "intervalos de fusão" ou "intervalos de decomposição".

Pode-se notar que os intervalos de "fusão" estão dentro dos intervalos de decomposição encontrados por termogravimetria, exceto para os compostos de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$.

Para todos os compostos de cádmio e para os compostos de fórmula $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$ (onde $\text{M} = \text{Zn}$ e Hg e $\text{L} = \text{bipy}$ e phen), nenhuma fusão foi observada até 310°C , porém para cinco dos nove compostos citados, suas decomposições ocorrem em temperaturas inferiores a esta. Para os outros quatro compostos, as temperaturas de decomposição ocorrem em temperaturas próximas a 310°C .

Conclui-se que para os adutos estudados, não existe uma temperatura de fusão propriamente dita, mas sim temperatura de decomposição dos mesmos, exceto para os compostos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$.

4.4. Condutância Molar

As características de um bom solvente para medidas de condutância segundo Geary (3), deve apresentar alta constante dielétrica, baixa viscosidade, baixa condutividade específica, fraca capacidade doadora perante íons metálicos e de fácil purificação. Porém é praticamente impossível, um solvente com todas estas características, sendo o nitrometano o que mais se aproxima destas propriedades físicas e químicas.

Este tem sido o solvente mais usado nas determinações de condutância molar dos compostos de coordenação, por possuir um número de vantagens sobre outros solventes, e em particular

sobre o nitrobenzeno. Essas vantagens incluem os altos valores de condutividade obtidos para um dado tipo de eletrólito (cerca de três vezes o do nitrobenzeno), maior facilidade de purificação, ausência de odor desagradável (se comparado com o nitrobenzeno) e baixa capacidade doadora.

Além do nitrometano, a acetona, o etanol e a acetonitrila, também são muito usados. Porém, no presente caso, por problema de solubilidade do aduto, nenhum destes dois solventes serviu para a determinação da condutância molar.

No aduto estudado sugeriu-se que a bipyO_2 e os cloretos estivessem coordenados ao metal. Mas em solução pode ocorrer substituição do ligante por moléculas do solvente, ou ainda ocorrer dissociação do par iônico (4). Esta dissociação é observada através do valor de condutância molar.

Através de dados da literatura (3), pode-se fixar intervalos de condutâncias molares para complexos com vários tipos de eletrólitos a concentrações 10^{-3}M , que são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Faixas de condutâncias molares para cada tipo de eletrólito em nitrometano (3)

Tipo de eletrólito	Nitrometano $\Delta_M / \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
não eletrólito	< 75
1:1	75 - 95
1:2	150 - 180
1:3	220 - 260
1:4	290 - 330

O valor da condutância molar encontrado para o aduto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ foi $\Lambda_M = 10,5 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em nitrometano. Observando-se a tabela 4 verificou-se que o composto não é eletrólito, confirmando o sugerido acima, de que o cloreto está coordenado ao metal (5), apesar das interações com o solvente.

4.5. Espectros de Massa

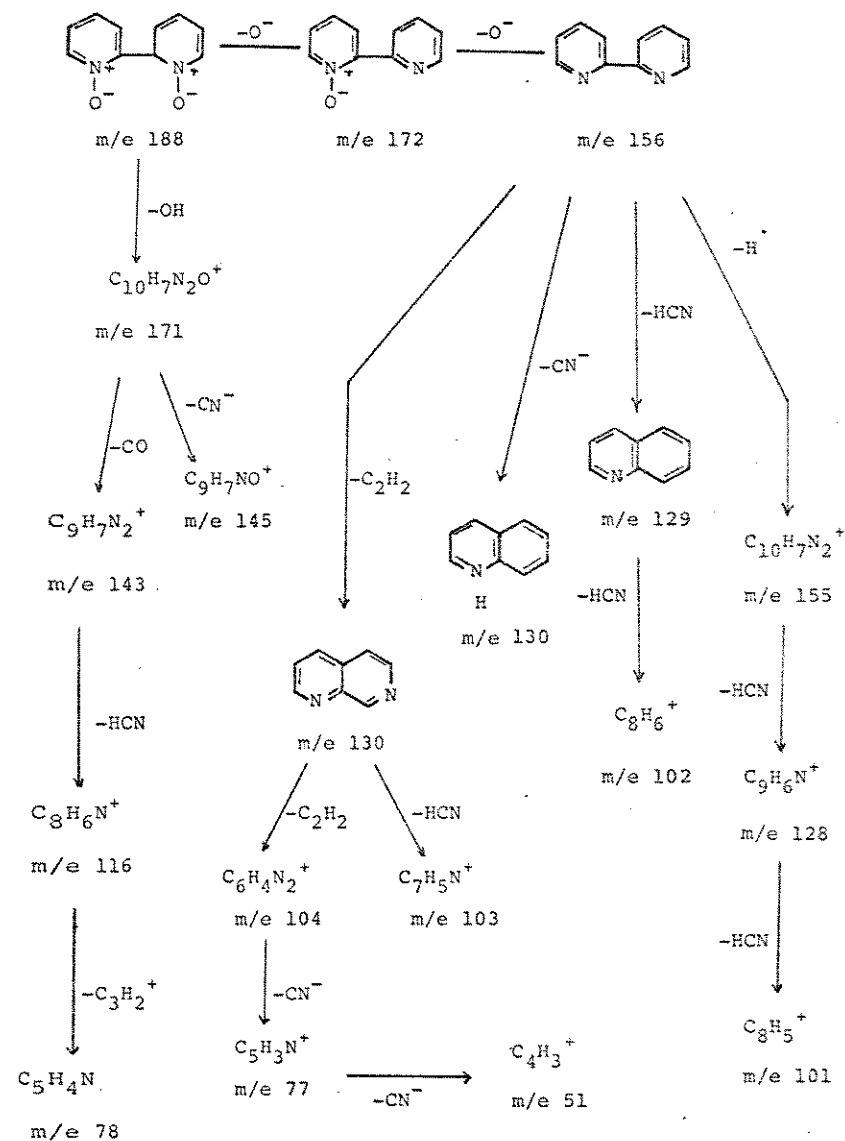
O espectro de massa do ligante bipyO_2 apresentou o pico de íon molecular (m/e 188), e também outros picos referentes aos fragmentos da molécula. Com base no espectro mostrado na figura 15, pode-se propor o esquema de fragmentação do ligante bipyO_2 , onde estão indicados a relação m/e , entre parênteses. Este esquema foi por nós montado, seguindo o esquema de fragmentação sugerido por Keats e Summers para o ligante bipy (6).

Com relação aos espectros de massa dos adutos de bipyO_2 , nenhum deles apresentou pico molecular correspondente ao aduto. Para os compostos de zinco e de cádmio, os espectros foram idênticos ao do ligante. Porém, o composto de mercúrio apresentou, além de um espectro correspondente ao ligante, picos correspondentes ao haleto metálico e de combinações entre este.

Apresentamos como ilustração, os resultados obtidos para o aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$, assim como os espectros de massa do ligante livre bipyO_2 e dos adutos $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ que são mostrados nas figuras 15, 16 e 17.

Para o $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$, as relações (m/e) observadas para seu espectro de massa foram: 188 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$; 171 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}^+$; 143 $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_2^+$; 130 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$; 117 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$; 116 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}$; 105 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$; 104 $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$; 103 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$; 89 $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}$; 79 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; 78 $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$; 51 C_4H_3 ; e mais

Esquema de Fragmentação do Ligante bipyO_2



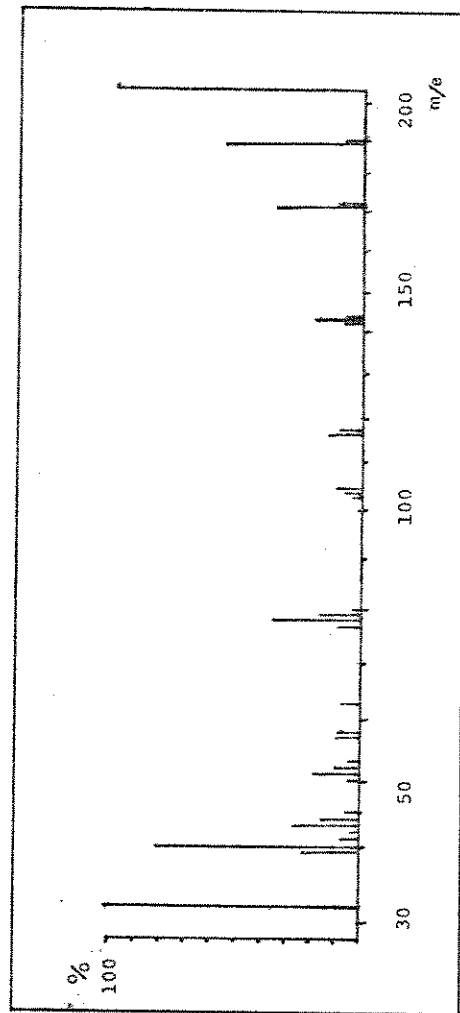


Figura 15 : Espectro de massa do ligante bipyrO₂

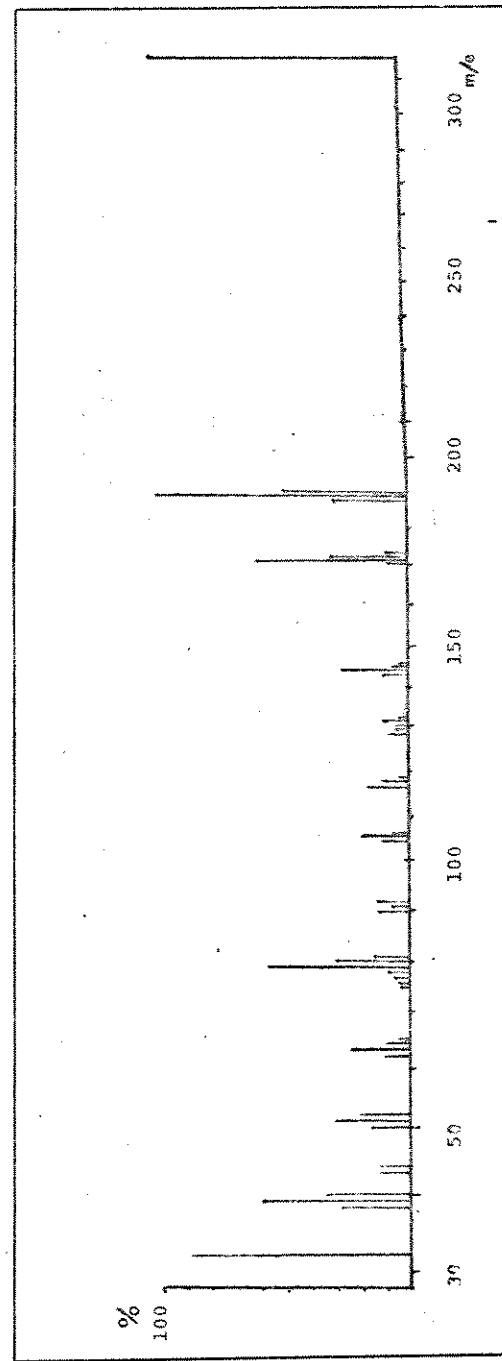


Figura 16 : Espectro de massa do aduto 2 ZnCl₂.3 bipyrO₂

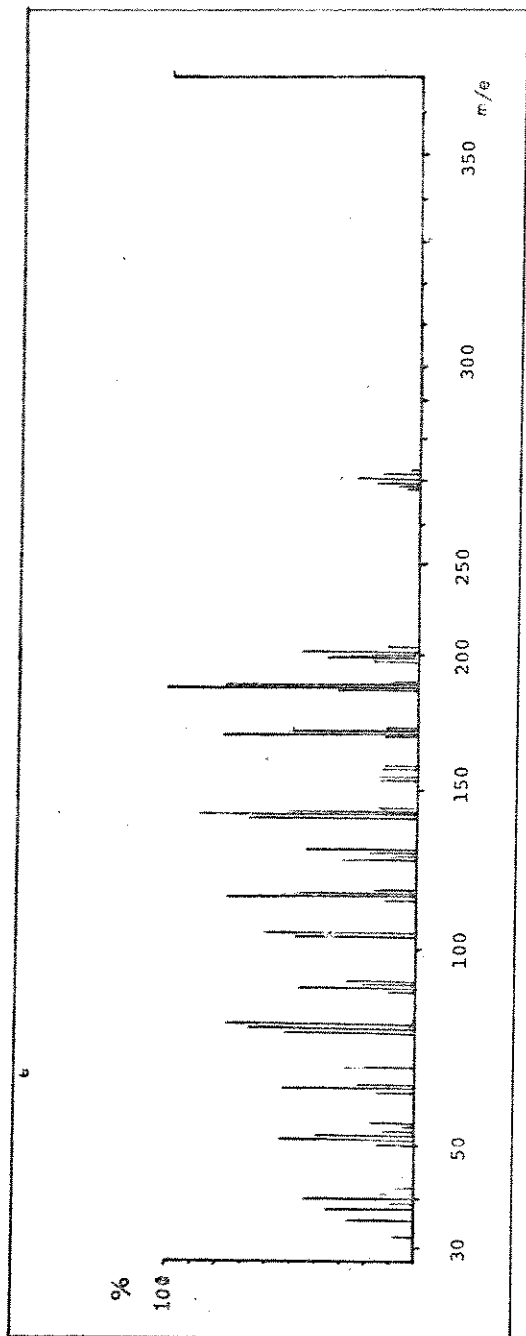


Figura 17: Espectro de massa do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$

um conjunto de picos em torno de 200 m/e ; outro em torno de 236 m/e e outro em torno de 271 m/e .

O não aparecimento de picos referentes aos íons moleculares dos adutos nos espectros de massa, reforça a idéia de que é pouco provável a existência dos adutos em fase gasosa, ou ainda que estes adutos não sejam sublimáveis.

Em trabalhos já realizados neste Instituto, este comportamento tem sido observado para adutos de zinco, cádmio e mercúrio com N-(2-piridil)acetamida (7), fosfinóxidos (8,9,13), N,N-dimetilacetamida (10), uréias (11) e N,N-dimetilformamida (12).

4.6. Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

4.6.1. Espectro Infravermelho da piridina

A piridina apresenta um grupo característico de cinco bandas intensas na região entre $990\text{--}1230 \text{ cm}^{-1}$. As duas bandas mais fortes são frequências de respiração do anel (14) e as outras três são devidas à deformações C-H no plano. Todas as cinco bandas são reconhecidas nos complexos, embora com algumas alterações em suas frequências e intensidades. Como por exemplo, a banda de 995 cm^{-1} , desloca-se nos complexos para 1010 a 1015 cm^{-1} . Uma segunda frequência de respiração ocorre a 1030 cm^{-1} na piridina livre e desloca-se cerca de 15 cm^{-1} nos complexos. As três deformações C-H no plano ocorrem na região entre $1070\text{--}1220 \text{ cm}^{-1}$ e nos complexos, deslocam-se para frequências mais altas. As três bandas de deformação C-H apresentam-se nas frequências de 1072 , 1152 e 1220 cm^{-1} , respectivamente.

O espectro de absorção da piridina é claro na região entre 1230 - 1430 cm^{-1} . A absorção nesta região é enriquecida nos complexos, dando surgimento a novas bandas.

As quatro principais bandas entre 1430 e 1600 cm^{-1} são devido a vibrações de estiramento C-C e C-N. Estas bandas são reconhecidas nos complexos, embora elas sejam mais afastadas e ocorram a frequências mais altas.

Na região de 3000 - 3100 cm^{-1} ocorrem as frequências de estiramento C-H..

4.6.1.1. Espectros Infravermelho de Adutos com piridina

Na tabela 5 encontram-se listadas as frequências observadas para os adutos estudados com a piridina e da piridina livre.

Comparando-se os espectros dos adutos com py com o da py livre, verificou-se um apreciável deslocamento para frequências mais altas de estiramento simétrico e antissimétrico C=C e C=N, em relação ao ligante livre. Estes fatos estão coerentes com a coordenação destes ligantes pelo heteroátomo (15). No ligante livre, estes estiramentos foram observados em 1580 e 1430 cm^{-1} , respectivamente. Nos adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$, os deslocamentos apresentaram um desvio da ordem de + 20 cm^{-1} e propiciaram o aparecimento de uma banda com ombro em 1450 cm^{-1} e outra banda aguda em 1600 cm^{-1} . Uma nova banda larga e com ombro cujo máximo ocorreu em 1375 cm^{-1} surgiu nos complexos.

O conjunto de cinco bandas que no ligante livre apresentou absorções nas frequências 995, 1030, 1070, 1145 e 1215 cm^{-1} , nos complexos moveram-se para frequências mais altas e

Tabela 5 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a piridina e seus adutos

py	Atribuições (14)	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$
1599 s	vibrações	1610 m	1605 s	1605 s
1583 vs	de	1599 s	1592 m	1595 m
1482 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1488 m	1488 m	1485 s
1440 vs	$\nu(\text{C}=\text{N})$	1449 vs	1460 m	1460 m
		1375 s	1449 vs	1451 vs
1220 s	$\delta(\text{C}-\text{H})$	1218 s	1375 s	1375 s
1152 s	no	1160 m	1222 s	1218 s
1072 s	plano	1070 s	1154 m	1159 m
1030 vs	respiração	1045 s	1071 s	1070 s
990 vs	do anel	1015 s	1042 s	1041 s
			1013 s	1018 s
750 s		760 s	750 s	753 s
703 vs		749 s	745 s	720 m
675 w		699 vs	695 vs	689 vs
604 s		692 vs	690 w	642 s
405 s		640 s	636 s	418 m
		418 m	420 m	
		323 vvs		
		288 vs		

s = forte; m = médio; w = fraco; v = muito; δ = deformação
 ν = estiramento

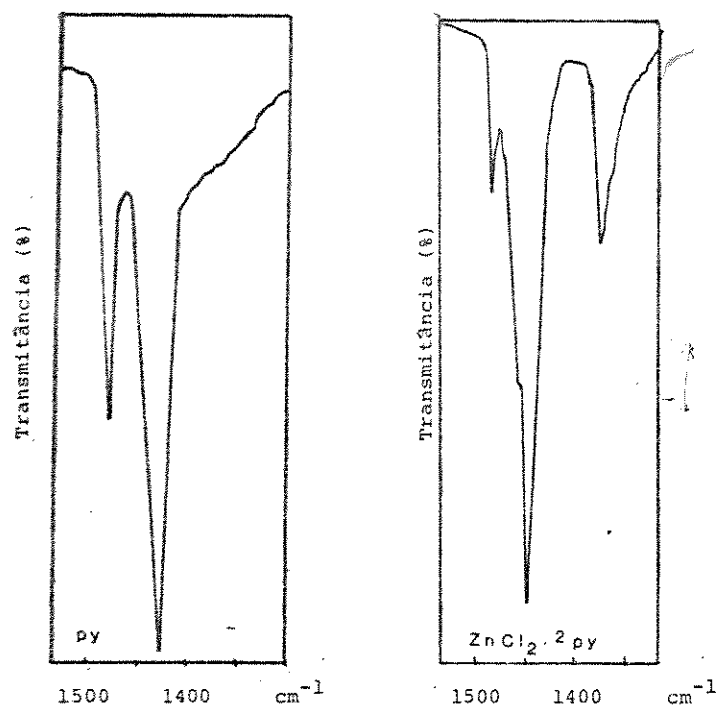


Figura 18 : Banda de estiramento C=N na py livre e no aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{py}$.

apresentaram alterações de intensidades. Passaram assim para frequências 1015, 1045, 1070, 1160 e 1218 cm^{-1} , respectivamente.

Na figura 18 apresenta-se a banda de estiramento C=N na py livre e no aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{py}$.

4.6.2. Espectro Infravermelho da 2,2'-bipiridina

Considerando-se a bipiridina como uma piridina orto-substituída seria esperado na região de 700-1200 cm^{-1} bandas devidas à respiração do anel piridínico, a vibração da piridina orto-substituída e a deformação C-H fora do plano (15). O pico a 990 cm^{-1} é considerado ser devido a respiração do anel piridínico. Quando há a coordenação este pico se intensifica e move-se para frequências mais altas. Este movimento é explicado pelo fato que os dois átomos de nitrogênio do bipy doam um par de elétrons cada ao metal, formando uma ligação covalente coordenada. O pico nas vizinhanças de 1060 cm^{-1} é provavelmente devido à vibração da piridina orto-substituída. Outra vibração característica desta substituição é a deformação C-H fora do plano. O pico intenso em 751 cm^{-1} é observado como esperado para dois grupos idênticos de quatro átomos de hidrogênio cada, e é atribuído à inclinação fora do plano dos hidrogênios do anel. No caso da bipy não complexada este pico apresenta um ombro em 730 cm^{-1} . Quando a bipy se coordena este pico de 751 cm^{-1} sofre um desdobramento.

Na região entre 1200-2000 cm^{-1} novas bandas surgem durante a coordenação. A banda de 1245 cm^{-1} permanece inalterada, mas um novo pico em 1320 cm^{-1} , aparece no espectro de todos com

plexos. Interações entre as vibrações C=C e C=N do anel piridínico também ocorrem dando surgimento a duas bandas, uma em 1580 e a outra em 1450 cm^{-1} . Estas bandas sofrem variações marcan-tes devido à coordenação proporcionando aparecimento de dois no- vos picos em 1495 e 1480 cm^{-1} , provavelmente devido à mudança de simetria(15).

4.6.2.1. Espectros Infravermelho de Adutos com 2,2'-bipiridina

Na tabela 6 encontram-se listadas as frequências ob- servadas para os adutos estudados com a bipiridina bem como pa- ra a bipiridina livre.

Como observado para o caso da piridina, comparando-se os espectros infravermelho dos adutos de bipiridina e seu res- pectivo ligante livre, apreciável variação ocorreu na região en- tre 1400-1600 cm^{-1} . Esta região apresenta as frequências refe- rentes aos estiramentos C=C e C=N, o que evidencia mais uma vez que a coordenação ocorreu através do átomo de nitrogênio como esperado. As bandas de 1580 e 1450 cm^{-1} , desdobraram-se e des- locaram-se para frequências mais altas, encontrando-se um des- vio da ordem de cerca de + 15 cm^{-1} , para os adutos ZnCl_2 .bipy, CdCl_2 .bipy e HgCl_2 .bipy. Com a coordenação um novo pico inten- so com ombro surge em 1320 cm^{-1} .

Nos três complexos a banda de 751 cm^{-1} desdobrou-se em duas fortes bandas, uma em 730 e a outra em 770 cm^{-1} . O pico de 990 cm^{-1} para o ligante livre, intensificou-se com a coordena- ção e deslocou-se para uma frequência de 1015 cm^{-1} .

Na figura 19 mostra-se a banda de estiramento C=N na bipy livre e no aduto ZnCl_2 .bipy.

Tabela 6 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a 2-2'-bipiridina e seus adutos

bipy	Atribuições (15)	ZnCl_2 .bipy	CdCl_2 .bipy	HgCl_2 .bipy
		1595 s	1595 s	1590 s
		1589 s	1580 s	1580 s
1578 s	vibrações	1565 m	1570 m	1562 m
1552 s	C=C e C=N do anel	1558 m	1558 m	1555 m
		1480 m	1480 m	1475 m
		1465 m	1460 m	1460 m
1450 vs	bandas	1438 s	1437 s	1440 s
1418 s	do	1428 w	1427 w	1425 w
1378 w	ligante	1410 w	1410 w	1410 w
1268 w	vibrações da	1320 m	1231 m	1318 m
1245 w	piridina orto	1250 m	1248 m	1249 m
1210 w	substituída	1198 m	1199 m	1198 m
1135 m		1150 m	1155 m	1160 m
1085 m		1125 m	1120 m	1115 m
1060 w	piridina orto	1098 m	1099 m	1098 m
1038 m	substituída	1060 w	1060 w	1060 w
		1030 m	1032 m	1035 m
990 m	respiração do	1015 m	1015 m	1015 m
890 m	anel piridíni- co	970 m	970 m	970 m
		900 m	900 m	900 m
		770 vs	765 vs	768 vs
751 vs	deformação fo	730 s	730 s	730 s
730 sh	ra do plano dos H do anel	659 m	658 m	658 m
		648 m	646 m	648 m
		636 m	630 m	636 m
		410 m		410 m
		365 m		395 m
		325 vs		265 vs

s = forte; m = médio, w = fraco; v = muito; sh = ombro.

4.6.3. Espectro Infravermelho da 1,10-fenantrolina

O espectro infravermelho da 1,10-fenantrolina apresentou algumas semelhanças com o espectro infravermelho da 2,2'-bipiridina, que já descrevemos.

No espectro infravermelho da bipy, somente uma banda intensa na região entre $700-900\text{ cm}^{-1}$ foi observada como esperado para dois grupos idênticos de quatro átomos de hidrogênio (15). Já no espectro infravermelho da phen duas bandas intensas, em 735 e 850 cm^{-1} , foram observadas. Este é o número esperado desde que há um grupo de dois e dois grupos de três átomos de hidrogênios adjacentes no sistema do anel. Nos hidrocarbonetos, a frequência aumenta com o número de átomos decrescente num grupo (16). Portanto, a frequência de absorção a 850 cm^{-1} é atribuída ao grupo de dois hidrogênios (H_a) e a de 735 cm^{-1} aos dois grupos de três átomos adjacentes (H_b).

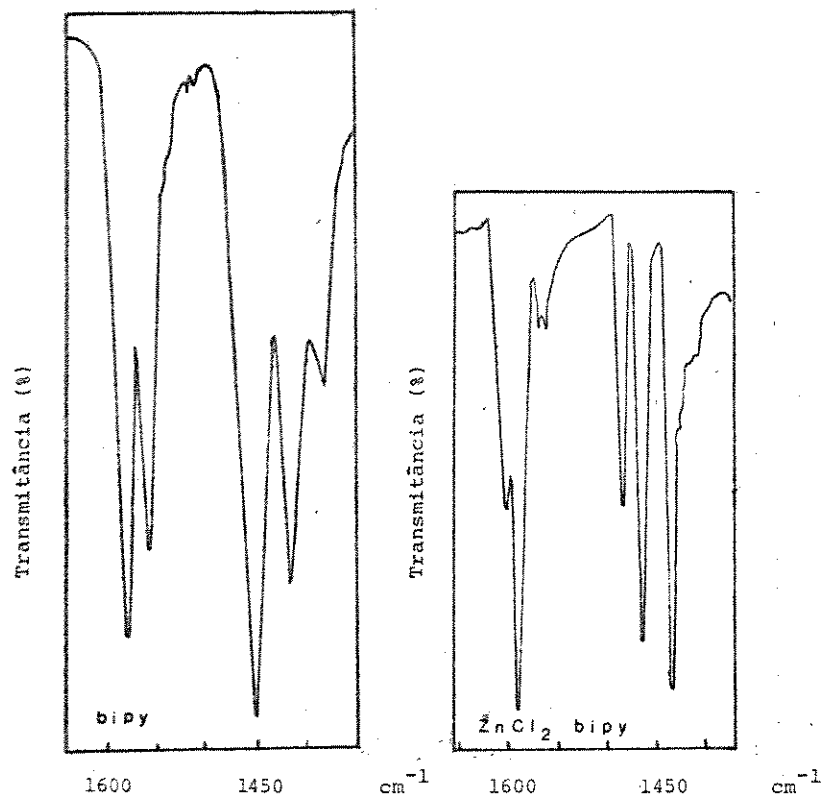
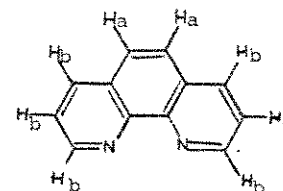


Figura 19 : Banda de estiramento $C\equiv N$ na bipy livre e no aduto $ZnCl_2 \cdot bipy$

É na região entre $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ que ocorrem as frequências características de anel em compostos aromáticos. Talvez as mais típicas e no geral mais intensas são as frequências que surgem uma em 1500 cm^{-1} , uma segunda aparecendo como um triplete, com o pico central a 1590 cm^{-1} e uma terceira banda a 1420 cm^{-1} . Com a coordenação todas estas bandas movem-se para frequências mais altas.

A banda de frequência em 1500 cm^{-1} , observada no espectro da phen livre, e ausente no espectro da bipy livre, sugere estar esta banda associada ao anel carbocíclico (16).

4.6.3.1. Espectros Infravermelho de Adutos com 1,10-fenantrolina

Na tabela 7 encontram-se listadas as frequências observadas para os adutos estudados com 1,10-fenantrolina, e também para o ligante livre.

Os espectros infravermelho da phen e seus complexos no geral foram mais complicados que os da bipy.

Para os complexos da phen, a região entre $900\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ não sofreu mudança com a coordenação, porém, mudanças consideráveis ocorreram na região entre $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$. As duas bandas observadas para a phen livre a 735 cm^{-1} e 850 cm^{-1} respectivamente e associadas com vibrações de deformação de hidrogênio fora do plano, desdobraram-se como efeito da coordenação. A coordenação também causa uma mudança para frequências mais altas das bandas da região entre $1400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ que são atribuídas a vibrações do anel (17).

Nos espectros dos complexos $\text{ZnCl}_2\cdot\text{phen}$, $\text{CdCl}_2\cdot\text{phen}$ e $\text{HgCl}_2\cdot\text{phen}$, a banda de 1500 cm^{-1} sofreu um deslocamento para frequência mais alta como também apresentou um ombro em frequência menor. Também a banda de 1420 cm^{-1} deslocou-se para frequência mais alta apresentando um desvio de $+10\text{ cm}^{-1}$.

Na figura 20 mostra-se a banda de estiramento C=N na phen livre e no aduto $\text{ZnCl}_2\cdot\text{phen}$.

Tabela 7 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a 1,10-fenantrolina e seus adutos

phen	Atribuições (16)	$\text{ZnCl}_2\cdot\text{phen}$	$\text{CdCl}_2\cdot\text{phen}$	$\text{HgCl}_2\cdot\text{phen}$
1610 w	vibrações	1618 w	1618 w	1618 w
1580 w	do	1592 m	1592 m	1592 m
1558 w	anel	1574 m	1574 m	1574 m
1500 s		1520 s 1500 sh 1430 s	1520 s 1500 sh 1430 s	1520 s 1500 sh 1430 s
1423 s				
1346 w		1230 m	1222 w	1228 w
1217 w		1150 sh	1142 s	1150 vw
1137 w		1145 w	1100 m	1100 w
1092 w		1110 w	1045 w	
1075 vw		875 m	859 vs	995 w
1029 vw		858 s	782 m	861 w
993 vw		785 m	720 s	851 sh
860 m		740 sh	635 w	772 m
854 sh	$\delta(\text{C-H})$	728 s		722 s
842 s	fora do	652 w		640 w
813 w	plano			
783 w				
767 m				
744 m				
734 s				
722 sh	vibrações			
704 w	do			
620 m	ligante			

s = forte; m = médio; w = fraco; v = muito; sh = ombro;
 δ = deformação

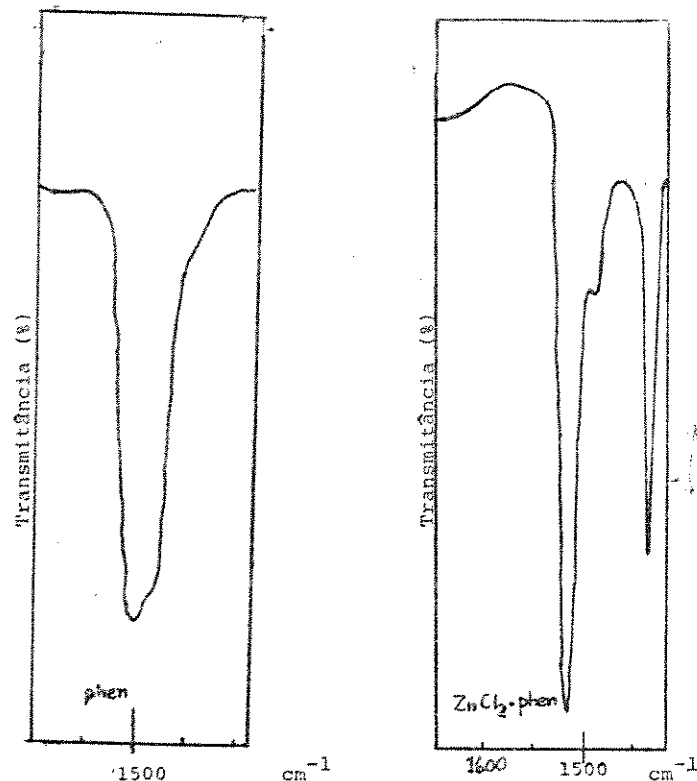


Figura 20 : Banda de estiramento $C\equiv N$ na phen livre e no aduto $ZnCl_2 \cdot phen$.

4.6.4. Espectro Infravermelho da piridina-N-óxido

O espectro infravermelho da piridina-N-óxido foi estudado por Katritzky e colaboradores (18) e apresentou como bandas de real interesse para a química de coordenação as seguintes frequências: o estiramento N-O na região entre $1300-1200\text{ cm}^{-1}$; a deformação N-O na região entre $880-830\text{ cm}^{-1}$ e as deformações C-H fora do plano na região entre $900-650\text{ cm}^{-1}$.

Duas bandas intensas de frequência uma a 1243 cm^{-1} referente ao estiramento N-O e outra a 842 cm^{-1} referente à vibração de deformação N-O foram observadas. Quando coordenados, os complexos de pyO apresentaram um acentuado abaixamento, da ordem de $30\text{ a }40\text{ cm}^{-1}$, nas frequências de estiramento N-O; enquanto a frequência de deformação N-O permanece praticamente inalterada.

Esta não alteração na frequência de deformação N-O observada, pode ser devido a dois efeitos opostos (19): a) o efeito de coordenação no grupo N-O, que causaria um deslocamento vibracional para frequências mais altas; b) o decréscimo do caráter de dupla ligação com a coordenação, que tenderia a um abaixamento na frequência. Se ambos os efeitos forem praticamente iguais, muito pouco ou nenhum deslocamento na frequência de deformação N-O será observado.

Dois picos de absorções distintas, um de média intensidade a 1610 cm^{-1} e outro de alta intensidade a 1475 cm^{-1} foram atribuídos a vibrações no plano do anel piridínico (20). Na coordenação não se observou alterações nestas bandas. O espectro de pyO apresenta uma banda forte em 1168 cm^{-1} e duas bandas fracas uma em 1188 cm^{-1} e a outra em 1072 cm^{-1} . Estas corres-

pondem as três bandas fortes que aparecem no espectro da py a 1152 e 1072 cm^{-1} e são atribuídas as vibrações de deformação C-H no plano (20). Nos complexos a banda de 1168 cm^{-1} praticamente não se altera, enquanto que na maioria dos casos o número de bandas fracas aumenta, além das duas observadas para o ligante livre.

Uma banda intensa em 1010 cm^{-1} aparece no espectro da pyO e pode ser atribuída a vibração de respiração do anel. Nos complexos esta banda move-se para frequências mais altas.

Cinco vibrações C-H fora do plano, são teoricamente esperadas para benzenos monossustituído e então para pyO(20), donde duas seriam inativas no infravermelho. A banda intensa a 758 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de inclinação C-H fora do plano. Nos complexos metálicos de pyO esta banda move-se para frequências mais altas. Uma banda surge em 670 cm^{-1} e Shindo (21) tentou atribuí-la como uma vibração C-H fora do plano mas Shimanouchi e colaboradores (22) mostraram por tratamento de coordenada normal que somente uma banda forte pode ser atribuída a vibrações C-H fora do plano. Portanto, somente a banda de frequência de 758 cm^{-1} é considerada como sendo uma vibração C-H fora do plano.

4.6.4.1. Espectros Infravermelho de Adutos com piridina-N-Óxido

Na tabela 8 encontram-se listadas as frequências observadas para os adutos de piridina-N-Óxido e da piridina-N-Óxido livre.

Comparando-se os espectros dos adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$ com o espectro da pyO livre, observou-se

Tabela 8 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a piridina-N-Óxido e seus Adutos

pyO	Atribuições (20)	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$
		1613 vw	1611 vw	1610 vw
1610 m	δ anel	1603 vs		
1564 vw		1477 vs	1470 vs	1480 vs
1475 vs		1471 vs	1460 vs	1462 vs
	δ C-H no plano	1248 m	1225 m	1235 m
1243 vs	ν N-O	1200 vs	1200 vs	1200 vs
1168 s	δ C-H no pla	1178 s	1173 s	1170 s
1078 w	no	1158 w	1155 w	
		1095 w	1095 w	1090 w
		1071 w	1070 w	1065 w
1010 s	respiração do anel	1019 m	1020 m	1018 m
		1003 vw	1000 vw	1000 vw
922 w	δ C-H fora do plano	969 vw	970 vw	970 vw
		930 w	931 w	926 w
842 vs	δ N-O	829 vs	830 vs	828 vs
		815 m	815 m	815 m
758 vs	δ C-H fora do plano	768 vs	778 vs	768 vs
680 s		673 s	670 s	670 s

s = forte; m = médio; w = fraco; sh = ombro; v = muito

δ = deformação; ν = estiramento

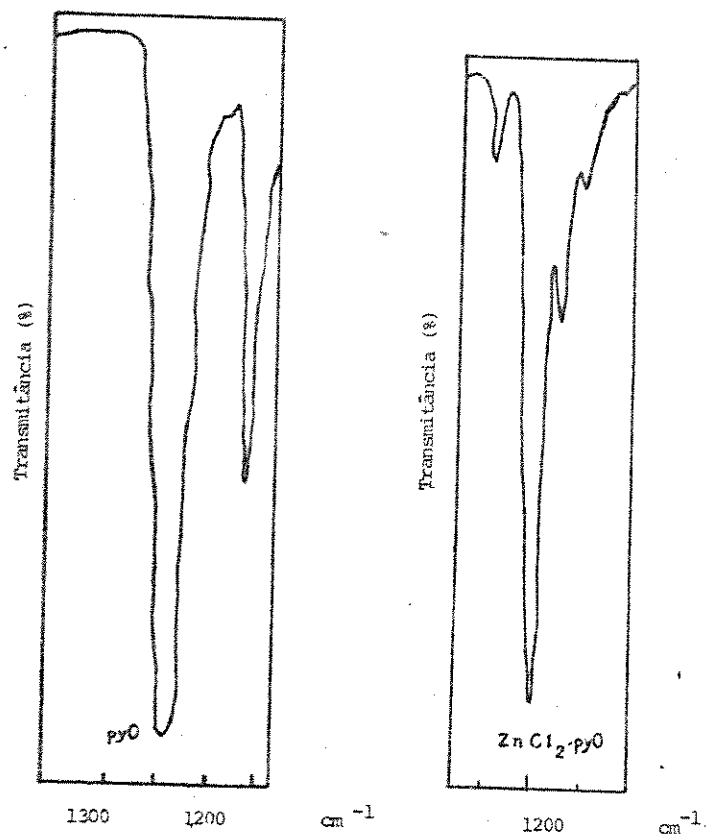


Figura 21 : Banda de estiramento N-O para a pyO livre e para o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$

um abaixamento da ordem de 30 a 40 cm^{-1} na frequência de estiramento N-O, deslocando-se o pico de 1243 para 1200 cm^{-1} , enquanto que, se manteve praticamente inalterado o pico de 842 cm^{-1} referente à deformação N-O. Com estes fatos tem-se a confirmação de que houve a coordenação do metal através do oxigênio.

As bandas de 1610 e 1475 cm^{-1} não se alteraram com a coordenação. Já a banda de 1010 cm^{-1} no ligante livre, apareceu em 1019 cm^{-1} nos complexos. O mesmo ocorrendo para a banda de 758 cm^{-1} que se moveu para 768 cm^{-1} quando houve a complexação.

Na figura 21 estão mostradas as bandas de estiramento N-O para a pyO livre e para o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$.

4.6.5. Espectro Infravermelho da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido

A molécula da bipyO_2 livre no estado sólido existe geralmente na conformação "gauche", diferente da bipy que tem sido mostrada ter uma estrutura planar com os átomos de nitrogênio nas posições trans (23). De fato a bipyO_2 é um tipo molecular semelhante ao difenilo orto-substituído e vários difenilos orto-substituídos foram estudados e mostraram ter estruturas não planar. Para a bipyO_2 a conformação não planar é coerente, uma vez que em seu espectro infravermelho, duas absorções muito fortes de estiramento N-O em 1262 e 1255 cm^{-1} , estão presentes.

Se a molécula fosse centrosimétrica com configuração trans coplanar, somente uma absorção seria esperada resultar da vibração de estiramento N-O. Nos complexos, onde a bipyO_2 atua como ligante coordenado, a configuração gauche torna-se a única possível, devido a fatores estéricos (24).

As duas bandas de estiramento N-O da bipyO_2 sofrem uma grande variação na coordenação. Estas aparecem com desdobramentos e ombros nas bandas, sendo que o seu ponto médio é mais baixo que o ponto médio das duas bandas da bipyO_2 . O desvio médio verificado para vários complexos de bipyO_2 é da ordem de $45\text{--}55\text{ cm}^{-1}$ para frequências mais baixas. Como discutido com detalhes para os complexos de pyO , este abaixamento das frequências de estiramento N-O é atribuído a um decréscimo do caráter de dupla ligação N-O como um resultado da coordenação metal-oxigênio.

Duas absorções intensas aparecem em 852 cm^{-1} e 840 cm^{-1} no espectro da bipyO_2 e são atribuídas as vibrações de deformação N-O (20). No geral estas absorções sofrem um ligeiro abaixamento nas frequências de absorção nos espectros dos complexos da bipyO_2 . Novamente, a presença de duas bandas de deformação N-O, indicam que a molécula de bipyO_2 , quer esteja livre ou coordenada, existem na conformação gauche.

4.6.5.1. Espectros Infravermelho de Adutos com 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido

Na tabela 9 encontram-se listadas as frequências observadas para os adutos de bipyO_2 bem como para a bipyO_2 livre.

Confrontando-se os espectros dos adutos $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$, com o espectro do ligante livre bipyO_2 , verificou-se que o estiramento N-O, que apareceu como um duplete intenso a 1262 e 1255 cm^{-1} na bipyO_2 livre, desloca-se para frequências menores nos complexos, passando a 1225 e 1210 cm^{-1} . A frequência de deformação N-O que apareceu com

Tabela 9 - Frequências observadas (cm^{-1}) para a 2,2'-bipiridina-N,N'-dióxido e seus adutos

bipyO_2	Atribuições (25)	$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$
		1470 vs	1478 vs	1462 vs
		1443 vs	1449 vs	1440 vs
		1423 vs	1417 vs	1421 vs
1425 vs		1375 s	1375 s	1375 s
1294 m		1288 m	1278 s	1312 w
				1288 w
1262 s	v N-O	1251 s	1229 vs	1242 s
1255 s		1222 vs	1212 s	1221 vs
		1208 vs		
		1162 m	1158 m	1155 w
1142 m		1149 m	1118 w	1149 w
1114 m		1118 m	1070 w	1118 w
1090 w		1100 m	1060 w	1100 w
1016 m		1045 w	1030 m	1030 m
980 m		1032 m	1030 m	1030 m
952 m		1000 w	999 w	980 w
		960 w	985 w	948 w
		888 w	948 w	948 w
852 s	δ N-O	845 vs	851 s	852 s
840 s		832 vs	831 vs	845 sh
				839 s
759 s		788 sh	765 vs	765 vs
718 w		778 vs	720 w	745 w
		732 w	710 s	732 w
634 s		722 m	588 w	718 m
584 vs		638 w	578 s	638 w
549 m		580 vs	542 m	582 s
528 vs		538 m	520 w	562 w
518 vs		515 m	497 m	520 m
479 m		478 m	488 m	475 w
468 m		448 m	455 w	450 w
		352 s	332 m	328 vs
320 m		332 m	319 s	318 sh
		270 s	290 m	288 m
			262 m	258 m
				245 m

s = forte; m = médio; w = fraco; v = muito, sh = ombro;

v = estiramento; δ = deformação

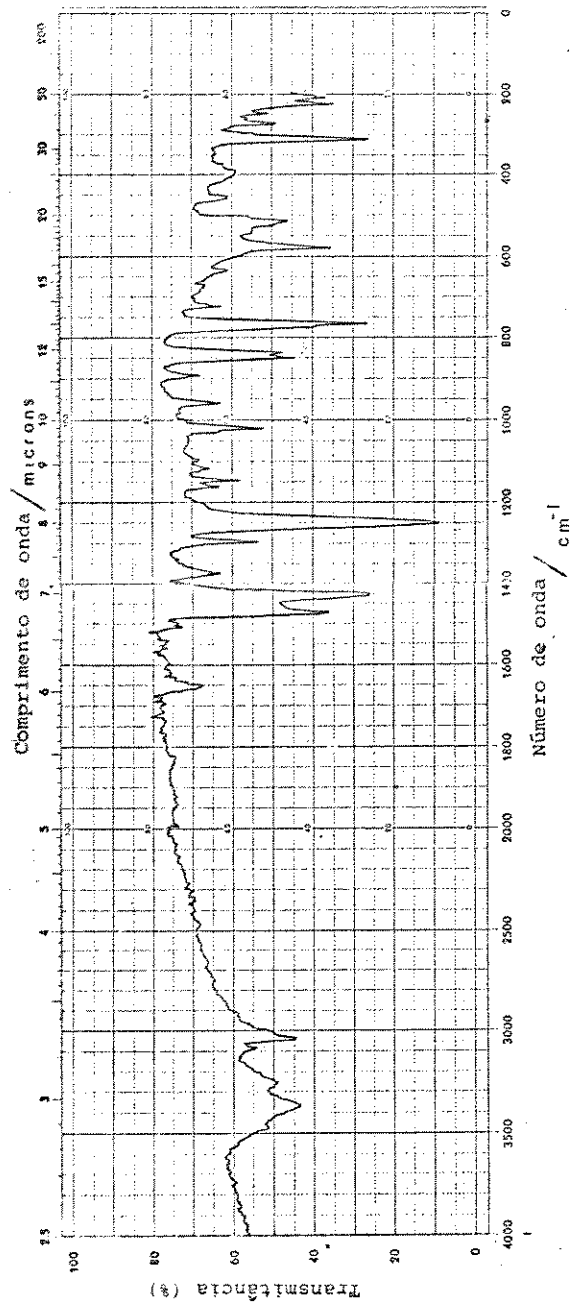


Figura 22 : Espectro infravermelho do ligante livre bipyrO₂

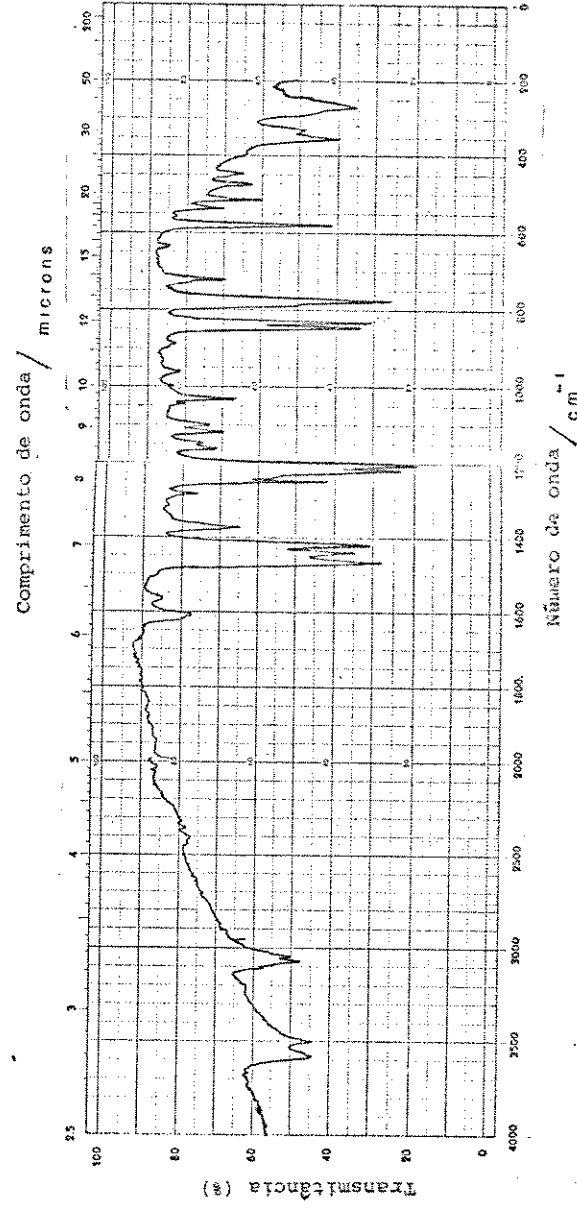


Figura 23 : Espectro infravermelho do aduto 2 ZnCl₂.3bipyrO₂

duas absorções intensas a 852 e 840 cm^{-1} na bipyO_2 livre, apresentaram um pequeno aumento na sua intensidade como também deslocaram-se ligeiramente para frequências mais baixas nos espectros infravermelho dos complexos.

A banda intensa 1430 cm^{-1} na bipyO_2 livre desdobrou-se e sofreu deslocamento para frequências mais baixas nos complexos.

Nas figuras 22 e 23 estão os espectros infravermelho do ligante livre bipyO_2 e seu respectivo aduto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$.

Como descrito no decorrer deste trabalho, o único complexo não publicado na literatura é do aduto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ portanto, torna-se necessário aqui, fazermos um estudo mais minucioso de seu espectro infravermelho.

Os resultados das análises elementares deste complexo indicaram que sua composição estequiométrica está na proporção de 2:3, isto é, duas moléculas de cloreto metálico para três do ligante. Estudos feitos por Coates e Ridley (26) para compostos do tipo $\text{Cl}_2\text{ML}_2\text{MCl}_2$, onde M é um íon metálico e L é um ligante neutro, exibem duas bandas de estiramento metal-cloreto na região de $300-345\text{ cm}^{-1}$. Compostos do tipo $\text{LC1MCl}_2\text{MCl1L}$ exibem uma banda de estiramento metal-cloreto na região de $280-320\text{ cm}^{-1}$.

O espectro infravermelho a baixa frequência do composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$, apresentou três bandas; duas na região entre $300-350\text{ cm}^{-1}$ mostrando que existem vibrações metal-oxigênio indicando que o ligante coordena-se ao metal formando ponte e uma na região de $270-300\text{ cm}^{-1}$ indicando a existência de vibração metal-oxigênio, agora com o ligante terminal coordenado ao metal. Medidas de condutância deste aduto sugerem que o cloreto está coordenado ao metal, pois o valor encontrado foi muito baixo(5).

A partir destes dados propomos para este composto uma estrutura, onde cada átomo metálico está coordenado bidentadamente por um ligante, além dos dois átomos de cloro. O terceiro ligante formando ponte com ambos átomos de zinco. Segundo estudos realizados por Simpson e colaboradores (24) a bipyO_2 livre possui os anéis aromáticos em conformação "gauche". Com a coordenação deste ligante aos íons metálicos para formar ponte, devemos esperar que exista um efeito cooperativo destes íons, forçando ainda mais a estrutura da molécula para melhor ajustá-la na ponte.

4.7. Determinação das Entalpias de Dissolução (ΔH_s°)

A entalpia de dissolução das substâncias foi determinada calorimetricamente comparando-se os sinais dos efeitos térmicos de dissolução com os de calibração elétrica, por meio de um registrador. Os cálculos, seja dos efeitos térmicos de dissolução, seja de calibração, foram feitos utilizando-se o método de Dickinson (27).

As calibrações do calorímetro sempre foram efetuadas depois das dissoluções, porém esta ordem não é rígida, devido a capacidade calorífica do sistema sofrer variação desprezível(28).

Na calibração elétrica, passa-se uma corrente elétrica i , em um intervalo de tempo t , na resistência de calibração R , e o calor dissipado na mesma (em Joule), corresponde a variação de entalpia no calorímetro, que é dada por:

$$Q_{\text{calib}} = R i^2 t \text{ (equação 1)}$$

Este efeito Joule provoca um deslocamento d_{cal} no re

gistrador e o efeito de dissolução da substância provoca um deslocamento d_D , correspondendo então a variação de entalpia dada pela equação

$$Q_{\text{obs}} = \frac{d_D}{d_{\text{cal}}} R i^2 t \quad (\text{equação 2})$$

A igualdade acima é válida para um calorímetro isoperibórico (que é o nosso caso) e para um detector de zero, galvanômetro eletrônico de alta impedância ($10^5 \Omega$) montado na ponte de Wheatstone. Com isso, a escala do registrador fica calibrada diretamente em unidades de entalpia. Tem-se que: $Q_{\text{obs}} = n \Delta H^\circ$ (equação 3); pode-se então calcular ΔH° .

Uma vez quebrada a ampola, o efeito térmico resultante foi registrado obtendo-se termogramas como exemplificado nas figuras que seguem.

A figura 24, representa a dissolução de 14,63 mg de phen em 100 ml de uma mistura de etanolamina e dimetilsulfóxido na proporção 1:3 (processo endotérmico) e a respectiva calibração elétrica.

No gráfico os trechos A, B e C correspondem à linha de base antes da quebra da ampola, após a dissolução e após a calibração, respectivamente. Os segmentos d_D e d_{cal} resultam dos deslocamentos produzidos pela dissolução e pela calibração, respectivamente.

Consideremos a dissolução de 19,53 mg de HgCl_2 em 100 ml de uma mistura de etanolamina e dimetilsulfóxido na proporção 1:3, onde já foram dissolvidos 14,74 mg de phen (processo exotérmico), cujo entalpograma é apresentado na figura 25. Os trechos A, B e C, e os segmentos d_D e d_{cal} observados neste gráfico, tem o mesmo significado do caso anterior:

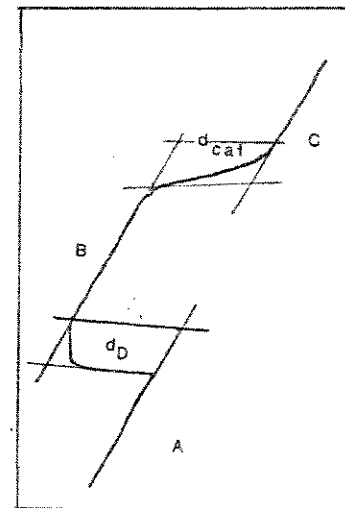


Figura 24 : Entalpograma de dissolução da phen (s) em (1 NH_4EtOH) + 3 DMSO; temperatura (ou entalpia) em função do tempo.

$m = 14,63 \text{ mg}$, $E_{\text{cal}} = 0,99325 \text{ V}$, $P = 200 \text{ mW}$, $i^2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}^2$, $t = 4 \text{ s}$,
 $w_{\text{cal}} = 0,7939 \text{ J}$, $d_D = 2,29 \text{ cm}$ e $d_{\text{cal}} = 2,03 \text{ cm}$.

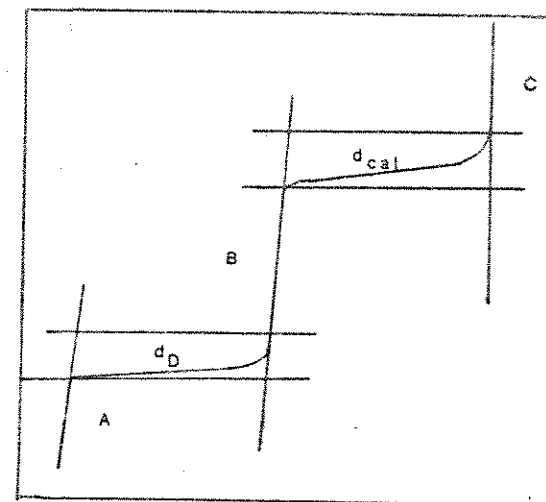


Figura 25 : Entalpograma de dissolução do HgCl_2 em solução de phen; temperatura (ou entalpia) em função do tempo.

$m = 19,53 \text{ mg}$, $E_{\text{cal}} = 0,99296 \text{ V}$, $P = 200 \text{ mW}$, $i^2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}^2$, $t = 20 \text{ s}$,
 $w_{\text{cal}} = 3,969 \text{ J}$, $d_D = 3,90 \text{ cm}$ e $d_{\text{cal}} = 4,13 \text{ cm}$.

E para completar o ciclo, consideremos a dissolução de 15,25 mg de $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$ em 100 ml de uma mistura de etanolamina e dimetilsulfóxido na proporção 1:3 (processo exotérmico), apresentado pelo entalpograma da figura 26.

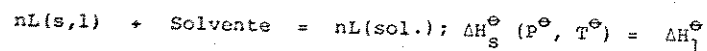
O efeito total (Q_{obs}), está relacionado com o número de moles do soluto pela equação: $Q_{\text{obs}} = n\Delta H^\ominus$, que é a equação de uma reta para ΔH constante.

Então, construindo-se um gráfico do efeito térmico observado contra o número de moles da substância dissolvida, observa-se uma linearidade dos pontos cujo coeficiente angular é o da entalpia do processo (figura 27).

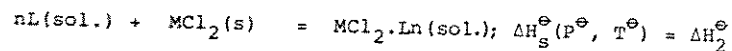
O coeficiente angular das retas obtidas, foram todos calculados usando-se uma calculadora programável Hewlett Packard modelo 9820 A e um programa de mínimos quadrados.

Então, neste trabalho foram determinadas as entalpias dos seguintes processos de dissolução:

a) Dissolução do ligante (L) em um determinado solvente.



b) Dissolução estequiométrica de cloreto metálico (MCl_2) na solução de ligante.



c) Dissolução do aduto $\text{MCl}_2 \cdot L_n$ no mesmo solvente dos dois processo anteriores.

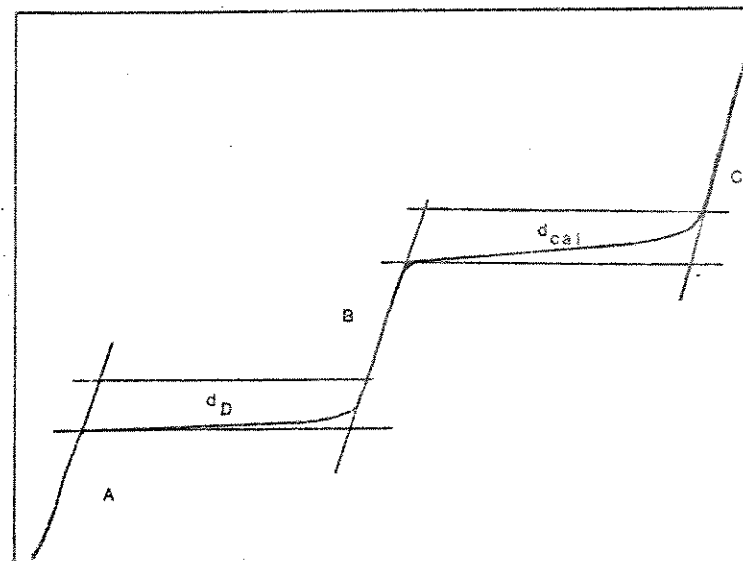
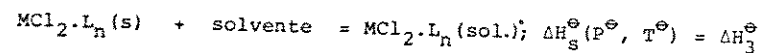


Figura 26 : Entalpograma de dissolução do $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$ em $(1 \text{ NH}_2\text{EtOH} + 3 \text{ DMSO})$; temperatura (ou entalpia) em função do tempo.

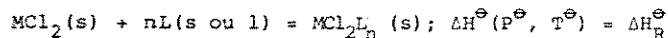
$m = 15,25 \text{ mg}$, $E_{\text{cal.}} = 0,99325 \text{ V}$, $P = 200 \text{ mV}$, $i^2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}^2$, $t = 11 \text{ s}$,
 $w_{\text{cal}} = 2,183 \text{ J}$, $d_D = 5,30 \text{ cm}$ e $d_{\text{cal}} = 5,60 \text{ cm}$.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 10; já as tabelas 11, 12 e 13 apresentam os resultados obtidos para a dissolução da phen em (1NH₂EtOH + 3DMSO), do HgCl₂ em (1NH₂EtOH + 3DMSO) contendo phen em quantidade igual ao número de moles do sal e do HgCl₂.phen em (1NH₂EtOH + 3DMSO).

A partir dos valores das equações de dissolução dos cloretos metálicos, dos ligantes e dos adutos (tabela 10), e através do ciclo termoquímico número 1, apresentado a seguir no item 4.7.1, fizemos as determinações dos valores de $\Delta H_R^\ominus$.

4.7.1. Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta H_R^\ominus$)

Para a determinação da entalpia padrão de formação dos adutos obtidos, foi necessário determinar a entalpia padrão de reação ácido-base em fase sólida ($\Delta H_R^\ominus$) definida pelo processo:



onde M = Zn, Cd e Hg; L = py, bipy, bipyO₂ e phen
n variando de 1 a 2

e com os valores das entalpias de dissolução envolvidas no ciclo termoquímico número 1 (tabela 10), é possível a sua determinação.

Ciclo nº 1

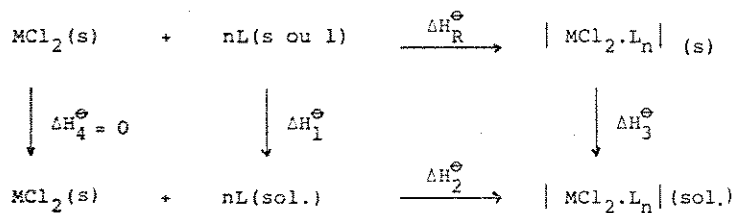


Tabela 10 - Entalpias Padrão dos Processos de Dissolução ($\Delta H_S^\ominus$)

P R O C E S S O S			$\Delta H_S^\ominus$	$\Delta H_S^\ominus / kJmol^{-1}$
Py (l)	+	EtOH	ΔH_1	- 1,73 ± 0,03
Py (l)	+	HNO ₃ (2M)	ΔH_1	- 33,07 ± 0,43
Bipy (s)	+	[HCl (1M) + MeOH]	ΔH_1	- 9,93 ± 0,13
Bipy (s)	+	[EtOH + NH ₂ EtOH (3:1)]	ΔH_1	21,41 ± 0,22
Bipy (s)	+	[HNO ₃ (5M) + MeOH]	ΔH_1	- 29,09 ± 0,78
PyO (s)	+	EtOH	ΔH_1	13,56 ± 0,21
PyO (s)	+	[HCl (1M) + EtOH]	ΔH_1	6,35 ± 0,17
BipyO ₂ (s)	+	[HCl (2M) + EtOH]	ΔH_1	20,71 ± 0,35
Phen (s)	+	HNO ₃ (2M)	ΔH_1	- 20,31 ± 0,32
Phen (s)	+	[EtOH + NH ₂ EtOH (3:1)]	ΔH_1	9,61 ± 0,41
Phen (s)	+	[DMSO + NH ₂ EtOH (3:1)]	ΔH_1	11,35 ± 0,23
2Py (EtOH)	+	ZnCl ₂ (s)	ΔH_2	- 45,49 ± 0,66
Py (HNO ₃)	+	CdCl ₂ (s)	ΔH_2	- 4,29 ± 0,13
Py (EtOH)	+	HgCl ₂ (s)	ΔH_2	- 1,27 ± 0,00
Bipy [HCl + MeOH]	+	ZnCl ₂ (s)	ΔH_2	- 34,05 ± 0,15
Bipy [EtOH + NH ₂ EtOH]	+	CdCl ₂ (s)	ΔH_2	- 101,83 ± 1,49
Bipy [HNO ₃ + MeOH]	+	HgCl ₂ (s)	ΔH_2	11,44 ± 0,29
2PyO (EtOH)	+	ZnCl ₂ (s)	ΔH_2	- 40,23 ± 0,79
PyO [HCl + EtOH]	+	CdCl ₂ (s)	ΔH_2	10,91 ± 0,04
PyO (EtOH)	+	HgCl ₂ (s)	ΔH_2	0,33 ± 0,01
3BipyO ₂ [HCl + EtOH]	+	2ZnCl ₂ (s)	ΔH_2	- 28,73 ± 0,36
BipyO ₂ [HCl + EtOH]	+	CdCl ₂ (s)	ΔH_2	12,89 ± 0,27
BipyO ₂ [HCl + EtOH]	+	HgCl ₂ (s)	ΔH_2	2,29 ± 0,01

Tabela 10 - continuação

P R O C E S S O S			$\Delta H_{si}^{\ominus}$	$\Delta H_s^{\ominus}/\text{kJ.mol}^{-1}$
Phen (HNO_3)	+	ZnCl_2	ΔH_2	- 55,98 ± 1,50
Phen [$\text{EtOH} + \text{NH}_2\text{EtOH}$]	+	CdCl_2	ΔH_2	-104,42 ± 1,38
Phen [$\text{DMSO} + \text{NH}_2\text{EtOH}$]	+	HgCl_2	ΔH_2	-132,13 ± 1,56
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$ (s)	+	EtOH	ΔH_3	67,13 ± 0,71
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$ (s)	+	HNO_3 (2M)	ΔH_3	9,40 ± 0,19
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$ (s)	+	EtOH	ΔH_3	40,39 ± 0,44
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$ (s)	+	HCl (1M) + MeOH	ΔH_3	38,94 ± 0,47
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$ (s)	+	[$\text{EtOH} + \text{NH}_2\text{EtOH}$ (3:1)]	ΔH_3	- 26,51 ± 0,39
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$ (s)	+	[HNO_3 (5M) + MeOH]	ΔH_3	20,09 ± 0,35
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	+	EtOH	ΔH_3	58,37 ± 1,05
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$	+	[HCl (1M) + EtOH]	ΔH_3	41,94 ± 0,83
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$	+	EtOH	ΔH_3	39,21 ± 0,46
$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	+	[HCl (2M) + EtOH]	ΔH_3	108,10 ± 0,85
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	+	[HCl (2M) + EtOH]	ΔH_3	57,59 ± 0,89
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	+	[HCl (2M) + EtOH]	ΔH_3	27,47 ± 0,21
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	+	HNO_3 (2M)	ΔH_3	7,29 ± 0,10
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$	+	[$\text{EtOH} + \text{NH}_2\text{EtOH}$ (3:1)]	ΔH_3	- 33,09 ± 0,80
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$	+	[$\text{DMSO} + \text{NH}_2\text{EtOH}$ (3:1)]	ΔH_3	- 60,74 ± 0,16

Tabela 11 - Variação da entalpia do processo
phen(s) + ($\text{1NH}_2\text{EtOH} + 3\text{DMSO}$) = phen(sol.)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^{\ominus}/\text{J}$
10,85	6,02	0,63
15,01	8,33	0,94
12,98	7,20	0,81
17,78	9,87	1,18
14,63	8,12	0,90

$$\Delta H_1^{\ominus} = (11,35 \pm 0,23) \text{kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 12 - Variação da entalpia do processo
 $\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{phen}(\text{sol.}) = \text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}(\text{sol.})$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^{\ominus}/\text{J}$
22,17	8,17	- 10,59
16,70	6,15	- 8,04
26,93	9,92	- 13,33
22,10	8,14	- 10,57

$$\Delta H_2^{\ominus} = - (132,13 \pm 1,56) \text{kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 13 - Variação da entalpia do processo
 $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}(\text{s}) + (\text{1NH}_2\text{EtOH} + 3\text{DMSO}) = \text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}(\text{sol.})$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^{\ominus}/\text{J}$
24,24	5,37	- 3,26
21,72	4,81	- 2,91
15,25	3,38	- 2,07
21,70	4,80	- 2,89

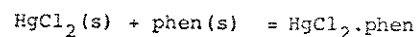
$$\Delta H_3^{\ominus} = - (60,74 \pm 0,16) \text{kJ.mol}^{-1}$$

Assim, pela Lei de Hess, a entalpia da reação em fase sólida, é dada por:

$$\Delta H_R^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus - \Delta H_3^\ominus \quad (\text{equação 4})$$

Nas tabelas 11, 12 e 13 são mostrados os dados obtidos nas determinações de $\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_2^\ominus$ e $\Delta H_3^\ominus$ para o composto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$. Com os dados da tabela 13, construiu-se o gráfico da figura 27, onde também está indicado o valor de $\Delta H_3^\ominus$.

Com os valores obtidos de $\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_2^\ominus$ e $\Delta H_3^\ominus$ e aplicando-se a equação 4, acha-se para o processo:



$$\Delta H_R^\ominus = - (60,0 \pm 1,6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Este mesmo procedimento foi efetuado para os outros adutos, o que possibilitou a obtenção de $\Delta H_R^\ominus$.

Na tabela 14 encontram-se os valores de $\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_2^\ominus$ e $\Delta H_3^\ominus$ e $\Delta H_R^\ominus$ em $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para cada aduto estudado.

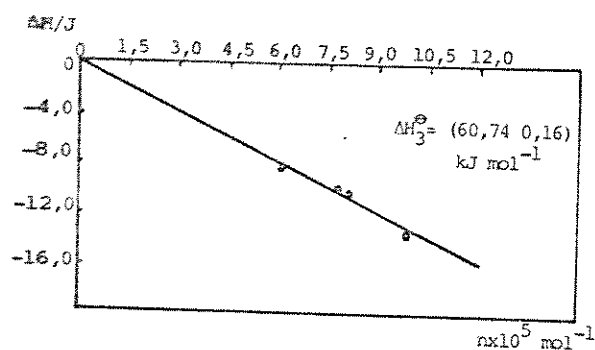


Figura 27:- Gráfico referente aos valores da tabela 13

Tabela 14 - Entalpia das reações de dissolução ($\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_2^\ominus$ e $\Delta H_3^\ominus$) e entalpias padrão da reação ácido-base dos adutos ($\Delta H_R^\ominus$)

Composto	$\Delta H_1^\ominus$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_2^\ominus$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_3^\ominus$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_R^\ominus$ kJ mol ⁻¹
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	- (1,73 ± 0,03)	- (45,49 ± 0,66)	(67,13 ± 0,71)	- (116,1 ± 1,0)
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$	- (33,07 ± 0,43)	- (4,29 ± 0,13)	(9,40 ± 0,19)	- (46,8 ± 0,5)
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$	- (1,73 ± 0,03)	- (1,27 ± 0,01)	(40,39 ± 0,44)	- (43,4 ± 0,4)
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$	- (9,93 ± 0,13)	- (34,05 ± 0,15)	(38,94 ± 0,47)	- (82,9 ± 0,5)
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$	(21,41 ± 0,22)	- (101,83 ± 1,49)	- (26,51 ± 0,39)	- (53,9 ± 1,6)
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$	- (29,09 ± 0,78)	(11,44 ± 0,29)	(20,09 ± 0,35)	- (37,7 ± 0,9)
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	(13,56 ± 0,21)	- (40,23 ± 0,79)	(58,37 ± 1,05)	- (71,5 ± 1,4)
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$	(6,35 ± 0,17)	(10,91 ± 0,04)	(41,94 ± 0,83)	- (24,7 ± 0,9)
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$	(13,56 ± 0,21)	- (0,33 ± 0,01)	(39,21 ± 0,46)	- (25,3 ± 0,5)
$2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	(20,71 ± 0,35)	- (28,73 ± 0,36)	(108,10 ± 0,85)	- (74,7 ± 1,2)
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	(20,71 ± 0,35)	(12,89 ± 0,27)	(57,59 ± 0,89)	- (24,01 ± 1,0)
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	(20,71 ± 0,35)	(2,29 ± 0,01)	(27,47 ± 0,21)	- (4,5 ± 0,4)
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	- (20,31 ± 0,32)	- (55,98 ± 1,50)	(7,29 ± 0,10)	- (83,6 ± 1,5)
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$	(9,61 ± 0,41)	- (104,42 ± 1,38)	(33,09 ± 0,80)	- (61,7 ± 1,7)
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$	(11,35 ± 0,23)	- (132,13 ± 1,56)	- (60,74 ± 0,16)	- (60,0 ± 1,6)

Os valores de $\Delta H_R^\ominus$ tem sido utilizados para se comparar basicidade de ligantes e acidez de metais em adutos de mesma estequiometria (53,61). Verifica-se através dos valores de $\Delta H_R^\ominus$ na tabela 14 que a ordem de acidez dos cloretos é $Zn > Cd > Hg$. Considerando-se que todos os adutos de mercúrio tem a mesma estequiometria (1:1), podemos propor uma ordem de basicidade para os ligantes $phen > py > bipy > pyO > bipyO_2$ de acordo com o decréscimo do valor de $\Delta H_R^\ominus$.

O mesmo podemos fazer para os compostos de cádmio, onde observamos uma alteração na ordem, a qual será $phen > bipy > py > pyO > bipyO_2$.

4.8. Entalpia Padrão de Formação da 2,2'-bipiridina; piridina-N-óxido e 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido

Os valores da entalpia padrão de formação da bipy, pyO e bipyO₂ e consequentemente a dos adutos em estudo, foram obtidos por meio das medidas das energias internas de combustão ($\Delta U_C^\ominus$) das substâncias.

Uma reação de combustão é realizada em uma bomba calorimétrica onde a transformação ocorre a volume constante (29). O calor medido é então igual à variação de energia ($\Delta U_C^\ominus$), de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica.

A escolha do instrumento de medida depende da composição química do composto a ser analisado, isto é, se o composto for formado por C, H, O e N o calorímetro usado é o de bomba do tipo estática. Se for composto contendo, por exemplo enxofre, um calorímetro com bomba tipo rotativa é o ideal (30).

Transformações físicas e químicas ocorrem simultanea-

mente ao processo de combustão, e que devem ser levadas em consideração (30). A formação do ácido nítrico, por exemplo, é uma das transformações químicas que ocorre paralelamente ao processo de combustão e cuja transformação é levada em conta para corrigir os cálculos da variação de energia interna.

Para se obter o valor da entalpia padrão de combustão do composto, usou-se a equação 5.

$$\Delta H_C^\ominus (\text{composto}) = \Delta U_C^\ominus (\text{composto}) + \Delta nRT \text{ (equação 5)}$$

onde Δn = diferença entre o nº de moles dos produtos gasosos e reagentes gasosos.

A única correção efetuada em nossos experimentos, foi para a formação do ácido nítrico, cujo valor de energia de formação usado a partir do oxigênio gasoso, nitrogênio gasoso e água líquida (equação 6) foi $59,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (31).



A variação de temperatura (ΔT) de todos os experimentos foi obtida por meio do método de Dickinson(27), através do gráfico temperatura versus tempo (figura 28). O valor ΔT é o comprimento XY para as áreas A e B iguais.

4.8.1. Calibração do Aparelho

O aparelho foi calibrado através da combustão do ácido benzóico e cuja energia interna de combustão ($\Delta U_C^\ominus$) usada foi $(26435,1 \pm 2,9) \text{ Jg}^{-1}$ (32).

Para se certificar da pureza do oxigênio, fez-se após

a combustão do ácido benzóico uma análise volumétrica, observando-se assim a não formação de ácido nítrico, evidenciando a boa qualidade do gás usado.

A tabela 15 apresenta os dados de uma combustão de ácido benzóico, a partir de onde construiu-se um gráfico de temperatura versus tempo obtendo-se assim o valor da variação de temperatura (ΔT) (figura 28).

Tabela 15 - Dados obtidos na combustão de uma amostra de 384,67 mg de ácido benzóico

Tempo/s	Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$
240	0,809
480	0,824
720	0,842
900	0,855
1020	0,863
1140	0,870
1200	0,875 * momento da ignição
1230	0,880
1260	0,935
1305	1,270
1350	1,510
1410	1,715 $\Delta T = 1,01^{\circ}\text{C}$
1470	1,808
1515	1,841
1545	1,861
1590	1,883
1620	1,894
1680	1,910
1740	1,921
1800	1,930
2040	1,959
2280	1,980
2520	2,002
2760	2,022

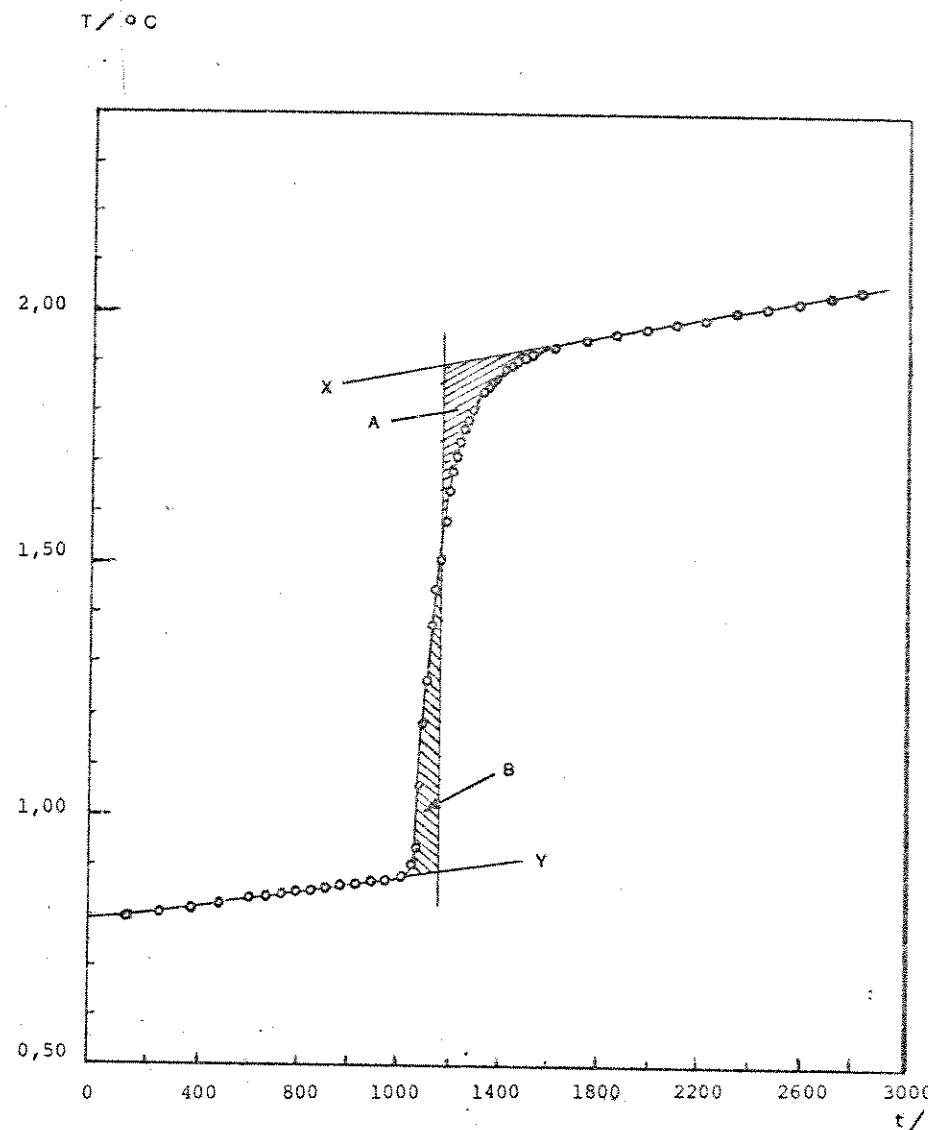


Figura 28 : Curva obtida na reação de combustão de 384,67 mg de ácido benzóico.

Com os valores de ΔT de cada medida de combustão, obtém-se o valor da capacidade calorífica por meio da expressão

$$C = (26435,1 \pm 2,9) \frac{m}{\Delta T} \quad (\text{equação 7})$$

onde m = massa do ácido benzóico.

A tabela 16 mostra cinco valores de C que foram obtidos de cinco medidas de combustão do ácido benzóico

Tabela 16 - Dados obtidos na calibração com ácido benzóico

Experiência	Massa/g	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$C/\text{kJ.grau}^{-1}$
1	0,5355	1,40	10,112
2	0,5803	1,51	10,158
3	0,6709	1,75	10,134
4	0,5109	1,33	10,154
5	0,6828	1,78	10,141

A média dos valores de C é igual $(10,140 \pm 0,008 \text{ kJ grau}^{-1})$ e esse valor foi usado na determinação da energia interna de combustão do ligante.

4.8.2. Energia Interna de Combustão da piridina-N-óxido, 2,2'-bipiridina e 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido

Para as medidas de combustão da pyO, da bipy e da bipyO₂ foram feitas uma série de experiências com os respectivos ligantes, procedendo-se de maneira análoga e em condições idênticas à da calibração com o ácido benzóico. Em cada medida

foi feita a determinação volumétrica do ácido nítrico formado.

Tendo-se o valor de C , de ΔT obtida graficamente e a correção para o ácido nítrico formado (qn), calculou-se a energia interna de combustão ($\Delta U_C^{\ominus}$) da pyO, da bipy e da bipyO₂, usando-se a relação:

$$\Delta U_C^{\ominus} = \frac{-(C \times \Delta T - qn) \times M}{m} \quad (\text{equação 8})$$

onde m = massa do ligante

M = massa molecular do ligante

$$qn = 59,7 \times n_{\text{HNO}_3}$$

n = número de moles de HNO₃ formados

Por ser a pyO higroscópica e a bipyO₂ de difícil compressibilidade, usou-se materiais auxiliares na combustão dos dois ligantes. Para a pyO, usou-se tubo plástico e para a bipyO₂ cápsula gelatinosa. Cada um destes materiais tem sua energia interna de combustão ($\Delta U_C^{\ominus}/M$), portanto anteriormente às medidas de combustão destes dois ligantes foram feitas uma série de experimentos de combustão dos respectivos materiais auxiliares envolvidos. O procedimento e as condições foram as mesmas que as da calibração do aparelho.

Fazendo-se a média de quatro valores de combustão dos materiais auxiliares, encontrou-se:

$$\Delta U_C^{\ominus}/M' \text{ (tubo plástico)} = -(46,492 \pm 0,037) \text{ kJ g}^{-1}$$

$$\Delta U_C^{\ominus}/M'' \text{ (cápsula gelatinosa)} = -(18,253 \pm 0,010) \text{ kJ g}^{-1}$$

Subtraindo-se a energia interna de combustão dos mate

riais auxiliares ($\Delta U_C^\ominus/M$), da energia interna de combustão dos ligantes e usando-se a equação 8, encontrou-se os valores de $\Delta U_C^\ominus$ da pyO e da bipyO₂.

Nas tabelas 17, 18 e 19 encontram-se os resultados das medidas de combustão para a bipy, pyO e bipyO₂, respectivamente.

Tabela 17 - Dados referentes à combustão da bipy a 298 K

m/g	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$n_{\text{HNO}_3} \times 10^{-4}/\text{moles}$	$q_n \times 10^{-2}/\text{kJ}$	$\Delta U_C^\ominus/\text{kJ.mol}^{-1}$
0,5424	1,81	6,71	4,00	- 5284,9
0,5617	1,87	7,07	4,22	- 5272,7
0,5228	1,75	6,86	4,10	- 5286,5
0,5395	1,81	6,92	4,13	- 5313,4
0,5106	1,71	6,76	4,04	- 5304,1

Fazendo-se a média dos valores de $\Delta U_C^\ominus$ da tabela 17, acha-se $\Delta U_C^\ominus = -(5292,3 \pm 7,3)\text{kJ mol}^{-1}$, sendo este o valor usado para a energia interna padrão de combustão da bipy.

Tabela 18 - Dados referentes à combustão da pyO a 298 K

m/g	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$n_{\text{HNO}_3} \times 10^{-4}/\text{moles}$	$q_n \times 10^{-2}/\text{kJ}$	$\Delta U_C^\ominus/\text{kJ.mol}^{-1}$
0,2063	0,56	1,91	1,14	- 2587,0
0,2041	0,55	1,96	1,17	- 2581,6
0,1612	0,43	1,74	1,04	- 2580,2
0,1794	0,38	1,93	1,15	- 2579,2
0,1412	0,48	1,59	0,95	- 2579,9

Fazendo-se a média dos valores de $\Delta U_C^\ominus$ da tabela 18, obtém-se $\Delta U_C^\ominus = -(2581,6 \pm 1,4)\text{kJ mol}^{-1}$

Tabela 19 - Dados referentes à combustão da bipyO₂ a 298K

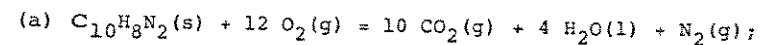
m/mg	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$n_{\text{HNO}_3} \times 10^{-4}/\text{moles}$	$q_n \times 10^{-2}/\text{kJ}$	$\Delta U_C^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$
0,2402	0,59	1,81	1,08	- 4673,2
0,2465	0,60	2,55	1,52	- 4615,5
0,2516	0,61	3,52	2,10	- 4619,7
0,2564	0,63	3,05	1,82	- 4630,1
0,2482	0,61	1,36	0,81	- 4676,3

Com a média dos valores de $\Delta U_C^\ominus$ da tabela 19 obtém-se $\Delta U_C^\ominus = -(4642,9 \pm 13,2)\text{kJ mol}^{-1}$.

4.8.3. Cálculo das entalpias padrão de combustão da 2,2'-bipiridina, da piridina-N-óxido e da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido

As entalpias padrão de combustão ($\Delta H_C^\ominus$) dos ligantes bipy, pyO e bipyO₂, foram calculadas a partir de $\Delta U_C^\ominus$, usando-se a equação 5.

Tem-se também de levar em conta as equações (a), (b) e (c) para a variação de entalpia do processo de combustão para os três ligantes.

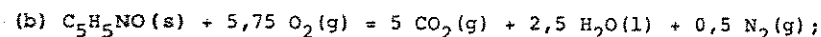


tem-se $\Delta H^\ominus(\text{P}^\ominus, \text{T}^\ominus) = \Delta H_C^\ominus(\text{bipy}, \text{s}, 298\text{K})$ (equação 9)

Da equação (a) : $\Delta n = 10 + 1 - 12 = -1$

Substituindo-se os valores de $\Delta U_C^\ominus$, Δn , R e T na equação 5, obtém-se:

$$\Delta H_C^\ominus(\text{bipy}, s, 298K) = -(5294,8 \pm 7,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

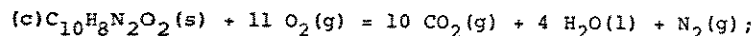


$$\text{tem-se: } \Delta H^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_C^\ominus(\text{pyO}, s, 298K) \quad (\text{equação 10})$$

$$\text{Da equação (b): } \Delta n = 5 + 0,5 - 5,75 = -0,25$$

Procedendo-se de maneira similar à situação precedente obtem-se:

$$\Delta H_C^\ominus(\text{pyO}, s, 298K) = -(2582,2 \pm 1,4) \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\text{tem-se: } \Delta H^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_C^\ominus(\text{bipyO}_2, s, 298K) \quad (\text{equação 11})$$

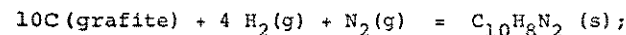
$$\text{Da equação (c): } \Delta n = 10 + 1 - 11 = 0$$

Com o mesmo procedimento usado para as expressões (a) e (b) vem:

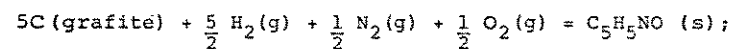
$$\begin{aligned} \Delta H_C^\ominus(\text{bipyO}_2, s, 298K) &= \Delta U_C^\ominus(\text{bipyO}_2, s, 298K) = \\ &= - (4642,9 \pm 13,2) \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

4.8.4. Cálculo das entalpias padrão de formação da 2,2'-bipiridina, da piridina-N-óxido e da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido

As entalpias padrão de formação da bipy, da pyO e da bipyO₂, definidas pela variação de entalpia do processo:

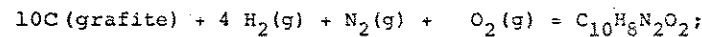


$$\Delta H^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_f^\ominus(\text{bipy}, s) \quad (\text{equação 12})$$



$$\Delta H^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_f^\ominus(\text{pyO}, s) \quad (\text{equação 13})$$

e



$$\Delta H^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, s) \quad (\text{equação 14})$$

foram calculadas com base nas equações 9, 10 e 11 onde são conhecidos os valores $-(285,83 \pm 0,04) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $-(393,51 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$ para as entalpias padrão de formação da água líquida e do dióxido de carbono, respectivamente (33).

Encontra-se assim:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{bipy}, s, 298K) = (216,4 \pm 7,4) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{pyO}, s, 298K) = -(99,9 \pm 1,6) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, s, 298K) = -(435,5 \pm 13,3) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Montamos abaixo um gráfico de $\Delta H_f^\ominus$ x massa molecular (figura 29) dos ligantes estudados e pudemos observar que a py, bipy e phen apresentaram $\Delta H_f^\ominus$ positivos; já os aminóxidos (pyO e bipyO₂) $\Delta H_f^\ominus$ negativo. Outra observação que pôde ser feita é que entre os ligantes py e pyO os $\Delta H_f^\ominus$ foram o dobro do inverso um do outro, isto é, $\Delta H_f^\ominus$ da py 100,2 e $\Delta H_f^\ominus$ da pyO -99,9 kJmol⁻¹. O mesmo foi observado entre os ligantes bipy e bipyO₂, onde $\Delta H_f^\ominus$ da bipy é 216,4 e $\Delta H_f^\ominus$ da bipyO₂ é -435,5 kJ mol⁻¹.

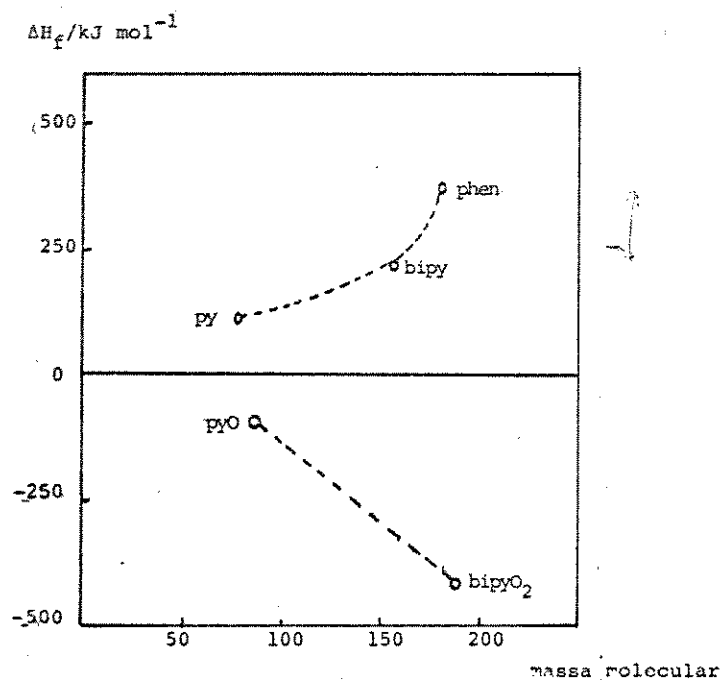
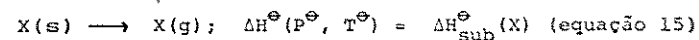


Figura 29 - Entalpias padrão de formação dos ligantes py, pyO, bipy, bipyO₂ e phen.

4.9. Entalpias Padrão de Sublimação da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina

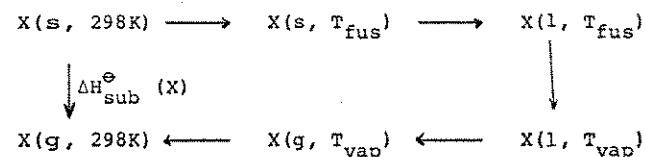
Alguns parâmetros termodinâmicos dos adutos, como a entalpia de decomposição, necessitam dos valores das entalpias padrão de sublimação dos ligantes. Estas medidas foram então obtidas a partir de medidas calorimétricas e métodos estimativos.

A entalpia padrão de sublimação de um dado composto X é definida pela seguinte transformação:



cuja expressão matemática surge do ciclo termoquímico número 2 que ilustra o modo de obtenção de $\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$ calculado para bipy e phen.

Ciclo nº 2



Obtêm-se do ciclo nº 2 a expressão:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(X, 298K) = & \int_{298}^{T_{\text{fus}}} C_p^\ominus(s) dT + \Delta H_{\text{fus}}^\ominus(T_{\text{fus}}, K) + \\
 & \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_p^\ominus(l) dT + \Delta H_{\text{vap}}^\ominus(T_{\text{vap}}, K) + \int_{T_{\text{vap}}}^{298} C_p^\ominus(g) dt \quad \text{(equação 16)}
 \end{aligned}$$

Serão mostrados a seguir o método de obtenção usado para o cálculo dos valores das grandezas necessárias ao uso da equação acima, encontrando-se assim os cálculos de $\Delta H_{\text{sub}}^{\ominus}$ para a bipy e phen.

4.9.1. Entalpias Padrão de Fusão da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina

As grandezas $\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus}$, $C_p^{\ominus}(s)$ e $C_p^{\ominus}(l)$ foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial, através do calorímetro DSC-2.

Os valores obtidos são proporcionais às áreas dos picos obtidos durante cada uma das transformações energéticas. O registro de cada curva resultante da transição energética tem no eixo das abscissas o registro da temperatura e no eixo das ordenadas o da variação da entalpia com o tempo (dH/dt). Portanto, o registro da medida já é diretamente referido à unidade de entalpia.

Desta forma qualquer que seja a variação de entalpia que ocorra durante qualquer transição (t) é dada por (34):

$$\Delta H_t = \frac{K \times R \times A}{W \times S} \quad (\text{equação 17})$$

onde ΔH_t = variação de entalpia da transição

K = constante de calibração do aparelho

R = potência elétrica utilizada (mcal/s)

A = área sob o pico da transição (cm^2)

W = massa da amostra (mg)

S = velocidade do papel do registrador (mm/min)

Para se chegar ao valor da entalpia de transição da amostra (ΔH_t), obteve-se o valor da constante de calibração (K) do aparelho através de repetidas transições de um padrão (35). Tomou-se assim as condições de operação do aparelho e o valor da entalpia de transição do padrão é calculado pela derivada da equação 18.

tem-se:

$$K = \Delta H_t(P) \times \frac{W \times S}{R \times A} \quad (\text{equação 18})$$

Usou-se como padrão o Índio metálico cuja entalpia de fusão é conhecida e de valor 6,79 cal/g (34).

Os resultados das seis medidas efetuadas com o padrão Índio metálico encontram-se na tabela 20.

Tabela 20 - Calibração com 4,44 mg do Índio Metálico

Experiência	Área/ cm^2	$k \times 10^{-3}/\text{cm}^{-1}$
1	9,84	40,89
2	10,01	40,20
3	9,81	41,02
4	5,12	39,29
5	4,88	41,23
6	2,53	39,75

O valor da constante K , que foi calculado pela equação 18, foi encontrado tirando-se a média dos valores listados, obtendo-se o valor:

$$K = (40,40 \pm 0,32) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

Os valores das entalpias de fusão da bipy e phen, foram calculados com o valor da constante de calibração do aparelho (K), através da equação 17.

Nas tabelas 21 e 22 encontram-se os resultados das entalpias de fusão da bipy e phen.

Tabela 21 - Entalpia de fusão da bipy

R/mcals ⁻¹	S/mm min ⁻¹	A/cm ²	m/mg	$\Delta H_{fus}^{\ominus}$ /kJ mol ⁻¹
20	80	59,95	12,27	19,35
20	80	44,23	8,85	19,80
10	20	10,00	3,98	19,90
20	10	1,46	2,29	20,20
10	10	3,38	2,66	20,13

Tabela 22 - Entalpia de fusão da phen

R/mcals ⁻¹	S/mm min ⁻¹	A/cm ²	m/mg	$\Delta H_{fus}^{\ominus}$ /kJ mol ⁻¹
10	80	24,70	3,17	15,85
10	80	30,90	4,40	14,28
10	80	34,25	4,59	15,18
10	80	22,10	3,02	14,88
10	80	17,80	2,46	14,72

onde R = potência elétrica

S = velocidade do papel registrador

A = área

m = massa

Os valores das entalpias de fusão da bipy e phen, foram calculados tirando-se a média dos valores apresentados nas tabelas 21 e 22, encontrando-se os valores de $\Delta H_{fus}^{\ominus}(\text{bipy}) = (19,88 \pm 0,15) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H_{fus}^{\ominus}(\text{phen}) = (14,91 \pm 0,26) \text{ kJ mol}^{-1}$.

A figura 30 mostra as curvas obtidas para a fusão do Índio metálico e da phen.

4.9.2. Entalpias Padrão de Vaporização da 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina

Tentou-se determinar experimentalmente a entalpia padrão de vaporização da bipy e da phen, porém observou-se que as curvas obtidas não se comportaram idealmente, mostrando na verdade haver na temperatura de ebulição uma decomposição do material analisado e não sua vaporização.

Desta forma foi impossível a determinação experimental das suas entalpias padrão de vaporização ($\Delta H_V^{\ominus}$).

Com isto, este parâmetro foi estimado através de equações empíricas, a partir da estimativa da temperatura de vaporização observada no mesmo aparelho utilizado para a determinação da entalpia de fusão destas substâncias. As temperaturas de vaporização da bipy e da phen foram determinadas aquecendo-se por várias vezes, diferentes massas destas substâncias, até que se observasse a ocorrência da transformação física desejada (isto é, pseudo processo de vaporização).

Obteve-se destas medidas um valor médio de 460 K e 485 K para as temperaturas de ebulição da bipy e phen, respectivamente.

Para se estimar o valor da entalpia padrão de vapori-

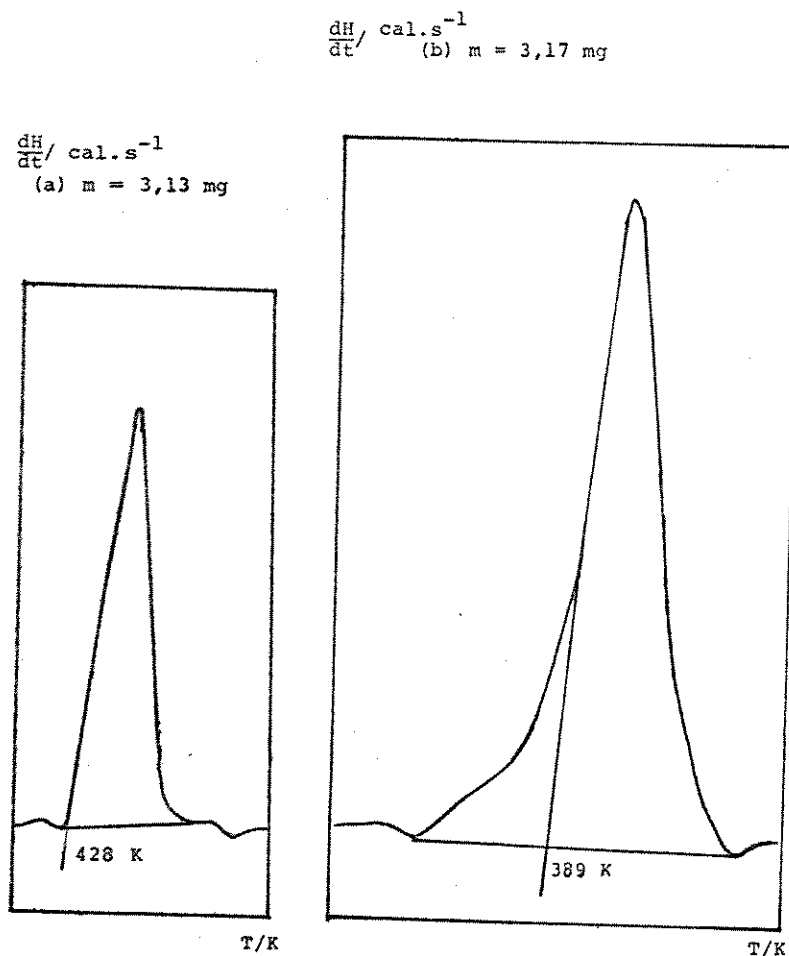


Figura 30 : Curvas de transição para a fusão :

- (a) do Índio metálico onde $A = 10 \text{ K / min}$, $V = 80 \text{ mm / min}$, $R = 10 \text{ mcal / s}$
e (b) da 1,10 - phen onde $A = 5 \text{ K / min}$,
 $V = 80 \text{ mm / min}$ e $R = 10 \text{ mcal / s}$.

zação da bipy e phen, na temperatura de vaporização, foram feitos cálculos com três diferentes equações empíricas, que serão citadas a seguir e de onde se fará a medida dos três valores obtidos.

4.9.2.1. Entalpia Padrão de Vaporização da 2,2'-bipiridina

a) Método de Giacalone (36)

$$\Delta H_V(T_V) = \frac{2,303 \times R \times T_V \times T_C \times \log P_C}{T_C - T_V} \quad (\text{equação 19})$$

onde R = constante universal dos gases

T_V = temperatura de vaporização

T_C = temperatura crítica

P_C = pressão crítica

As constantes críticas T_C e P_C , necessárias a este cálculo, foram estimadas conforme o método de Lydersen (36), que se rão mostradas a seguir.

a.1.) Cálculo da Pressão Crítica

$$P_C = \frac{M}{(\Sigma \Delta p + 0,34)^2} \quad (\text{equação 20})$$

onde M = massa molecular da bipy

$\Sigma \Delta p$ = somatória dos incrementos da pressão crítica (36)

A molécula da bipy é formada por oito ligações ($\text{HC}=\text{C}$),

duas ligações ($-C=$) e duas ligações ($-N-$). Então temos a equação 21

$$\Sigma \Delta p = 8 \times (HC=) + 2 \times (-C=) + 2 \times (-N-) \quad (\text{equação 21})$$

Substituindo-se na equação 21 os valores dos incrementos da pressão crítica de Lydersen, temos (36)

$$\Sigma \Delta p = 8 \times (0,154) + 2 \times (0,154) + 2 \times (0,13) = 1,80$$

Aplicando-se o valor de $\Sigma \Delta p$ na equação 20, vem:

$$P_C = 34,1 \text{ atm}$$

a.2.) Cálculo da Temperatura Crítica

Temos o parâmetro Θ definido como: $\Theta = \frac{T_V}{T_C}$

mas para que Θ seja aplicado para vários tipos de compostos, é necessário que o método de Lydersen seja aplicado.

Neste método, $\Theta = 0,567 + \Sigma \Delta T - (\Sigma \Delta T)^2$ (equação 22)

onde $\Sigma \Delta T$ = somatória dos incrementos da temperatura crítica (36)

Conforme descrito no cálculo da pressão crítica, tem-se

$$\Sigma \Delta T = 8 \times (HC=) + 2 \times (-C=) + 2 \times (-N-) \quad (\text{equação 23})$$

Então, substituindo-se na equação 23, os valores dos incrementos da temperatura crítica de Lydersen, temos:

$$\Sigma \Delta T = 8 \times (0,011) + 2 \times (0,011) + 2 \times (0,007) = 0,124$$

Aplicando-se o valor de $\Sigma \Delta T$ e $(\Sigma \Delta T)^2$ na equação 22,

vem:

$$\Theta = 0,676$$

$$\text{consequentemente } T_C = \frac{T_V}{\Theta} = 680 \text{ K}$$

Substituindo-se os valores de P_C e T_C para a bipy na equação 19, tem-se:

$$\Delta H_V(T_V) = \frac{2,303 \times 8,31 \times 460 \times 680 \times \log 34,1}{680 - 460} = 41,63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{Pela lei de Trouton tem-se: } \Delta S = \frac{\Delta H_V}{T_V} = 21,6 \text{ cal g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 90,37 \text{ J g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

b) Equação de Riedel-Planck-Miller (36)

O segundo método utilizado para o cálculo da entalpia de vaporização, foi a equação de Riedel-Planck-Miller que é:

$$\Delta H_V(T_V) = 2,303 \times G \times R \times T_C \times \Delta Z_V [1 + T_{VR}^2 + k'(1+2T_{VR})] \quad (\text{equação 24})$$

$$\text{onde: } G = 0,2471 + 0,1965 a \quad (\text{equação 25})$$

$$\Delta Z_V = 1 - 0,97/P_C \times T_{VR} \quad (\text{equação 26})$$

$$K' = [a/2,303 \times G - (1 + T_{VR})] \quad (\text{equação 27})$$

$$a = (T_{VR} \times \ln P_C) / (1 - T_{VR}) \quad (\text{equação 28})$$

T_{VR} = temperatura reduzida na temperatura de vaporização

Fazendo-se os cálculos das equações 25, 26 27 e 28 e substituindo seus valores na equação 24, encontra-se:

$$\Delta H_V(T_V) = 42,07 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pela Lei de Trouton tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta H_V}{T_V} = 21,9 \text{ cal g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \\ &= 91,63 \text{ J g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

c) Equação de Watson (37)

No método da equação de Watson, a relação entre a entalpia de vaporização e a temperatura de vaporização é dada pela expressão matemática que segue:

$$\Delta H_V(T_V) = 0,95 \times R \times B \left(\frac{T_V}{T_V - 43} \right)^2 \quad (\text{equação 29})$$

onde: 0,95 = valor médio do fator de compressibilidade

R = constante universal dos gases

$$B = \frac{\ln P_2/P_1}{\frac{1}{T_1 - 43} - \frac{1}{T_2 - 43}} \quad (\text{equação 30})$$

Para o cálculo de B, utilizamos a pressão e a temperatura crítica, sendo que: $P_2 = P_C = 34,1 \text{ atm}$; $P_1 = 1 \text{ atm}$; $T_1 = T_V = 460 \text{ K}$; $T_2 = T_C = 680 \text{ K}$. Os cálculos da pressão e temperatura crítica foram feitos de acordo com o método de Lydersen, como descrito no item (a).

Finalmente, substituindo-se os valores de R, T_V e B na equação 29, obtém-se a entalpia de vaporização para a bipy pelo método da equação de Watson.

$$\Delta H_V(T_V) = 40,95 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Pela lei de Trouton tem-se:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_V}{T_V} = 21,3 \text{ cal g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 89,12 \text{ J g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Pôde-se observar pelos dados obtidos através da lei de Trouton que todos os três métodos apresentaram resultados concordantes: $\Delta S = \frac{\Delta H_V}{T_V} = 21 \text{ cal g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 87,86 \text{ J g}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Portanto, pôde-se usar a média aritmética dos três valores de entalpia de vaporização encontrados, obtendo-se o valor de:

$$\Delta H_V(\text{bipy}) = (41,55 \pm 0,33) \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.9.2.2. Entalpia Padrão de Vaporização da 1,10-fenantrolina

O raciocínio usado para o cálculo da entalpia de vaporização da phen, foi o mesmo utilizado no cálculo da entalpia de vaporização da bipy, apresentado no item 4.9.2.1. Foi feito também a média aritmética dos três valores encontrados pelos três métodos usados, obtendo-se:

$$\Delta H_V(\text{phen}) = (43,89 \pm 0,35) \text{ kJ mol}^{-1}$$

A tabela 23 apresenta os dados dos cálculos das ental

pias de vaporização dos ligantes bipy e phen e seus valores, calculados através dos métodos de Giacolone, de Riedel-Planck-Miller e de Watson.

Tabela 23 - Dados Utilizados para o Cálculo das Entalpias de Vaporização e seus Valores

Grandezas	bipy	phen
R	8,31 J K ⁻¹ mol ⁻¹	8,31 J K ⁻¹ mol ⁻¹
T _v	460 K	485 K
P ₁	1 atm	1 atm
P ₂ = P _c	34,1 atm	30,0 atm
T ₁ = T _v	460 K	485 K
T ₂ = T _c	680 K	701 K
ΔH _v (Eq. de Giacolone)	41,63 kJ mol ⁻¹	44,58 kJ mol ⁻¹
G	1,72	1,73
a	7,50	7,57
K'	0,21	0,21
ΔZ _r	0,96	0,95
ΔH _v (Eq. R-P-Miller)	42,07 kJ mol ⁻¹	43,57 kJ mol ⁻¹
B	4261,1	4578,0
ΔH _v (Eq. Watson)	40,95 kJ mol ⁻¹	43,52 kJ mol ⁻¹
ΣΔp	1,80	2,11
ΣΔT	0,124	0,146
Θ	0,676	0,692

Para os cálculos posteriores, serão usados os valores 42 e 44 kJ mol⁻¹ para as entalpias de vaporiza-

ção dos ligantes bipy e phen, respectivamente.

4.9.3. Capacidades Caloríficas da 2,2'-bipiridina e da 1,10-ferrocenolína em Fase Sólida e Líquida

Para o cálculo das capacidades caloríficas sólida e líquida dos ligantes bipy e phen foi utilizado o método de O'Neill (38).

Em uma temperatura T aplicou-se as equações:

$$KD = m C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{equação 31})$$

$$KD' = m' C_p' \frac{dT}{dt} \quad (\text{equação 32})$$

onde K = fator de calibração do aparelho para a ordenada

D e D' = deslocamentos observados para a amostra e safira respectivamente.

m e m' = massas da amostra e safira respectivamente

C_p e C_p' = capacidades caloríficas da amostra e safira respectivamente

dT/dt = taxa de aquecimento

Dividindo-se a equação 31 pela 32 e rearranjando seus termos encontra-se:

$$C_p (\text{amostra}) = \frac{m' (\text{safira} \times D (\text{amostra}))}{m (\text{amostra}) \times D' (\text{safira})} \times C_p' (\text{safira})$$

Obtém-se D fazendo-se a diferença dos deslocamentos da amostra menos o da determinação em branco. O mesmo é feito para

obter-se D' .

O valor da capacidade calorífica da safira ($C_p^\ominus$), en contra-se tabelado, onde para cada temperatura corresponde um valor de $C_p^\ominus$ e foi obtido por Furukawa e colaboradores (39).

Na figura 31 são apresentadas curvas das $C_p^\ominus$ s da safira, phen e sua respectiva determinação em branco. Nestas figuras são mostrados como foram determinados os deslocamentos (D e D').

Foram realizadas três determinações para os ligantes bipy e phen em fase sólida e líquida.

Na tabela 24 encontram-se os valores de $C_p^\ominus$ para os ligantes estudados, os intervalos de temperatura em que foram realizados os experimentos e as temperaturas que foram usadas para os cálculos.

Tabela 24 - Capacidades Caloríficas da bipy e phen

Ligante	Estado Físico	$C_p^\ominus$ (médio) $\text{kJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$	Intervalo de Temperatura/K	Temperatura K
bipy	sólida	$(0,208 \pm 0,002)$	315 - 335	325
	líquida	$(0,233 \pm 0,002)$	345 - 365	355
phen	sólida	$(0,229 \pm 0,003)$	350 - 380	365
	líquida	$(0,263 \pm 0,002)$	400 - 430	415

Os resultados experimentais referentes aos cálculos das capacidades caloríficas dos ligantes, encontram-se no apêndice B, de modo mais detalhado.

$$\frac{dH}{dt} / \text{cal.s}^{-1}$$

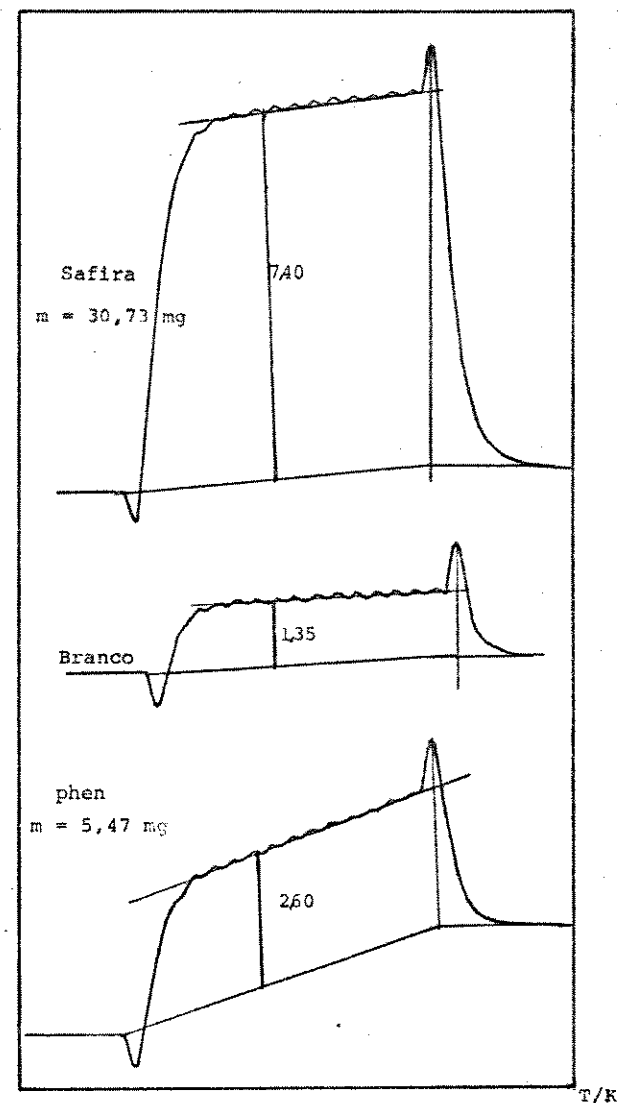


Figura 31 : Termogramas típicos utilizados para o cálculo da $C_p^\ominus$ da phen em fase sólida :

$A = 20 \text{ K / min.}$; $V = 40 \text{ mm / min.}$; $R = 10 \text{ mcal / s}$;

$D = (2,60 - 1,35) \text{ cm} = 1,25 \text{ cm}$

$D' = (7,40 - 1,35) \text{ cm} = 6,05 \text{ cm}$

4.9.4. Capacidades Caloríficas da 2,2'-bipiridina e da 1,10-fen- nantrolina em Fase Gasosa

Devido a impossibilidade de se determinar as capacidades caloríficas dos ligantes bipy e phen em fase gasosa, seus valores foram calculados pelo método de Dobratz (37). Este método de cálculo considera que a substância comporta-se como um gás ideal e baseia-se em dados da termodinâmica estatística e dados espectroscópicos. Usa-se para isso as frequências de vibração generalizadas para os modos de estiramento (ν) e deformação (δ) de cada ligação da molécula.

O método de Dobratz utiliza a equação genérica para relacionar $C_p^\ominus$ em função da temperatura absoluta.

$$C_p = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (\text{equação 33})$$

onde a_i , b_i e c_i são determinadas através das frequências generalizadas de ligação e relacionadas com a expressão:

$$C_p = 4R + aR + \sum q_i C_{\nu i} + (3n-6-a-\sum q_i / q_i) \sum q_i C_{\delta i}$$

(equação 34)

onde R = constante universal dos gases

a = número de ligações C-C que permitem rotação livre

$C_{\nu i}$ e $C_{\delta i}$ = contribuições vibracionais generalizadas das funções de Einstein para estiramentos e deformações.

n = número de átomos da molécula

q_i = número de um dado tipo de ligação

Para a bipy: $a = 0$, $n = 20$, $\sum q_i = 20$, $\psi = (3n-6-a-\sum q_i) / \sum q_i = 1,7$ e para a phen: $a = 0$, $n = 22$, $\sum q_i = 24$ e $\psi = 1,5$.

Para o cálculo das contribuições de estiramento e de formação foram utilizados os valores de literatura de a_i , b_i e c_i , para cada tipo de ligação, compiladas por Janz (37). Com isso construiu-se as tabelas 25 e 26 para a bipy e phen, respectivamente.

Somando-se os termos $\sum q_i C_{\nu i}$ e $\psi \sum q_i C_{\delta i}$ (tabelas 25 e 26) das colunas a_i , b_i e c_i , respectivamente e usando-se as equações 33 e 34 obtém-se:

$$C_p^\ominus(\text{bipy}, g) = 4R + 0 - 24,552 + 209,586 \times 10^{-3} T - 107,47 \times 10^{-6} T^2$$

sendo $R = 1,987 \text{ cal grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ tem-se:

$$C_p^\ominus(\text{bipy}, g) = -16,60 + 209,586 \times 10^{-3} T - 107,47 \times 10^{-6} T^2$$

(equação 35)

ou em unidades S.I. ($\text{kJ grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), transforma-se em:

$$C_p^\ominus(\text{bipy}, g) = -6,95 \times 10^{-2} + 8,77 \times 10^{-4} T - 4,50 \times 10^{-7} T^2$$

(equação 36)

Seguindo o raciocínio anterior, encontrou-se para a phen em unidades do Sistema Internacional ($\text{kJ grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) a expressão:

$$C_p^\ominus(\text{phen}, g) = -7,06 \times 10^{-2} + 9,31 \times 10^{-4} T - 4,89 \times 10^{-7} T^2$$

(equação 37)

Utilizando-se a equação 36 na faixa de temperatura de 298 K até a temperatura de vaporização da bipy, calculou-se os valores de $C_p^\ominus$ da bipy em fase gasosa. O valor médio de $C_p^\ominus$ em contrado foi:

$$C_p^\ominus(\text{bipy}, g) = 0,197 \text{ kJ grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

O mesmo procedimento seguido com a equação 37, obteve-se:

$$C_p^\ominus(\text{phen}, g) = 0,214 \text{ kJ grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Tabela 25 - Dados para o cálculo de $C_p^\ominus(g)$ da bipy

Ligação	q	ψ	Contribuições C_v		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	5	-	- 5,450	30,000	- 17,205
C-N	2	-	- 2,180	12,000	- 6,882
C=C	4	-	- 1,728	4,932	3,740
C=N	2	-	- 0,864	2,466	1,870
C-H _{arom}	8	-	1,368	- 7,472	10,272
$\Sigma q_i C_v$			- 8,854	41,926	- 8,205

Contribuições C_δ					
C-C	5	1,7	3,650	17,070	- 12,885
C-N	2	1,7	1,460	6,828	- 5,154
C=C	4	1,7	- 4,560	29,016	- 19,744
C=N	2	1,7	- 2,280	14,508	- 9,872
C-H _{arom}	8	1,7	- 7,500	31,200	- 10,736
$\Sigma q_i C_\delta$			- 9,234	98,622	- 58,391
$\psi \Sigma q_i C_\delta$			-15,698	167,660	- 99,265

Tabela 26 - Dados para o cálculo de $C_p^\ominus(g)$ da phen

Ligação	q	ψ	Contribuições C_v		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	7	-	- 7,630	42,000	- 24,087
C-N	2	-	- 2,180	12,000	- 6,882
C=C	5	-	- 2,160	6,165	4,675
C=N	2	-	- 0,864	2,466	1,870
C-H _{arom}	8	-	1,368	- 7,472	10,272
$\Sigma q_i C_v$			-11,466	55,159	- 14,152

Contribuições C_δ					
C-C	7	1,5	5,110	23,898	- 18,039
C-N	2	1,5	1,460	6,828	- 5,154
C=C	5	1,5	- 5,700	36,270	- 24,680
C=N	2	1,5	- 2,280	14,508	- 9,872
C-H _{arom}	8	1,5	- 7,504	31,200	- 10,736
$\Sigma q_i C_\delta$			- 8,914	112,704	- 68,481
$\psi \Sigma q_i C_\delta$			-13,371	169,056	-102,722

4.9.5. Cálculo das Entalpias Padrão de Sublimação ($\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$) a 298 K para a 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina

Para ficar mais explícito, montou-se a tabela 27 com um resumo dos parâmetros energéticos obtidos para a bipy e a phen.

Tabela 27 - Resumo dos Parâmetros Energéticos para a bipy e phen

Ligante	$\Delta H_{fus}^\ominus$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{vap}^\ominus$ kJ mol ⁻¹	$C_p^\ominus$ (médio)			T_{fus} K	T_{vap} K
			sólida	líquida	gasosa		
bipy	19,88 ± 0,15	42	0,208	0,233	0,197	342	460
phen	14,91 ± 0,26	44	0,229	0,263	0,214	389	485

Substituindo-se os valores da tabela 27 na equação 16 para os ligantes bipy e phen encontrou-se:

$$\Delta H_{sub}^\ominus(\text{bipy}, 298\text{K}) = 67 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}$$

$$\Delta H_{sub}^\ominus(\text{phen}, 298\text{K}) = 65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.10. Entalpia Padrão de Formação da 1,10-fenantrolina a 298 K

A entalpia padrão de formação da phen no estado sólido não foi determinada experimentalmente, por meio da calorimetria de combustão como foi feito para os outros três ligantes: bipy, pyO e bipyO₂. Desta forma fez-se a estimativa da entalpia de formação no estado gasoso, usando-se as regras de Benson (40), para depois estimar $\Delta H_f^\ominus(\text{phen}, s)$. Esta regra faz adições de entalpias de formação dos grupos que formam o composto desejado.

Como exemplo, tomemos a piridina e o fenantreno que são duas substâncias que já possuem na literatura suas entalpias

de formação em fase gasosa e aplicar este método para nos certificarmos da confiabilidade do mesmo.

A piridina foi escolhida também por ser a molécula mais simples de grupos semelhantes à 1,10-fenantrolina. Desta forma, na molécula da py existem: cinco grupos C_B-H e um grupo N_I-C_B, onde C_B = carbono benzênico

N_I = nitrogênio de imina

Montando-se a expressão matemática referente à entalpia de formação da py, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\ominus(\text{py}, g) &= 5 \times \Delta H_f^\ominus(\text{C}_B\text{-H}) + 1 \times \Delta H_f^\ominus(\text{C}_B\text{-N}_I) \\ &= 5 \times 3,30 + 1 \times 16,7 = 33,20 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Tem-se então:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{py}, g)_{\text{observado}} = 34,56 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (30)$$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{py}, g)_{\text{estimado}} = 33,20 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Seguindo o mesmo raciocínio, tomemos a molécula do fenantreno, que é uma molécula bem semelhante à 1,10-fenantrolina. Na molécula do fenantreno existem dez grupos C_B-H, dois grupos (C_{BF} - (C_B)₂ - (C_{BF})) e dois grupos (C_{BF}(C_{BF})₂C_B), onde C_{BF} = carbono benzênico fundido.

A expressão matemática referente à entalpia de formação do fenantreno fica:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\ominus(\text{fen}, g) &= 10 \times \Delta H_f^\ominus(\text{C}_B\text{-H}) + 2 \times \Delta H_f^\ominus(\text{C}_{BF} - (\text{C}_B)_2 - (\text{C}_{BF})) + 2 \times \Delta H_f^\ominus(\text{C}_{BF}(\text{C}_{BF})_2\text{C}_B) = \\ &= 10 \times 3,30 + 2 \times 4,8 + 2 \times 3,7 = 50,0 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Tem-se então:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{fen}, g)_{\text{observado}} = 49,46 \text{ kcal mol}^{-1} \quad (40)$$

$$\Delta H_f^\ominus(\text{fen}, g)_{\text{estimado}} = 50,00 \text{ kcal mol}^{-1}$$

Podemos notar que os valores estimado e observado para as moléculas piridina e fenantreno foram bem próximos, portanto pode-se estimar por este método a entalpia de formação em fase gasosa da 1,10-fenantrolina, com bastante segurança.

Assim, na molécula da phen existem: oito grupos C_B-H , dois grupos N_I-C_B , dois grupos $(C_{BF}-(C_B)_2(C_{BF}))$ (41) e dois grupos $(N-(C)_2(H))$.

Montando-se a expressão matemática referente à entalpia de formação da phen, tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\ominus(\text{phen}, g) &= 8 \times \Delta H_f^\ominus(C_B-H) + 2 \times \Delta H_f^\ominus(N_I-C_B) + 2 \times \Delta H_f^\ominus(C_{BF}-(C_B)_2(C_{BF})) + \\ &\quad 2 \times \Delta H_f^\ominus(N-(C)_2(H)) \\ &= 8 \times 3,30 + 2 \times 16,7 + 2 \times 4,8 + 2 \times 15,4 \\ &= 100,2 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

Então, tem-se:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{phen}, g) = 100,2 \text{ kcal mol}^{-1} = 419,2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A entalpia de formação da phen na fase sólida foi calculada a partir das entalpias de sublimação e de formação na fase gasosa, de acordo com a equação 38.

$$\Delta H_f^\ominus(\text{phen}, s, 298K) = \Delta H_f^\ominus(\text{phen}, g) - \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{phen}, s, 298K) \quad (\text{equação 38})$$

Daí tem-se que:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{phen}, s, 298K) = 419,2 - 65 = 354 \text{ kJ mol}^{-1}$$

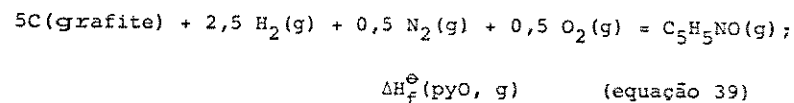
4.1.1. Entalpias Padrão de Formação da piridina-N-óxido e da 2,2'-bipiridina-N-N'-dióxido em Fase Gasosa

Como os ligantes pyO e bipyO₂ não apresentaram todas as transformações físicas desejadas, não foi possível obter suas entalpias de sublimação através do DSC-2.

Para a pyO foi obtida a variação da entalpia de fusão e sua capacidade calorífica em fase líquida; para a bipyO₂ foi observada somente uma variação de entalpia de decomposição.

Com o objetivo de se estimar a entalpia padrão de sublimação desses dois ligantes, montou-se os ciclos termoquímicos referentes as moléculas em estudo, que permitirão calcular $\Delta H_f^\ominus(\text{pyO}, g)$ e $\Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, g)$, respectivamente.

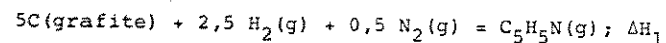
A equação termoquímica que define a entalpia padrão de formação da pyO é:



Através do ciclo termoquímico número 3 pode-se calcular $\Delta H_f^\ominus(\text{pyO}, g)$. Os valores de $\Delta H^\ominus$ citados são da referência (30).

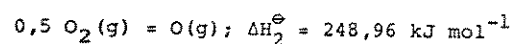
Ciclo nº 3

a) Entalpia de formação da piridina

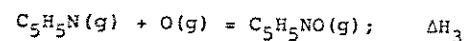


$$\Delta H_1 = \Delta H_f^\ominus(\text{py}, g) = 144,42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) A entalpia de atomização do oxigênio pode ser descrita como:



c) Entalpia de formação da piridina-N-óxido

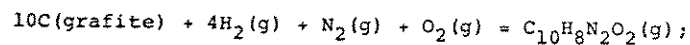


$$\Delta H_3 = -\Delta H_a^\ominus(N-O) = -250 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (42)$$

Aplicando-se a lei de Hess ao ciclo termoquímico número 3, tem-se:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{pyO}, g) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 143 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A equação termoquímica que define a entalpia de formação da bipyO₂ é:

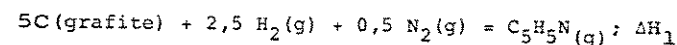


$$\Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, g) \quad (\text{equação 40})$$

Por meio do ciclo termoquímico número 4 calculou-se $\Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, g)$. Os valores de ΔH são da referência(30).

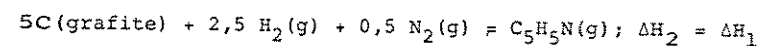
Ciclo nº 4

a) Entalpia de formação da piridina

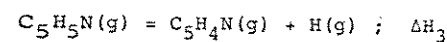


$$\Delta H_1 = \Delta H_f^\ominus(\text{py}, g) = 144,42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Entalpia de formação da piridina

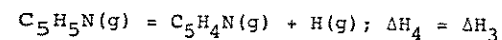


c) Entalpia de quebra homolítica da ligação C-H

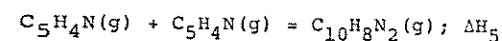


$$\Delta H_3 = \Delta H_a^\ominus(C_b-H) = 420,22 \text{ kJ mol}^{-1}; \text{ onde } C_b \text{ é carbono benzênico}$$

d) Entalpia de quebra homolítica da ligação C-H

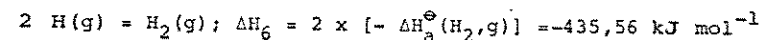


e) Entalpia de formação da bipyridina

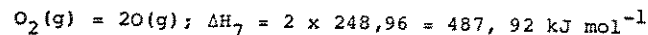


$$\Delta H_5 = -\Delta H_a^\ominus(C_b-C_b) = -498,12 \text{ kJ mol}^{-1}$$

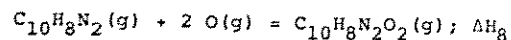
f) A entalpia de atomização do hidrogênio pode ser descrita como:



g) assim como a entalpia de atomização do oxigênio:



h) Entalpia de formação da bipyridina-N-N'-dióxido



$$\Delta H_8 = 2 \times [-\Delta H_a^\ominus(\text{N-O})] = -500 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Aplicando-se a lei de Hess ao ciclo termoquímico número 4, tem-se:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, \text{g}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_7 + \Delta H_8$$

$$\text{Então } \Delta H_f^\ominus(\text{bipyO}_2, \text{g}) = 184 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.12. Entalpias Padrão de Sublimação da piridina-N-óxido e da 2,2'-bipyridina-N-N'-dióxido

As entalpias padrão de sublimação da pyO e da bipyO₂, foram calculadas a partir das entalpias de formação nas fases sólida e gasosa, usando-se a equação 38.

Daí encontrou-se os valores:

$$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{pyO}, \text{s}, 298\text{K}) = 243 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{e}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{bipyO}_2, \text{s}, 298\text{K}) = 619 \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.13. Entalpia de Fusão da piridina-N-óxido e Entalpia de Decomposição da 2,2'-bipyridina-N,N'-dióxido

Como dito no item 4.11 os ligantes pyO e bipyO₂ não apresentaram todas as transformações físicas desejáveis. Portanto apresentamos aqui os resultados obtidos isoladamente.

Para a obtenção do valor de entalpia de fusão da pyO, procedeu-se conforme descrito no item 4.9.1 e usando-se para calibração do calorímetro o padrão índio metálico. Fazendo-se uma série de sete medidas onde as massas de pyO variaram de 6,00 a 15,50 mg, obteve-se para a entalpia de fusão do referido ligante o valor de:

$$\Delta H_{\text{fus}}^\ominus(\text{pyO}, 320\text{K}) = (10,77 \pm 0,19) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Na tabela 28, encontram-se as entalpias de mudanças de estado físico dos ligantes.

O mesmo procedimento foi seguido para a determinação da entalpia de decomposição da bipyO₂, exceto que desta vez o padrão usado para a calibração do aparelho foi o Chumbo Metálico, por ser mais adequado à temperatura em que a substância em estudo se decompõe.

A entalpia de fusão do Chumbo Metálico é também conhecida (34) e seu valor é 5,50 cal/g. Foram feitas quatro medidas onde as massas de bipyO₂ usadas foram ao redor de 1,00 mg, obtendo-se assim o valor para a entalpia de decomposição da bipyO₂ de :

$$\Delta H_D^\ominus(\text{bipyO}_2, 588\text{K}) = -(178,65 \pm 8,01) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 28 - Entalpias de Mudanças de Estado Físico dos Ligantes
(kJ mol⁻¹)

Ligante	$\Delta H_{fus}^\ominus$	$\Delta H_v^\ominus$	$\Delta H_c^\ominus$	$\Delta H_f(s)^\ominus$	$\Delta H_f(g)^\ominus$	$\Delta H_{sub}^\ominus$
py		40,2		100,2	144,6	
pyO	10,77±0,19		-2582,2±1,4	-99,9 ± 1,6	143	243
bipy	19,88±0,15	42	-5294,8±7,3	216,4 ± 7,4		67
bipyO ₂			-4642,9±13,2	-435,5±13,3	184	619
phen	14,91±0,26	44		354	419	65

O sinal negativo deve-se ao fato da decomposição (efeito endotérmico), apresentar efeito contrário ao da fusão (efeito exotérmico). A figura 32 mostra uma curva obtida para a decomposição da bipyO₂.

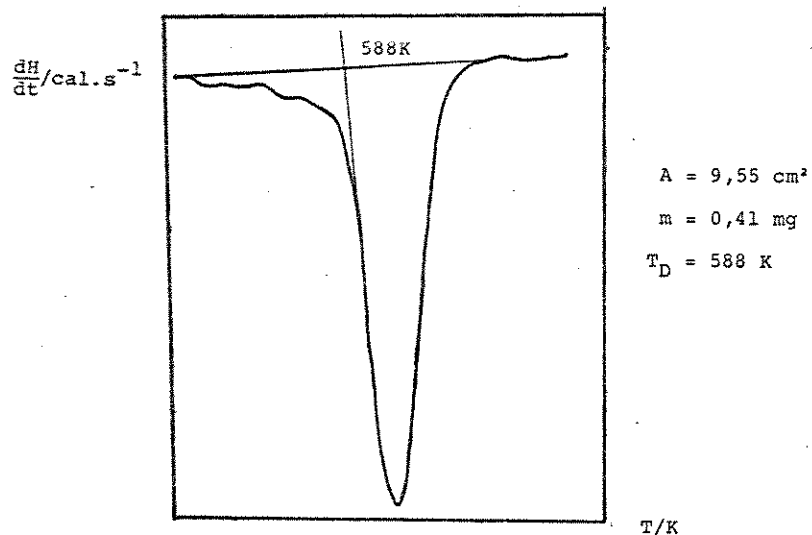


Figura 32 - Curva obtida para a decomposição da bipyO₂

4.14. Capacidade Calorífica da piridina-N-óxido na Fase Líquida

Como não nos foi possível determinar a capacidade calorífica da pyO em fase sólida, devido a baixa temperatura de fusão da substância, mostramos aqui somente o cálculo referente à determinação da capacidade calorífica na fase líquida da pyO.

Foi usado para o cálculo de $C_p^\ominus(1)$ da pyO o método de O'Neill (38), como descrito no item 4.9.3.

Calibrou-se o aparelho com a safira e foram feitas quatro medidas com pyO, onde as massas empregadas variaram entre 6,00 e 8,50 mg. O valor encontrado para a capacidade calorífica da pyO na fase líquida foi:

$$C_p^\ominus(\text{pyO}, 1, 370\text{K}) = (0,178 \pm 0,003) \text{ kJmol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$$

4.15. Entalpias de Mudanças de Estado Físico

Foi possível também através do DSC-2 determinar as entalpias referentes à mudanças de estado físico, capacidades caloríficas e entalpias de decomposição dos adutos. Os resultados encontram-se na tabela 29. Vê-se pela tabela 29 que apenas os adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$, $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$, apresentaram todas as transformações físicas; portanto com estes dados e através da expressão abaixo pôde-se calcular as entalpias de decomposição dos respectivos adutos, corrigidos para uma temperatura de 298,15 K-

$$\Delta H_D^\ominus(\text{aduto}, 298,15\text{K}) = \Delta H_D^\ominus + \int_{298,15}^{T_D} C_p(s)(\text{aduto})dT - \int_{298}^{T_D} C_p(s)(\text{MCL}_2)dT - \int_{298,15}^{T_D} C_p(g)(\text{ligante})dT$$

(equação 41)

Tabela 29 - Entalpias de Mudanças de Estado Físico dos Adutos

Composto	$\Delta H_{fus}^\ominus$ kJ mol ⁻¹	T_{fus} K	$C_p^\ominus(s)$ kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	$C_p^\ominus(l)$ kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta H_D^\ominus$ kJ mol ⁻¹	T_D K
ZnCl ₂ .2py	28,1	475	0,39	0,31	-	
HgCl ₂ .py					- 289,1	430
ZnCl ₂ .2pyO	31,6	432	0,49	0,48	- 284,9	582
CdCl ₂ .pyO	17,8	537	1,03	0,40	- 13,9	680
HgCl ₂ .pyO	21,9	443				
HgCl ₂ .bipy					- 196,1	545
2ZnCl ₂ .3bipyO ₂	68,0	523	1,27	1,82	- 905,4	577
CdCl ₂ .bipyO ₂					- 318,3	648
HgCl ₂ .bipyO ₂	34,6	520	1,88	2,88	- 412,2	580
HgCl ₂ .phen					- 153,5	603

O valor de $C_p^\ominus(g)$ para os ligantes pyO e bipyO₂ foi obtido aplicando-se o método das frequências generalizadas de vibração, descrito por Janz(37). Desta forma, obteve-se os valores de $C_p^\ominus(g)$ 0,117 e 0,231 kJ mol⁻¹ grau⁻¹, para os ligantes pyO e bipyO₂, respectivamente (Apêndice C).

Com os valores de $\Delta H_D^\ominus$ corrigidos para estes quatro adutos pode-se tentar estabelecer uma correlação entre os dados obtidos através do calorímetro em solução (LKB 8700) e o calorímetro diferencial (DSC-2). A tabela 30 apresenta os dados de $\Delta H_D^\ominus$ para os adutos ZnCl₂.2pyO, CdCl₂.pyO, 2ZnCl₂.3bipyO₂ e HgCl₂.bipyO₂, obtidos nos dois processos descritos. Os outros cinco adutos estudados, que não se encontram na tabela 29 é porque não apresentaram qualquer transformação térmica.

Tabela 30 - Dados de Entalpia de Decomposição obtidos através da Calorimetria em Solução e da Calorimetria Diferencial

Composto	$\Delta H_D^\ominus$ (LKB) kJ mol ⁻¹	$\Delta H_D^\ominus$ (DSC) kJ mol ⁻¹	T_D K
ZnCl ₂ .2pyO	557,5	337,2	298,15
		- 284,9	582
CdCl ₂ .pyO	267,7	328,7	298,15
		- 13,9	680
2ZnCl ₂ .3bipyO ₂	1003,2	1142,9	298,15
		- 905,4	577
HgCl ₂ .bipyO ₂	623,5	854,7	298,15
		- 412,2	580

Analisando os valores apresentados na tabela 30 vê-se que as entalpias de decomposição, para os adutos na temperatura usada, obtidas através do DSC são bem menores. Porém, quando por meio da equação 41 corrigiu-se as temperaturas eliminando-se a diferença entre os dois processos (LKB e DSC), notou-se que a entalpia de decomposição pelo LKB para o aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ foi maior que o valor obtido pelo DSC. Já para os outros três adutos os valores obtidos pelo LKB são bem menores, invertendo-se a posição dos dados entre os dois processos. Portanto, a diferença entre os valores dos processos estudados deve-se a outros fatores e não só a diferença de temperatura nas determinações de ΔH . Pode ser que outros fatores estejam envolvidos e que não estão claros. Poder-se-ia sugerir uma discrepância devido à diferenças na pureza dos compostos, porém análises foram feitas nas amostras antes que alguma medida calorimétrica fosse determinada, o que elimina esta possibilidade e torna nossos resultados confiáveis.

Airolidi e colaboradores(43) em seu estudo calorimétrico de compostos de cloreto de cobalto com acetonitrila comparou valores de entalpias de decomposição desses adutos obtidos pelas medidas de pressão de vapor, LKB e DSC. Os resultados obtidos por Airolidi mostraram a mesma tendência por nós observada, isto é, os valores das entalpias de decomposição obtidas por DSC sem correção de temperatura foram bem menores do que as obtidas no LKB. Porém medidas de espectro infravermelho de um dos três adutos estudados $[\text{CoCl}_2 \cdot 3(\text{CH}_3\text{CN})]$, apresentou duas bandas distintas na região CN, o que foi interpretado como sendo devido a existência de uma acetonitrila não coordenada ao composto, embora os valores de $\Delta H_R^\ominus$ e $\Delta H_D^\ominus$, não justifiquem este comportamento.

to. Isto mostra que a diferença de ambientes de ligação dos ligantes nestes compostos não são facilmente demonstrados por quantidades termoquímicas.

Para os adutos por nós estudados nenhuma observação semelhante quanto aos espectros infravermelho foi notada, o que mostra que não são diferenças de ambientes de ligação dos ligantes que provocariam tais desvios entre os valores de entalpias de decomposição de um e outro processo.

Por outro lado os autores (43) concluem que os resultados obtidos através do LKB são de maior confiabilidade.

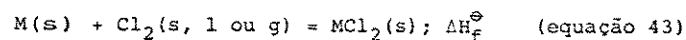
4.1.6. Entalpias Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta H_F^\ominus$)

Como todos os parâmetros termoquímicos necessários para os cálculos de $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_M^\ominus$ e $\Delta H_D^\ominus$ já foram apresentados, podemos então defini-los a seguir.

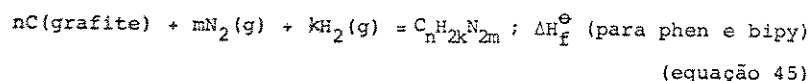
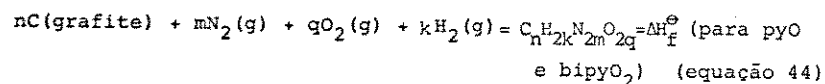
A entalpia padrão de formação dos adutos foi obtida a partir dos valores das entalpias padrão de formação do cloreto metálico e do ligante respectivamente, bem como do valor de $\Delta H_R^\ominus$ de cada aduto estudado. A equação 42 expressa os valores de $\Delta H_F^\ominus$.

$$\Delta H_F^\ominus(\text{MCl}_2\text{L}_n, s, P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_F^\ominus(\text{MCl}_2, s, P^\ominus, T^\ominus) + n\Delta H_F^\ominus(\text{L}, s, P^\ominus, T^\ominus) + \Delta H_R^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) \quad (\text{equação 42})$$

As entalpias padrão de formação dos cloretos metálicos, definidas pela equação:

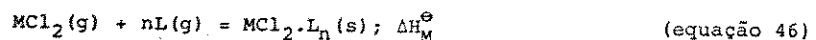


são encontradas na literatura (44), bem como a entalpia padrão de formação da py (30). Para os ligantes pyO, bipy, bipyO₂ e phen, as entalpias padrão de formação foram definidas pelas equações 44 e 45 e determinadas através da calorimetria de combustão.



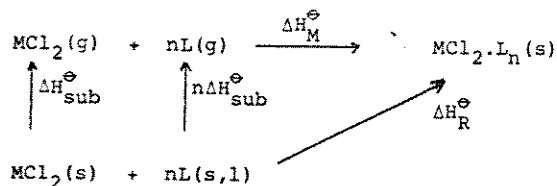
4.17. Entalpias Reticular dos Adutos ($\Delta H_M^\ominus$)

A entalpia reticular dos adutos é definida pela equação 46.



O cálculo de $\Delta H_M^\ominus$ é feito por meio do ciclo termoquímico número 5.

Ciclo nº 5



O valor de $\Delta H_M^\ominus$ será:

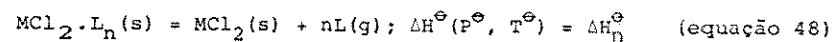
$$\Delta H_M^\ominus = \Delta H_R^\ominus - n\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(L) - \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(MCl_2) \quad (\text{equação 47})$$

A entalpia reticular dos adutos reflete a interação metal-ligante, assim como outros fatores ligados à formação do retículo cristalino dos mesmos.

Os valores de $\Delta H_f^\ominus$ e $\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$, para os ligantes e cloretos metálicos, encontram-se na tabela 31, e os valores das entalpias reticulares dos adutos, na tabela 32.

4.18. Entalpias Padrão de Decomposição dos Adutos ($\Delta H_D^\ominus$)

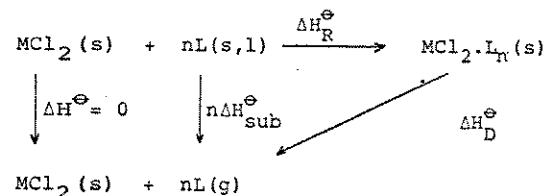
Define-se este parâmetro termoquímico como sendo a variação da entalpia envolvida no processo:



Os valores de $\Delta H_D^\ominus$ refletem a variação da entalpia envolvida na quebra da ligação metal-ligante, assim como nos rearranjos que ocorrem na estrutura de MCl_2 para voltar à sua forma original.

O ciclo termoquímico número 6 abaixo, mostra como $\Delta H_D^\ominus$ é calculado.

Ciclo nº 6



Por este ciclo obtemos:

$$\Delta H_D^\ominus = n\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(L) - \Delta H_R^\ominus \quad (\text{equação 49})$$

Os valores das entalpias padrão de decomposição dos adutos, encontram-se na tabela 32.

Agora que os valores de $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$ estão tabelados, procuremos estabelecer uma ordem de estabilidade termodinâmica para os adutos estudados.

A estabilidade termodinâmica de um composto em relação a uma determinada decomposição ou formação é conhecida se o valor da variação da energia padrão de Gibbs, $\Delta G^\ominus (= \Delta H - T\Delta S)$, ou da constante de equilíbrio $K(\Delta G^\ominus = -RT \ln K)$, for conhecida para a reação (45). Valores positivos de $\Delta G^\ominus$ indicam estabilidade dos reagentes enquanto que os valores negativos indicam estabilidade dos produtos. Tanto $\Delta G^\ominus$ quanto K dependem da variação de entropia. Mas, nas reações de formação ou decomposição de compostos de coordenação, as variações de entropia são aproximadamente constantes; com isso, pode-se usar as variações de entalpia para se definir a ordem de estabilidade termodinâmica dos adutos. O calor de formação de um composto nos fornece a medida de sua estabilidade termodinâmica (46).

Tomando-se como exemplo os adutos $\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$, cujas entalpias padrão de formação são respectivamente: - 338,8; - 229,0; - 516,0; - 851,0 e - 99,2 kJ mol⁻¹, pode-se dizer que suas estabilidades termodinâmicas obedecem a ordem: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{py} > \text{bipy} > \text{phen}$.

Isto é válido para um conjunto de mesma estequiometria e mesmo cloreto metálico, como por exemplo, os compostos de cádmio

citados acima, e os compostos de mercúrio, onde apenas varia-se o ligante. Os dados da tabela 32 mostram que também para os compostos de mercúrio, onde somente os ligantes diferem, a estabilidade termodinâmica varia na mesma ordem: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{py} > \text{phen} > \text{bipy}$.

Para adutos de mesma estequiometria, onde apenas o metal varia, a estabilidade termodinâmica diminui do zinco para o mercúrio.

Se fizermos uma correlação entre a perda de massa através da termogravimetria e a estabilidade termodinâmica para os compostos de cádmio e mercúrio, notamos que a situação se inverte. As análises termogravimétricas mostraram que os compostos de phen com cloretos de cádmio e mercúrio são os mais estáveis quanto à decomposição térmica, ao passo que os valores de $\Delta H_F^\ominus$ mostraram sentido inverso. Isto nos mostra que a estabilidade termodinâmica e a perda de massa não tem a mesma tendência, pois esta última envolve efeitos cinéticos (46).

O parâmetro $\Delta H_D^\ominus$ tem sido considerado como uma medida da força da ligação metal-ligante (47), enquanto que $\Delta H_M^\ominus$ pode ser considerado um bom parâmetro usado para caracterizar a energética dos adutos. Verificamos que os valores de $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$ não seguem a mesma tendência de $\Delta H_F^\ominus$ (vide tabela 32). Assim para os adutos $\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$, os valores de entalpia de decomposição são respectivamente: 87,0; 120,9; 267,7; 643,0 e 126,7 kJ mol⁻¹, podendo-se dizer que suas estabilidades termodinâmicas obedecem a sequência: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{phen} > \text{bipy} > \text{py}$. Os valores de $\Delta H_M^\ominus$ para o conjunto de compostos de cádmio apresentaram a seguinte ordem: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{phen} > \text{bipy} > \text{py}$. Já para os compostos $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$,

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$, os valores de entalpia de decomposição são respectivamente: 83,6; 104,7; 268,3; 623,5 e 125,0 e suas estabilidades termodinâmicas obedecem a mesma sequência dos compostos de cádmio. Para esta mesma série de compostos de mercúrio a estabilidade termodinâmica observada segue a seguinte ordem para os valores de $\Delta H_M^\ominus$: $\text{bipyO}_2 > \text{pyO} > \text{phen} > \text{bipy} > \text{py}$.

Airoidi (56) em seu trabalho sobre SbCl_3 e BiCl_3 com amidas notou que todos os valores de entalpia ($\Delta H_R^\ominus$, $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_M^\ominus$ e $\Delta H_D^\ominus$) apresentaram a mesma tendência de variação e consequentemente todos eram igualmente satisfatórios para caracterizar a entalpia envolvida na formação do aduto. Porém, o mesmo não foi observado em nosso trabalho, conforme discutido acima. Entretanto, afirmações tem sido feitas no sentido que $\Delta H_M^\ominus$ pode ser considerado o melhor parâmetro por refletir a interação ácido-base no estado gasoso (60,56).

Tabela 31 - Entalpias Padrão de Sublimação e Formação dos Ligantes e Cloretos Metálicos

Substância	$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.	$\Delta H_F^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
ZnCl_2	149	44	$-415,1 \pm 0,03$	44
CdCl_2	$181,2 \pm 0,1$	48	$-391,5 \pm 0,3$	44
HgCl_2	$82,8 \pm 0,02$	49	$-224,3 \pm 0,2$	44
Py	$40,2 \pm 0,04$	30	$100,2 \pm 0,5$	30
PyO	243(*)		$-99,9 \pm 1,6$	
Bipy	67(*)		$216,4 \pm 7,4$	
BipyO_2	619(*)		$-435,5 \pm 13,3$	
Phen	65(*)		354 (*)	

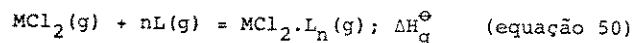
(*) valores estimados

Tabela 32 - Síntese dos Resultados Termoquímicos

Composto	$\frac{\Delta H_F^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_D^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_M^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_g^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\bar{D}(M-L)}{\text{kJ mol}^{-1}}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{py}$	$-330,8 \pm 1,1$	$196,5 \pm 1,0$	$-345,5 \pm 1,0$	$-305,3 \pm 1,0$	153
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{py}$	$-338,1 \pm 0,8$	$87,0 \pm 0,5$	$-268,2 \pm 0,5$	$-228,0 \pm 0,5$	228
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$	$-167,5 \pm 0,7$	$83,6 \pm 0,4$	$-166,4 \pm 0,4$	$-126,2 \pm 0,4$	126
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{bipy}$	$-281,6 \pm 7,4$	$149,9 \pm 0,5$	$-298,9 \pm 0,5$	$-231,9 \pm 0,5$	116
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipy}$	$-229,0 \pm 7,6$	$120,9 \pm 1,6$	$-302,1 \pm 1,6$	$-235,1 \pm 1,6$	118
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipy}$	$-45,6 \pm 7,5$	$104,7 \pm 0,9$	$-187,5 \pm 0,9$	$-120,5 \pm 0,9$	60
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$	$-686,4 \pm 2,1$	$557,5 \pm 1,4$	$-706,5 \pm 1,4$	$-463,5 \pm 1,4$	232
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{pyO}$	$-516,1 \pm 1,9$	$267,7 \pm 0,9$	$-448,9 \pm 0,9$	$-205,9 \pm 0,9$	206
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{pyO}$	$-349,5 \pm 1,7$	$268,3 \pm 0,5$	$-351,1 \pm 0,5$	$-108,1 \pm 0,5$	108
$\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$	$-1143,1 \pm 13,4$	$1003,4 \pm 1,2$	$-1152,2 \pm 1,2$	$-533,2 \pm 1,2$	178
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	$-851,0 \pm 13,3$	$643,0 \pm 1,0$	$-824,2 \pm 1,0$	$-205,2 \pm 1,0$	103
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{bipyO}_2$	$-664,3 \pm 13,3$	$623,5 \pm 0,4$	$-706,3 \pm 0,4$	$-87,3 \pm 0,4$	44
$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{phen}$	$-144,7 \pm 1,5$	$148,6 \pm 1,5$	$-297,6 \pm 1,5$	$-232,6 \pm 1,5$	116
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{phen}$	$-99,2 \pm 1,7$	$126,7 \pm 1,7$	$-307,9 \pm 1,7$	$-242,9 \pm 1,7$	121
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{phen}$	$69,7 \pm 1,6$	$125,0 \pm 1,6$	$-207,8 \pm 1,6$	$-142,8 \pm 1,6$	71

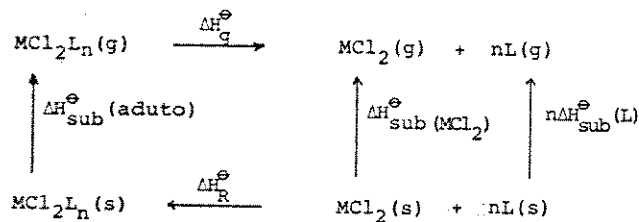
4.19. Entalpias padrão de reação na fase gasosa ($\Delta H_g^\ominus$)

A entalpia padrão de reação na fase gasosa ($\Delta H_g^\ominus$) é definida pela equação 50:



Deparamos aqui com um problema na determinação de $\Delta H_g^\ominus$, pois observamos por meio de pontos de fusão, termogravimetria e espectrometria de massa, que os adutos se decompõem durante o aquecimento, tornando experimentalmente difícil obter-se a entalpia de sublimação dos mesmos. Consequentemente, isto impossibilita o conhecimento da entalpia de interação metal-ligante no estado gasoso. Foi verificado que compostos do tipo $\text{MCl}_2(\text{tu})_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg e $\text{tu} = \text{tiouréia}$) apresentaram entalpias de sublimação bem próximas às do ligante (50). Portanto, tirando-se proveito desta observação e fazendo-se a aproximação de que a entalpia de um mol de ligante seja igual a entalpia de sublimação do aduto (52), podemos saber sobre a interação metal-ligante através do ciclo termoquímico número 7.

Ciclo nº 7



onde,

$$\Delta H_g^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{MCl}_2) - n\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{L}) + \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{aduto})$$

(equação 51)

Posteriormente, verificou-se que outros compostos como por exemplo, dos tipos $\text{MCl}_2(\text{mcyt})_2$ (onde $\text{M} = \text{Cd}$ e Hg e $\text{mcyt} = \text{l-metilcitosina}$) e ML_2 (onde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ e $\text{L} = \text{8-hidroxiquinolina}$ e dimetilgloxima) também sublimaram (51). Através destes dados pôde-se comprovar que a hipótese acima era válida dentro de um intervalo de $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ (32).

Esta aproximação, vem sendo admitida em vários trabalhos (8-13, 52, 53, 54-58), realizados no Instituto de Química de Química da UNICAMP, para compostos de Zn(II) , Cd(II) , Hg(II) , Sb(III) e Bi(III) com ligantes amidas e fosfinóxidos.

Os valores de $\Delta H_g^\ominus$ para compostos com mesma estequiometria, mostram que a estabilidade termodinâmica dos mesmos decrescem na ordem $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg}$, não verificando aqui a sequência observada para os valores de $\Delta H_R^\ominus$ (Tabela 32).

4.20. Entalpias padrão de Ligação Metal-Ligante [$\bar{D}(\text{M-L})$]

Considerando-se que a coordenação na formação dos adutos ocorra através do oxigênio (para $\text{L} = \text{pyO}$ e bipyO_2) e ou através do nitrogênio (para $\text{L} = \text{py}$, bipy e phen), pode-se calcular a entalpia de ligação metal-ligante, $\bar{D}(\text{M-L})$, a partir dos valores de $\Delta H_g^\ominus$, ou seja:

$$\bar{D}(\text{M-L}) = -\Delta H_g^\ominus/n \quad (\text{equação 52})$$

Os valores de $\bar{D}(\text{M-L})$, são apresentados na tabela 32.

Admitindo-se a equivalência dos nitrogênios e oxigênios nos ligantes mono e bidentado, calculou-se os valores de $\bar{D}(M-L)$ para os adutos de bipy, phen e bipyO₂, como sendo igual a metade do valor de $\Delta H_g^\ominus$.

Como conclusão dos resultados obtidos podemos comparar os valores de $\bar{D}(M-L)$ para um mesmo metal, onde a py coordena-se melhor ao metal que a bipy e phen; já as duas últimas tem praticamente a mesma facilidade de coordenação (tabela 32). Por exemplo, comparando os adutos de ZnCl₂, notamos que $\bar{D}(M-L)$ apresenta os seguintes valores: 153, 116 e 116 kJ mol⁻¹ para os ligantes py, bipy e phen, respectivamente. Da mesma forma, comparando-se py e pyO observa-se melhor coordenação com a py, exceto para os compostos de zinco. Exemplo, os adutos de CdCl₂ apresentam para $\bar{D}(M-L)$ os valores de 228 e 206 kJ mol⁻¹, para os ligantes py e pyO, respectivamente. Para os adutos de ZnCl₂ com estes ligantes, os valores de $\bar{D}(M-L)$ encontrados são 153 kJmol⁻¹ para o ligante py e 232 kJ mol⁻¹ para o ligante pyO.

Comparando-se compostos de bipy e bipyO₂, observou-se maior facilidade de coordenação com a bipy. Aqui também ocorreu exceção para os adutos de zinco. Por exemplo, para os compostos de HgCl₂ os valores de $\bar{D}(M-L)$ são 60 e 44 kJ mol⁻¹, para o ligante bipy e bipyO₂, respectivamente. Para o aduto ZnCl₂, temos o valor 116 e 178 kJ mol⁻¹, respectivamente.

Por outro lado, comparando-se os ligantes oxigenados observou-se que a pyO é a que melhor coordena. Assim, para os valores de $\bar{D}(M-L)$ dos adutos de HgCl₂, tem-se 108 kJ mol⁻¹ para o ligante pyO e 44 kJ mol⁻¹ para o ligante bipyO₂.

Os valores de $\bar{D}(M-L)$ estão colocados no gráfico da figura 33 e podemos analisar estes valores dizendo que para os com

plexos de bipy, e phen, há um ligeiro aumento nos valores de $\bar{D}(M-L)$ do Zn para o Cd, porém para o complexo de py há um aumento brusco. Já para os complexos dos três ligantes há uma violenta queda nos valores de $\bar{D}(M-L)$ indo do Cd para o Hg. Este enfraquecimento da ligação do mercúrio, também foi observado nos complexos de pyO e bipyO₂. Foi observado também que a ligação

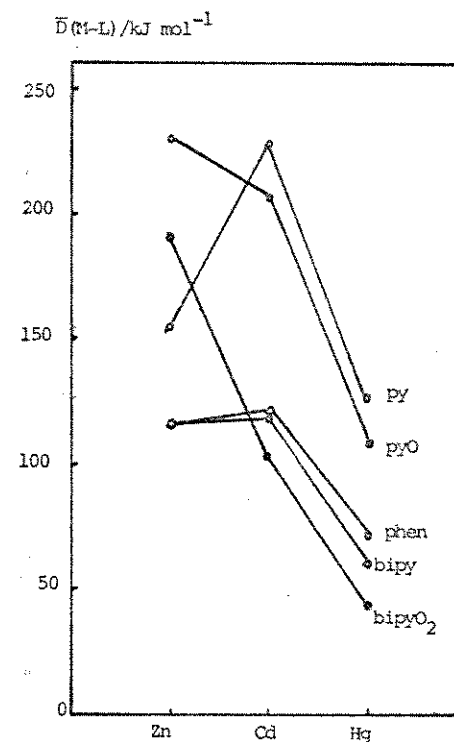


Figura 33 - Entalpia padrão de ligação metal-ligante dos compostos: ZnCl₂.2L (L = py e pyO), 2ZnCl₂.3bipyO₂, MCl₂.L (L = py, bipy, pyO, bipyO₂ e phen e M = Cd e Hg) e ZnCl₂.L (L = bipy e phen).

do cádmio com pyO é um pouco mais fraca que a ligação do zinco; já no complexo de bipyO_2 a ligação do cádmio sofre um grande enfraquecimento perante o zinco.

Comportamento semelhante vem sendo observado em outros trabalhos realizados neste Instituto de Química (52, 53, 57 e 58), com haletos de zinco, cádmio e mercúrio tendo como ligantes a N-(2-piridil)acetamida, fosfinóxidos, diacetamida e tetrametiluréia. Burkinshaw e Mortimer apresentaram este tipo de gráfico em trabalho recentemente publicado (59), usando valores de medidas de entalpia de ligação metal-ligante [$\bar{D}(\text{M-L})$] obtidos por Airoidi e colaboradores (52, 53, 57 e 58), juntamente com valores de $\bar{D}(\text{M-L})$ de complexos do tipo $\text{MCl}_2(\text{tu})_4$ (50) (figura 34). Nesta figura são mostrados valores de $\bar{D}(\text{M-L})$ somente dos complexos de cloretos metálicos. Para os complexos de N-(2-piridil)acetamida, trietilfosfinóxidos e trifenilfosfinóxidos, há uma ligeira queda nos valores de $\bar{D}(\text{M-L})$ do Zn para o Cd, seguida por uma considerável queda para uma ligação bem menos forte do átomo de Hg (59). Esta ligação mais fraca para o mercúrio foi também encontrada para a diacetamida e tiouréia, embora seja o cádmio ligado um pouco mais forte que o zinco nestes dois casos.

Comparando-se as duas figuras percebe-se que para os complexos de py , bipy e phen da figura 33, os valores de $\bar{D}(\text{M-L})$ tem maior semelhança de comportamento com os complexos da figura 34. A anomalia se caracteriza nos valores dos complexos de ligantes aminóxidos (pyO e bipyO_2), onde a ligação com o átomo de cádmio é bem mais enfraquecida que a do zinco.

$\bar{D}(\text{M-L}) / \text{kJ mol}^{-1}$

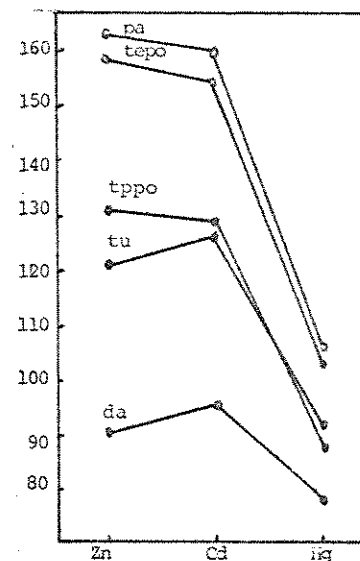


Figura 34. Entalpia padrão de ligação metal-ligante dos compostos: $\text{MCl}_2(\text{tu})_4$; $\text{MCl}_2(\text{pa})_2$; $\text{MCl}_2(\text{tepo})_2$; $\text{MCl}_2(\text{tppo})_2$ e $\text{MCl}_2.\text{da}$.

4.21. Referências Bibliográficas

- (1) W.W.M. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, 179 (1974).
- (2) G. Schmanss and H. Specker, Z. anorg. allg. Chem., 363, 113 (1968).
- (3) W.J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- (4) L. Bass, Trans. Faraday Soc., 64, 2153 (1968).
- (5) A.J. Aarts, H.O. Desseyn and M.A. Herman, Bull. Soc. Chim. Belg., 86, 345 (1977).
- (6) N.G. Keats and L.A. Summers, J. Heterocyclic Chem., 13, 369 (1976).
- (7) A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil)acetamida e Estudo Termodinâmico dos Respetivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
- (8) R.A. Jorge, "Termoquímica de Adutos entre Trifenilfosfinóxidos e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
- (9) J.C. Queiróz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trietilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1979).
- (10) J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II) - Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).
- (11) F.P. Assunção, "Síntese, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre Metil,N,N-dimetil e Tetrametiluréia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II). Tese de Doutorado - IQ-UNICAMP (1980).

- (12) O.A. de Oliveira, "Preparação, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre N,N-Dimetilformamida com Haletos de Zinco(II), Cádmio(II) e Mercúrio(II) e Correlações termoquímicas entre estes adutos e similares com N,N-dimetilacetamida e Tetrametiluréia" - Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1981).
- (13) J.C. Queiróz, "Adutos entre Haletos da Família do Zinco com Hexametilfosforamida e Trifenilfosfinóxido: Um Estudo Termoquímico" - Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1983).
- (14) N.N. Greenwood and K. Wade, J. Chem. Soc. 1130 (1960).
- (15) S.P. Sinha, Spectrochimica Acta, 20, 879 (1964).
- (16) A.A. Schilt and R.C. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 211 (1959).
- (17) S.C. Jain and R. Rivest, Inorg. Chim. Acta, 4, 291 (1970).
- (18) A.R. Katritzky, J.A.T. Beard and N.A. Coats, J. Chem. Soc., London, 3680 (1959).
- (19) I.S. Ahuja and P. Rastogi, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2665 (1970).
- (20) S. Kida, J.V. Quagliano, J.A. Walmsley and S.Y. Tyree, Spectrochimica Acta, 19, 189 (1963).
- (21) H. Shindo, Pharm. Bull., Tokyo, 4, 460 (1956); citada na referência 20.
- (22) T. Shimanouchi, Y. Kakiuti and K. Gamo, J. Chem. Phys., 25, 1245 (1956); citada na referência 20.
- (23) A. Vinciguerra, P.G. Simpson, Y. Kakiuti and J.V. Quagliano, Inorg. Chem., 2, 286 (1963).
- (24) P.G. Simpson, A. Vinciguerra and J.V. Quagliano, Inorg. Chem., 2, 282 (1963).
- (25) I.S. Ahuja and Raghuvir Singh, Spectrochim. Acta, 30A, 2055 (1974).

- (26) G.E. Coates and D. Ridley, J. Chem. Soc., 166 (1964).
- (27) H.C. Dickinson, Bull. Nat. Bur. Std. (U.S.A), 11 189 (1914) - citado por S.R. Gunn, J. Chem. Thermodyn., 3, 19 (1971).
- (28) Manual do Sistema Calorimétrico LKB 8700, LKB - Produkter AB, Bromma, Suécia.
- (29) W.J. Moore, "Físico-Química", Tradução da 4ª Edição Americana, Editora Edgard Blucher Ltda. e Editora da Universidade de São Paulo, (1976).
- (30) J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press London, (1970).
- (31) M. Colonna, P. Jiménez, M.V. Roux and C. Turrión, J. Chem. Thermodynamics, 10, 661 (1978).
- (32) D.S. Barnes and G. Pilcher, J. Chem. Thermodynamics, 7, 377 (1975).
- (33) CODATA, J. Chem. Thermodynamics, 10, 903 (1978).
- (34) Manual do "Differential Scanning Calorimeter", Perkin Elmer Corporations, U.S.A.
- (35) Zordan, D.G. Hurkot, M. Peterson and L.G. Hepler, Thermo-chimica Acta, 5, 21 (1972).
- (36) R.C. Reid and T.K. Sherwood, "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill Book Company, 2ª Ed., New York (1966).
- (37) G.J. Janz, "Thermodynamic Properties of Organic Compounds", revised edn., Academic, New York (1968).
- (38) M.J. O'Neill, Anal. Chem. 38(10), 1331 (1966).
- (39) G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey and D.C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Std. 57, 67 (1956).
- (40) S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Haugen, H. E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh., Chem. Rev., 69, 279 (1969).

- (41) S.W. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley & Sons, 2ª Ed., (1976).
- (42) R.F. Hudson, "Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry", Academic, New York, 67-70 (1965).
- (43) C. Airoidi, A.P. Chagas and O.A. de Oliveira, J. Chem. Thermodynamics, 15, 153 (1983).
- (44) D.D. Wagman, W.A. Evans, V.B. Parker, Z. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm, Technical Note 270-3, National Bureau of Standards, Washington, DC, 1968 and 1969.
- (45) S.J. Ashcroft and G. Beech, "Inorganic Thermodynamics - An Introduction to the Thermodynamics of Inorganic and Organo metallic Compounds", Van Nostrand Reinhold Company Ltd., New York (1973).
- (46) G.E. Coates, M.L.H.G.P. Powell and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co. Ltd., London (1971).
- (47) S.J. Ashcroft and C.T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes, Academic Press, New York, (1970).
- (48) F.J. Keneshea and D. Cubicciotti, J. Chem. Phys., 40, 1778 (1964).
- (49) L.G. Hepler and G. Olofsson, Chem. Rev., 75(5), 588 (1975).
- (50) S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc. A, 1020 (1970).
- (51) P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 75 (1984).
- (52) R.A. Jorge, C. Airoidi and A.P. Chagas, J.C.S. Dalton, 1102 (1978).
- (53) C. Airoidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, Thermochem. Acta, 33, 371 (1979).
- (54) J.A. Simoni, C. Airoidi and A.P. Chagas, J. Chem. Soc. Dalton, 156 (1980).

- (55) J.C. Queiróz, C. Airolidi and A.P. Chagas, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1207 (1981).
- (56) C. Airolidi, Inorg. Chem., 20, 998 (1981).
- (57) C. Airolidi, A.P. Chagas and M.N. Filho, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 89 (1981).
- (58) C. Airolidi, A.P. Chagas and F.P. Assunção, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1823 (1980).
- (59) P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, Coord. Chem. Rev., 48, 101-155 (1983).
- (60) B.F. Ormont, Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl), 51, 1101 (1977).
- (61) J.W. Wilson and I.J. Worrall, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1357 (1969).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados os seguintes compostos: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{L}$ (L = py e pyO), $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$, $\text{MCl}_2 \cdot \text{L}$ (L = py, bipy, pyO, bipyO₂ e phen; M = Cd e Hg) e $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{L}$ (L = bipy e phen). Estes adutos foram caracterizados por análise elementar, pontos de fusão, termogravimetria e espectros na região do infravermelho.

Através dos dados das análises elementares, foi possível estabelecer as estequiometria de cada aduto e estes dados confirmados pelos resultados das análises termogravimétricas, exceção feita aos compostos de mercúrio, onde não se observou etapas correspondentes à perda dos ligantes.

No espectro infravermelho, nenhuma banda característica de água foi observada, o que indica que todos os compostos são anidros. Por estes espectros fez-se atribuições das bandas comparando-se com dados da literatura e concluiu-se que em todos os compostos a coordenação ocorreu através dos átomos de nitrogênio (py, bipy e phen) e oxigênio (pyO e bipyO₂).

Resultado da medida de condutância para o composto $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{bipyO}_2$ demonstrou ser este não condutor no solvente utilizado; portanto, este aduto apresenta um comportamento de caráter não iônico e que os íons cloretos estão coordenados aos íons zinco.

Os dados de termogravimetria ao lado dos intervalos de "fusão" obtidos, mostraram que os adutos preparados decompõem-se quando aquecidos, exceto os compostos de $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{pyO}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{py}$, que talvez existam no estado líquido. Estes dados indicam que nenhum dos adutos estudados existe no estado gasoso.

Os espectros de massa obtidos nas temperaturas acima e abaixo do ponto de fusão ou decomposição, não apresentaram os picos referentes aos íons moleculares dos adutos. Estes resultados repetidos juntamente com os resultados de análise térmica, vem confirmar a não existência destes compostos no estado gasoso e consequentemente isto implica em se dizer, que eles também são não sublimáveis.

Como o objetivo desta tese foi caracterizar energeticamente os adutos e nenhum dado termoquímico referente aos ligantes constava da literatura, exceto para a piridina, foi necessário obter-se experimentalmente os parâmetros para os ligantes a seguir: entalpias padrão de formação, de fusão, de vaporização, de sublimação e capacidades caloríficas em fase sólida, líquida e gasosa para a bipy, pyO, bipyO₂ e phen. Com estes dados e os valores de $\Delta H_R^\ominus$ obtidos através de calorimetria em solução, pôde-se calcular para os adutos, os parâmetros $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_D^\ominus$, $\Delta H_M^\ominus$, $\Delta H_G^\ominus$ e $\bar{D}(M-L)$. Com estes parâmetros discutiu-se sobre a força de interação metal-ligante, a acidez ou basicidade das espécies envolvidas na coordenação e sobre a estabilidade termodinâmica dos compostos formados.

Com os valores de $\Delta H_R^\ominus$, estabeleceu-se a ordem de acidez para os cloretos: Zn > Cd > Hg, isto para adutos de mesma estequiometria. Nos adutos de um mesmo cloreto metálico, de mesma estequiometria e diferentes ligantes, a ordem de basicidade encontrada foi phen > py > bipy > pyO > bipyO₂.

Para os compostos de cádmio e mercúrio de mesma relação doador-receptor, observou-se que a ordem de estabilidade termodinâmica, obtida através dos valores de $\Delta H_F^\ominus$ foi: $MCl_2 \cdot bipyO_2 > MCl_2 \cdot pyO > MCl_2 \cdot py > MCl_2 \cdot bipy > MCl_2 \cdot phen$.

Observou-se que os valores de $\Delta H_M^\ominus$ e $\Delta H_D^\ominus$, mostraram a seguinte sequência de estabilidade termodinâmica para os ligantes: $bipyO_2 > pyO > phen > bipy > py$.

Examinando os parâmetros $\Delta H_R^\ominus$, $\Delta H_F^\ominus$, $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$, podemos dizer que os três primeiros envolvem a interação das espécies no estado sólido; já $\Delta H_M^\ominus$ leva em consideração a interação das espécies no estado gasoso. Por isso, embora $\Delta H_R^\ominus$ tenha sido usada na comparação de acidez dos cloretos metálicos e basicidade dos ligantes em adutos de mesma estequiometria, ela não é a melhor das quantidades entálpicas por envolver efeitos de estado sólido além da interação metal-ligante. Desta forma, $\Delta H_M^\ominus$ é a melhor maneira de descrever a interação metal-ligante, uma vez que tanto o doador quanto o receptor, encontram-se no estado gasoso. Segundo Ormont(1), este parâmetro seria o mais adequado, de acordo com a estabilidade de fases, onde o estado gasoso seria o estado ideal, por não envolver nenhuma interação molecular.

A entalpia padrão de ligação metal-ligante, $\bar{D}(M-L)$, mostrou que a py coordena-se melhor ao metal que a bipy e a phen. Da mesma forma a py coordena-se melhor ao metal que a pyO. O mesmo acontece entre a bipy e bipyO₂. Por outro lado, comparando-se os ligantes oxigenados, tem-se que a pyO é a que melhor coordena.

A sequência de acidez: Zn > Cd > Hg é a mesma já obtida neste laboratório com outros ligantes.

Referência Bibliográfica

- (1) B.F. Ormont, Russ. J. Phys. Chem. 51(8), 1101 (1977).

6. APÊNDICE A

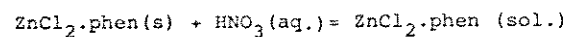
Tabela 1 - Variação da entalpia do processo $\text{phen(s)} + \text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{phen(sol.)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
21,79	12,09	- 2,49
19,01	10,54	- 2,11
20,17	11,19	- 2,17
8,38	4,65	- 1,00
13,01	7,21	- 1,56
9,92	5,50	- 1,14
$\Delta H_1^\ominus = - (20,31 \pm 0,32) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 2 - Variação da entalpia do processo
 $\text{ZnCl}_2 + \text{phen(sol.)} = \text{ZnCl}_2.\text{phen(sol.)}$

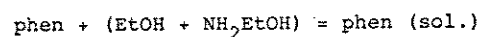
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
19,90	14,60	- 8,45
23,16	16,99	- 8,98
26,96	19,78	-11,28
23,20	17,02	- 8,99
$\Delta H_2^\ominus = - (55,89 \pm 1,50) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 3 - Variação da entalpia do processo



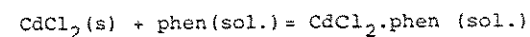
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
12,23	3,86	0,28
11,04	3,48	0,27
12,12	3,82	0,29
14,99	4,73	0,34
10,86	3,43	0,24
12,41	3,92	0,29
$\Delta H_3^\ominus = (7,29 \pm 0,10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 4 - Variação da entalpia do processo



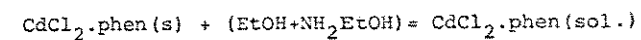
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
17,30	9,60	0,90
23,30	12,93	1,19
18,62	10,33	1,09
23,33	12,95	1,18
$\Delta H_1^\ominus = (9,61 \pm 0,41) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 5 - Variação da entalpia do processo



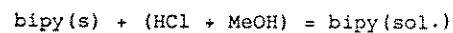
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
24,42	13,32	- 13,75
34,49	18,82	- 18,62
34,58	18,86	- 20,01
40,63	22,17	- 23,57
41,73	22,77	- 24,05
$\Delta H_2^\ominus = - (104,42 \pm 1,38) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 6 - Variação de entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
10,97	3,02	- 1,04
12,08	3,32	- 1,03
23,17	6,37	- 2,09
10,89	3,00	- 1,08
$\Delta H_3^\ominus = - (33,09 \pm 0,80) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

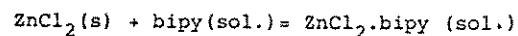
Tabela 7 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
11,62	7,44	- 0,78
23,12	14,80	- 1,46
25,30	16,20	- 1,60
23,40	14,98	- 1,50

$$\Delta H_1^\ominus = - (9,93 \pm 0,13) \text{ kJ. mol}^{-1}$$

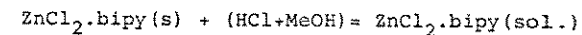
Tabela 8 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
10,14	7,44	- 2,60
22,35	16,40	- 5,57
26,71	19,60	- 6,64
22,08	16,20	- 5,54

$$\Delta H_2^\ominus = - (34,05 \pm 0,15) \text{ kJ. mol}^{-1}$$

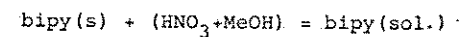
Tabela 9 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
33,63	11,50	4,56
24,98	8,54	3,25
8,16	2,79	1,19
25,85	8,84	3,41
13,69	4,68	1,76

$$\Delta H_3^\ominus = (38,94 \pm 0,47) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

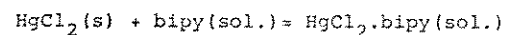
Tabela 10 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
22,87	14,70	- 3,83
25,47	16,30	- 5,05
16,19	10,40	- 3,26
25,30	16,20	- 4,71
38,43	24,60	- 7,12

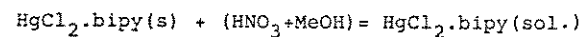
$$\Delta H_1^\ominus = - (29,09 \pm 0,78) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 11 - Variação da entalpia do processo



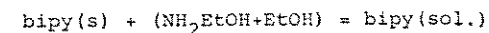
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
39,58	14,56	1,75
44,12	16,23	1,80
28,07	10,32	1,15
$\Delta H_2^\ominus = (11,44 \pm 0,29) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 12 - Variação da entalpia do processo



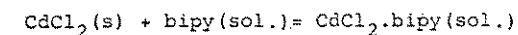
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
23,31	5,45	1,12
26,17	6,12	1,25
18,56	4,34	0,88
21,90	5,12	0,97
$\Delta H_3^\ominus = (20,09 \pm 0,35) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 13 - Variação da entalpia do processo



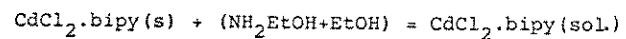
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
18,99	12,16	2,44
21,23	13,59	2,91
47,38	30,33	6,54
20,12	12,88	2,78
17,17	10,99	2,39
$\Delta H_1^\ominus = (21,41 \pm 0,22) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 14 - Variação da entalpia do processo



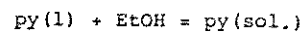
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
22,36	12,20	- 12,81
24,87	13,57	- 13,67
55,50	30,28	- 30,42
23,61	12,88	- 13,89
$\Delta H_2^\ominus = - (101,83 \pm 1,49) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 15 - Variação da entalpia do processo



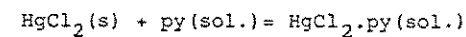
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
10,75	3,17	- 0,88
15,60	4,59	- 1,21
12,91	3,80	- 1,00
10,84	3,19	- 0,82
$\Delta H_3^\ominus = -(26,51 \pm 0,39) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 16 - Variação da entalpia do processo



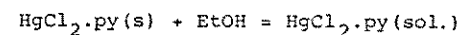
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
26,00	32,87	- 0,55
14,78	18,7	- 0,34
26,02	32,9	- 0,57
23,86	30,2	- 0,51
$\Delta H_1^\ominus = -(1,73 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 17 - Variação da entalpia do processo



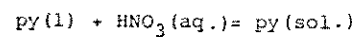
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
48,34	17,80	- 0,23
47,46	17,48	- 0,23
47,69	17,56	- 0,24
43,81	16,13	- 0,20
33,58	12,36	- 0,14
$\Delta H_2^\ominus = -(1,27 \pm 0,01) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 18 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
16,58	4,72	1,87
24,68	7,03	2,81
13,34	3,80	1,59
16,44	4,68	1,85
9,64	2,74	1,18
16,20	4,62	1,90
$\Delta H_3^\ominus = (40,39 \pm 0,44) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

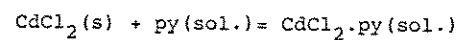
Tabela 19 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
7,81	9,87	- 3,26
18,81	23,78	- 7,68
19,38	24,50	- 8,42
20,61	26,06	- 8,50
8,43	10,66	- 3,50

$$\Delta H_1^\ominus = -(33,07 \pm 0,43) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

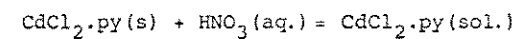
Tabela 20 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
9,90	5,40	- 0,21
11,69	6,38	- 0,28
14,37	7,84	- 0,35

$$\Delta H_2^\ominus = -(4,29 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$$

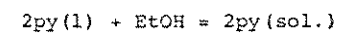
Tabela 21 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
16,29	6,20	0,57
16,86	6,42	0,60
17,28	6,58	0,61
13,74	5,23	0,53

$$\Delta H_3^\ominus = (9,40 \pm 0,19) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

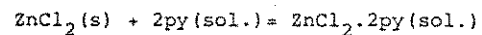
Tabela 22 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
26,00	32,87	- 0,55
14,78	18,7	- 0,34
26,02	32,9	- 0,57
23,86	30,2	- 0,51

$$\Delta H_1^\ominus = -(1,73 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

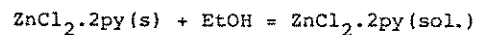
Tabela 23 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
13,96	10,20	- 4,30
13,36	9,80	- 4,21
23,25	17,10	- 7,74
26,89	19,70	- 9,03
29,89	21,90	-10,20

$$\Delta H_2^\ominus = - (45,49 \pm 0,66) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

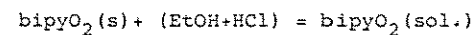
Tabela 24 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
14,06	4,77	3,21
21,56	7,32	5,04
20,94	7,11	4,94
26,65	9,04	5,94
32,83	11,20	7,43

$$\Delta H_3^\ominus = (67,13 \pm 0,71) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

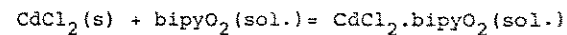
Tabela 25 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
8,10	4,30	0,66
49,61	26,40	5,29
42,39	22,50	4,74
44,30	23,50	4,99
39,38	20,90	4,37

$$\Delta H_1^\ominus = (20,71 \pm 0,35) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

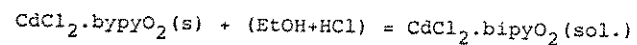
Tabela 26 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
37,39	20,4	2,78
48,38	26,4	3,34
41,20	22,5	2,78
38,30	20,9	2,76

$$\Delta H_2^\ominus = (12,89 \pm 0,27) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

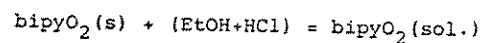
Tabela 27 - Variação da entalpia do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
6,25	1,68	0,93
6,44	1,73	1,02
7,94	2,13	1,26
8,72	2,34	1,33

$$\Delta H_3^\ominus = (57,59 \pm 0,89) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

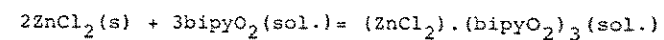
Tabela 28 - Variação da entalpia do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
8,10	4,30	0,66
49,61	26,40	5,29
42,39	22,50	4,74
44,30	23,50	4,99
39,38	20,90	4,37

$$\Delta H_1^\ominus = (20,71 \pm 0,35) \text{ kJ. mol}^{-1}$$

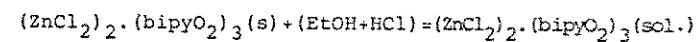
Tabela 29 - Variação da entalpia do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
15,68	11,50	- 3,50
22,15	16,25	- 4,57
27,90	20,47	- 5,85
29,56	21,69	- 6,23

$$\Delta H_2^\ominus = - (28,73 \pm 0,36) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

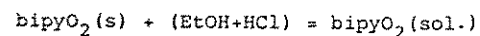
Tabela 30 - Variação da entalpia do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
9,37	1,11	1,18
10,50	1,25	1,38
12,30	1,46	1,57
8,53	1,01	1,09

$$\Delta H_3^\ominus = (108,10 \pm 0,85) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

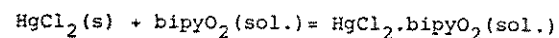
Tabela 31 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
8,10	4,30	0,66
49,61	26,40	5,29
42,39	22,50	4,74
44,30	23,50	4,99
39,38	20,90	4,37

$$\Delta H_1^\ominus = (20,71 \pm 0,35) \text{ kJ. mol}^{-1}$$

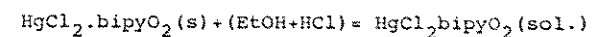
Tabela 32 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
11,35	4,18	0,12
24,91	9,17	0,23
33,90	12,48	0,28
38,25	14,08	0,31

$$\Delta H_2^\ominus = (2,29 \pm 0,01) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

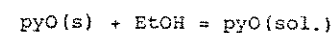
Tabela 33 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
13,02	2,83	0,77
13,79	2,99	0,84
13,91	3,02	0,83
12,29	2,67	0,73

$$\Delta H_3^\ominus = (27,47 \pm 0,21) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

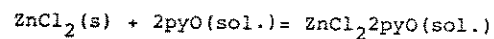
Tabela 34 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
26,59	28,0	3,82
25,93	27,3	3,67
9,64	10,1	1,53
12,51	13,2	1,72
11,59	12,2	1,61

$$\Delta H_1^\ominus = (13,56 \pm 0,21) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

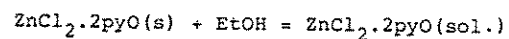
Tabela 35 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
22,08	16,20	- 6,49
14,61	10,72	- 4,43
11,08	8,13	- 2,99
14,61	10,72	- 4,59
19,69	14,45	- 5,72

$$\Delta H_2^\ominus = - (40,23 \pm 0,79) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

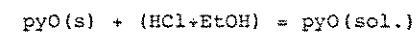
Tabela 36 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
20,26	6,20	3,45
23,77	7,28	4,33
24,14	7,39	4,19
18,52	5,67	3,53
18,78	5,75	3,47
14,35	4,39	2,44

$$\Delta H_3^\ominus = (58,37 \pm 1,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

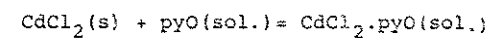
Tabela 37 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
11,36	11,94	0,766
9,13	9,60	0,549
14,63	15,38	1,01
8,27	8,69	0,550

$$\Delta H_1^\ominus = (6,35 \pm 0,17) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

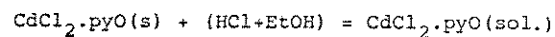
Tabela 38 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
18,12	9,88	1,07
21,31	11,72	1,27
15,74	8,58	0,930
17,14	9,35	1,03
15,17	8,27	0,910
15,22	8,30	0,898

$$\Delta H_2^\ominus = (10,91 \pm 0,04) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

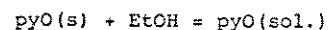
Tabela 39 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
16,18	5,81	2,55
20,63	7,41	3,02
21,54	7,73	3,24
14,93	5,36	2,50

$$\Delta H_3^\ominus = (41,94 \pm 0,83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

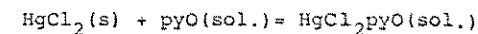
Tabela 40 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
26,59	28,0	3,82
25,93	27,3	3,67
9,64	10,1	1,53
12,51	13,2	1,72
11,59	12,2	1,61

$$\Delta H_1^\ominus = (13,56 \pm 0,21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

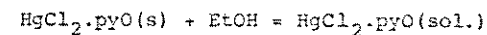
Tabela 41 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
29,54	10,88	1,54
43,03	15,85	2,29
34,07	12,55	1,86
30,01	11,05	1,51

$$\Delta H_2^\ominus = (0,33 \pm 0,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 42 - Variação da entalpia do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
11,66	3,18	1,18
16,72	4,56	1,75
22,14	6,04	2,43
18,00	4,91	1,91
20,42	5,57	2,20

$$\Delta H_3^\ominus = (39,21 \pm 0,46) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. APÊNDICE B

Resultados das medidas de capacidades caloríficas através de DSC.

Notações das tabelas que se seguem:

R = potência

S = velocidade do papel de registro (mm/min)

A = área (cm²)

m = massa (mg)

D = deslocamento da amostra (cm)

D' = deslocamento da safira (cm)

Tabela 1 - Dados referentes à determinação de $C_p^\ominus$ da bipy em fase sólida

R	S	m	D'	D	$C_p^\ominus$ kJ mol ⁻¹ grau ⁻¹
5	10	10,71	4,63	2,60	0,209
5	10	11,48	4,63	2,75	0,206
5	10	11,50	4,63	2,80	0,210
$\overline{C_p}^\ominus$ (bipy, S, 325K) = 0,208 kJmol ⁻¹ grau ⁻¹					

Tabela 2 - Dados referentes à determinação de $C_p^\ominus$ da bipy em fase líquida

R	S	m	D'	D	$C_p^\ominus$ kJmol ⁻¹ .grau ⁻¹
5	10	10,71	4,90	2,85	0,229
5	10	11,48	4,90	3,15	0,236
5	10	11,45	4,90	3,13	0,235
$\overline{C_p}^\ominus$ (bipy, l, 355K) = 0,233 kJmol ⁻¹ .grau ⁻¹					

Tabela 3 - Dados referentes à determinação de $C_p^\ominus$ da phen em fase sólida

R	S	m	D'	D	$C_p^\ominus$ kJmol ⁻¹ .grau ⁻¹
10	40	6,33	6,15	1,80	0,229
10	40	4,06	6,00	1,15	0,234
10	40	3,70	6,00	1,00	0,223
$\overline{C_p}^\ominus$ (phen, S, 365K) = 0,229 kJmol ⁻¹ grau ⁻¹					

Tabela 4 - Dados referentes à determinação de $C_p^\ominus$ da phen em fase líquida

R	S	m	D'	D	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}}$
10	40	6,33	6,80	2,10	0,259
10	40	4,06	7,10	1,45	0,267
10	40	5,71	7,60	2,15	0,263

$$\overline{C_p}^\ominus(\text{phen}, 1, 415\text{K}) = 0,263 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

Tabela 5 - Dados referentes à determinação de $C_p^\ominus$ da pyO em fase líquida

R	S	m	D'	D	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}}$
10	40	6,69	10,15	4,75	0,184
10	40	8,12	10,15	5,40	0,173
10	40	7,70	10,00	5,25	0,180
10	40	8,51	10,15	5,75	0,175

$$\overline{C_p}^\ominus(\text{pyO}, 1, 370\text{K}) = 0,178 \text{ kJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}$$

8. APÊNDICE C

Resultados dos cálculos de capacidades caloríficas em fase gasosa.

Notações das tabelas que se seguem:

C_v e C_δ = contribuições vibracionais generalizadas das funções de Einstein para estiramento e deformações

n = número de átomos da molécula

a = número de ligações C-C que permitem rotação livre

q = número de um dado tipo de ligação

$$\psi = (3n-6-a-\sum q)/\sum q$$

Tabela 1 - Dados para o cálculo de $\overline{C_p}^\circ$ da pyO em fase gasosa

Ligação	q	ψ	Contribuições C_v		
			ai	bix10 ³	cix10 ⁶
C-C	2	-	- 2,180	12,000	- 6,882
C-N	1	-	- 1,090	6,000	- 3,441
C=C	2	-	- 0,864	2,466	1,870
C=N	1	-	- 0,432	1,233	0,935
C-H _{arom}	5	-	0,855	- 4,670	6,420
N-O	1	-	- 1,173	6,132	- 3,555
$\Sigma q_i C_{vi}$	12		- 4,884	23,161	- 4,553
Contribuições C_δ					
C-C	2	1,5	1,46	6,828	- 5,154
C-N	1	1,5	0,73	3,414	- 2,577
C=C	2	1,5	- 2,28	14,508	- 9,872
C=N	1	1,5	- 1,14	7,254	- 4,936
C-H _{arom}	5	1,5	- 4,69	19,500	- 6,710
N-O	1	1,5	1,461	1,633	- 1,414
$\Sigma q_i C_{\delta i}$	12		- 4,459	53,137	- 30,663
$\psi \Sigma q_i C_\delta$			- 6,689	79,706	- 45,995

Tabela 2 - Dados para o cálculo de $\overline{C_p}^\circ$ da bipyo₂ em fase gasosa

Ligação	q	ψ	Contribuições C_v		
			ai	bix10 ³	cix10 ⁶
C-C	5	-	- 5,450	30,000	-17,205
C-N	2	-	- 2,180	12,000	- 6,882
C=C	4	-	- 1,728	4,932	3,740
C=N	2	-	- 0,864	2,466	1,870
C-H _{arom}	8	-	- 1,368	7,472	10,272
N-O	2	-	- 2,346	12,264	- 7,110
$\Sigma q_i C_{vi}$	23		- 11,200	54,190	-15,315
Contribuições C_δ					
C-C	5	1,61	3,650	17,070	-12,885
C-N	2	1,61	1,460	6,828	- 5,154
C=C	4	1,61	- 4,560	29,016	-19,744
C=N	2	1,61	- 2,280	14,508	- 9,872
C-H _{arom}	8	1,61	- 7,504	31,200	-10,736
N-O	2	1,61	2,922	3,266	- 2,828
$\Sigma q_i C_{\delta i}$	23		- 6,312	101,888	-61,219
$\psi \Sigma q_i C_{\delta i}$			-10,162	164,040	-98,563

9. APÊNDICE D

Resultados das medidas de entalpia de fusão da pyO através do DSC.

Tabela 1 - Dados referentes à fusão da pyO

R	S	A	m	$\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus}$
10	40	28,50	8,51	8,826
10	40	23,20	6,22	9,830
10	40	52,35	12,71	10,855
10	40	51,45	12,86	10,544
10	40	29,50	6,69	9,849
10	40	27,30	7,70	9,344
10	40	20,30	5,24	10,282

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus}(\text{pyO}, 320\text{K}) = (10,772 \pm 0,185) \text{kJmol}^{-1}$$