

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA DE
ADUTOS ENTRE N,N-DIMETILFORMAMIDA COM HALETOS
DE ZINCO (II), CÁDMIO (II) E MERCÚRIO (II).

Correlações termoquímicas entre estes adutos e si-
milares com N,N-dimetilacetamida e Tetrametiluréia.

ÓTOM ANSELMO DE OLIVEIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA DE
ADUTOS ENTRE N,N-DIMETILFORMAMIDA COM HALETOS
DE ZINCO (II), CÁDMIO (II) E MERCÚRIO (II).
Correlações termoquímicas entre estes adutos e si-
milares com N,N-dimetilacetamida e Tetrametilurêia.

ÔTOM ANSELMO DE OLIVEIRA

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLÁUDIO AIROLDI

CAMPINAS (SP) - 1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho a

*Seu Oliveira e Dona Joaninha
com reconhecimento e gratidão,*

*Oriana (em memória) e Orion
pelo que representam para mim,*

*Leoneide e Regina
pelo apoio e incentivo constantes.*

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- ao Prof. Dr. Cláudio Airoidi pela orientação deste trabalho;
- ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas por ter substituído ao Prof. Cláudio na fase final deste trabalho;
- à Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela oportunidade oferecida;
- ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pelas facilidades concedidas;
- à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida;
- à Financiadora Nacional de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro;
- ao Prof. Dr. Celso Ulisses Davanzo e ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela obtenção dos espectros Raman;
- ao Prof. Dr. Darcy Pedro Svizero do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pelos espectros de difração de raios-X;
- aos amigos Francisco Pereira Assunção, Maria Lúcia Caetano, José Claudio Queiroz, José de Alencar Simoni e Joaquim Matias Bittencourt Lima pelas discussões e amizade;
- aos Profs. Drs. Yoshitaka Gushikem, Eduardo Joaquim de Souza Vichi e Pedro Oliver Dunstan Lozano pelas sugestões;
- à Sra. Neuza Maria Couto Moraes, Srta. Cássia Regina Rigoleto e aos Srs. Fernando Pereira Nascimento, José Aparecido de Carvalho e Rinaldo Moraes pela ajuda na purificação de solventes ou na realização de algumas medidas;
- aos Srs. Carlos Feliciano Rodrigues, Luiz Euclides Fontana, André Conrado Breda e Jeferson Omar Breda pela ajuda na parte de vidraria;
- ao Sr. William Kalaf pelo excelente trabalho datilográfico;
- especialmente a todos aqueles que me prestaram sua solidariedade nos momentos difíceis que me ocorreram numa determinada fase deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. Introdução	1
1.1. Os elementos do grupo II-B	1
1.2. Amidas	3
1.3. Algumas observações sobre a N,N-dimetilfor- mamida	6
1.4. Efeitos de coordenação nas amidas	7
1.5. Adutos de sais de zinco, cádmio e mercúrio com algumas amidas	9
2. Objetivos	14
3. Parte Experimental	16
3.1. Preparação e purificação dos reagentes	16
3.2. Purificação dos solventes	18
3.3. Preparação dos adutos	19
3.4. Análises elementares	24
3.5. Análises termogravimétricas	26
3.6. Determinação dos intervalos de "fusão"	27
3.7. Espectrometria de massa	28
3.8. Medidas de condutância	28
3.9. Diagramas de difração de raios-X	28
3.10. Espectros de ressonância magnética nuclear protônica	29
3.11. Espectros de infravermelho	29
3.12. Espectros Raman	30
3.13. Determinações dos parâmetros termoquímicos .	30
3.14. Determinações dos parâmetros cinéticos	42
4. Resultados e Discussões	53
4.1. Análises elementares e características gerais dos adutos	53
4.2. Análises termogravimétricas	53
4.3. Intervalos de "fusão"	61
4.4. Espectros de massa	62
4.5. Determinações das condutâncias molares	64
4.6. Diagramas de difração de raios-X	67
4.7. Ressonância magnética nuclear protônica	72

	<u>Página</u>
4.8. Espectroscopia vibracional	82
4.8.1. Espectros infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}	82
4.8.2. Espectros infravermelho e Raman em re gião de baixa frequência	92
4.9. Parâmetros termoquímicos	105
4.9.1. Entalpia padrão de dissolução	105
4.9.2. Entalpia padrão de reação ácido-base.	108
4.9.3. Entalpia padrão de formação dos adu- tos	115
4.9.4. Entalpia padrão de decomposição dos a- dutos	117
4.9.5. Entalpia reticular dos adutos	119
4.9.6. Entalpia padrão de reação em fase con densada	123
4.9.7. Entalpia padrão de ligação metal-oxi- gênio	125
4.10. Parâmetros cinéticos	127
5. Conclusões	131
6. Apêndice A - Resultados das medidas calorimétricas em solução	136
7. Apêndice B - Parâmetros cinéticos obtidos através de calorimetria exploratória diferen- cial	150
8. Bibliografia	156

TABELAS

Tabela 3.1. Resultados das análises dos sais	18
Tabela 3.2. Variações de entalpia de dissolução de: a) $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ em etanol; b) ZnCl_2 em so- lução etanólica de DMF	40
Tabela 3.3. Dados relativos ao entalpograma da decom posição do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	50
Tabela 4.1. Resultados das análises elementares dos adutos	54

Tabela 4.2.	Resultados de termogravimetria e intervalos de "fusão"	58
Tabela 4.3.	Faixas de condutâncias molares para cada tipo de eletrólito em nitrometano, etanol e acetona	66
Tabela 4.4.	Condutância dos adutos nos solventes utilizados	66
Tabela 4.5.	Dados relativos aos difratogramas de raios-X dos adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ e $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e I)	69
Tabela 4.6.	Dados relativos aos difratogramas de raios-X dos adutos $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br e I)	70
Tabela 4.7.	Dados relativos aos difratogramas de raios-X dos adutos $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br)	71
Tabela 4.8.	Deslocamentos químicos para a DMF e os adutos em solução de cloreto de metileno.	81
Tabela 4.9.	Frequências de vibração observadas e atribuições feitas no espectro da DMF ...	88
Tabela 4.10.	Frequências de vibração observadas nos espectros infravermelho dos adutos de zinco	89
Tabela 4.11.	Frequências de vibração observadas nos espectros dos adutos de cádmio	90
Tabela 4.12.	Frequências de vibração observadas nos espectros dos adutos de mercúrio	91
Tabela 4.13.	Atribuições de bandas feitas para os estiramentos metal-haleto e metal-oxigênio	97
Tabela 4.14.	Entalpias padrão de dissolução obtidos por calorimetria de solução	107
Tabela 4.15.	Entalpia padrão de reação ácido-base dos adutos	110
Tabela 4.16.	Variações de entalpia padrão calculadas para o processo: $\text{MX}_2(\text{sol.}) + n\text{DMF}(\text{sol.}) = \text{M}(\text{DMF})_n\text{X}_2(\text{sol.})$	113

Tabela 4.17. a) Entalpia padrão de formação das amidas e dos haletos metálicos; b) Entalpias padrão de vaporização das amidas e de sublimação dos haletos metálicos	116
Tabela 4.18. Entalpias padrão de formação dos adutos.	117
Tabela 4.19. Entalpia padrão de decomposição dos adutos	118
Tabela 4.20. Entalpia reticular dos adutos	120
Tabela 4.21. Entalpia padrão de reação em fase condensada	125
Tabela 4.22. Entalpia padrão de ligação metal-oxigênio	126
Tabela 4.23. Dados relativos aos entalpogramas de decomposição dos adutos $\text{Cd}(\text{DMF})_n\text{X}_2$ e os respectivos parâmetros cinéticos obtidos ..	129
Tabela 5.1. Parâmetros termoquímicos e deslocamentos da frequência CO	134

FIGURAS

Figura 3.1. Sistema de vácuo/nitrogênio	20
Figura 3.2. Aparelho para destilação de amônia	27
Figura 3.3. Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1	31
Figura 3.4. Circuito do sistema de calibração do aquecedor	33
Figura 3.5. Circuito do sensor de temperatura do calorímetro	34
Figura 3.6. Entalpograma de dissolução do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ em etanol	38
Figura 3.7. Entalpograma de dissolução do ZnCl_2 em solução de DMF (EtOH)	39
Figura 3.8. Gráficos de variações de entalpia contra número de moles. a) $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ dissolvido em etanol; b) ZnCl_2 dissolvido em etanol com DMF	41

Figura 3.9.	Esquema simplificado da câmara de reação do calorímetro exploratório diferencial.	43
Figura 3.10.	Entalpograma de decomposição do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	47
Figura 3.11.	Gráfico para determinação da energia de reação e da ordem de reação, na decomposição do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	49
Figura 4.1.	Curvas termogravimétricas dos adutos de zinco	55
Figura 4.2.	Curvas termogravimétricas dos adutos de cádmio	56
Figura 4.3.	Curvas termogravimétricas dos adutos de mercúrio	57
Figura 4.4.	Espectro de massa do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	63
Figura 4.5.	Espectro de massa do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	63
Figura 4.6.	Espectro de massa do $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	63
Figura 4.7.	Espectro de RMP da DMF	74
Figura 4.8.	Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	75
Figura 4.9.	Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	76
Figura 4.10.	Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$	77
Figura 4.11.	Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2$	78
Figura 4.12.	Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	79
Figura 4.13.	Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2$	80
Figura 4.14.	Espectro de infravermelho da DMF	84
Figura 4.15.	Espectro de infravermelho do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	85
Figura 4.16.	Espectro de infravermelho do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	86
Figura 4.17.	Espectro de infravermelho do $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$.	87
Figura 4.18.	Espectros infravermelho e Raman do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ em região de baixa frequência	94
Figura 4.19.	Espectros infravermelho e Raman do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2$ em região de baixa frequência	95
Figura 4.20.	Espectros infravermelho e Raman do $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ em região de baixa frequência	96
Figura 4.21.	Estruturas propostas para os adutos: a) $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{X}_2$; b) $\text{Zn}(\text{DMF})\text{X}_2$ (X = Cl, Br e I)	100
Figura 4.22.	Estruturas propostas para os adutos: a) $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{X}_2$ (X = Cl e I); $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ (X = Cl, Br e I)	104

RESUMO

Os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_n\text{X}_2$ ($n = 1$ e 2 , $\text{X} = \text{Cl}$, Br e I), $\text{Cd}(\text{DMF})_n\text{X}_2$ ($n = 1$ para $\text{X} = \text{Cl}$, Br e I e $n = 2$ para $\text{X} = \text{Cl}$ e I) e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br) ($\text{DMF} = \text{N,N-dimetilformamida}$) foram preparados e caracterizados através de análises elementar e térmica, medidas de condutância, espectros de massa, de ressonância magnética nuclear e vibracional e por difração de raios-X pelo pó.

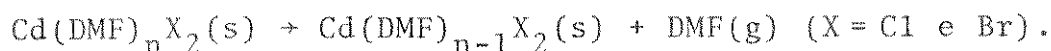
A coordenação da DMF ao metal se faz pelo oxigênio e provavelmente numa geometria tetraédrica para o Zn e Hg e octaédrica para o Cd. Em diversos solventes, os haletos mostraram-se não dissociados do metal.

Por calorimetria em solução e ciclos termoquímicos adequados foram determinadas as variações de entalpia dos processos:



As entalpias padrão de formação ($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$) foram calculadas através dos $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ e de dados da literatura. Foram determinados ainda outros parâmetros termoquímicos e estimadas as entalpias de ligação metal-oxigênio.

O estudo cinético da decomposição térmica foi feito através de dados obtidos por calorimetria exploratória diferencial, para as reações:



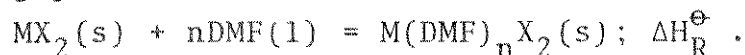
A comparação dos dados obtidos com outros já existentes, mostrou que a acidez relativa dos haletos metálicos perante as bases ($\text{DMF} = \text{N,N-dimetilformamida}$, $\text{DMA} = \text{N,N-dimetilacetamida}$ e $\text{TMU} = \text{tetrametilureia}$), obedece à sequência: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ e que a basicidade relativa dos ligantes é sempre a mesma, isto é: $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$.

SUMMARY

The adducts $\text{Zn}(\text{DMF})_n\text{X}_2$ ($n = 1$ and 2 ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I), $\text{Cd}(\text{DMF})_n\text{X}_2$ ($n = 1$ for $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I and $n = 2$ for $\text{X} = \text{Cl}$ and I) and $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ and Br) (DMF = N,N-dimethylformamide) were prepared and characterized through elemental and thermal analysis; conductance measurements; mass, nuclear magnetic resonance and vibrational spectra and by diffraction of X-rays of the powder.

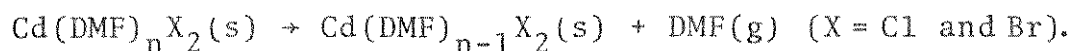
The coordination of the DMF to the metal is by the oxygen and probably in a tetrahedral geometry from the Zn and Hg and octahedral from the Cd. In several solvents, the halides show no dissociation from the metal.

By calorimetry in solution and thermochemically suitable cycles, the enthalpy variations were determined for the following processes:



The standard formations enthalpies ($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$) were calculated by the $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ and data of the literature. Other thermochemical parameters were determined and the metal-oxygen bond enthalpies were estimated.

The kinetic study of the thermal decomposition was made through data obtained by differential scanning calorimetry for the reactions:



The comparison of the data obtained with another existent results, show that the relative acidity of the metallic halides in the presence of the bases (DMF = N,N-dimethylformamide, DMA = N,N-dimethylformamide and TMU = tetramethylurea) obeys the sequence: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$, and that the relative basicity of the ligands is always the same, that is: $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DMF	= N,N-dimetilformamida
DMA	= N,N-dimetilacetamida
TMU	= Tetrametiluréia
$\oplus$	= indica função padrão
$\Delta H^\oplus$	= variação de entalpia padrão
$\Delta H_R^\oplus$	= entalpia padrão de reação ácido-base em fase condensada
$\Delta H_f^\oplus$	= entalpia padrão de formação
$\Delta H_D^\oplus$	= entalpia padrão de decomposição
$\Delta H_M^\oplus$	= entalpia padrão reticular
$\Delta H_g^\oplus$	= entalpia padrão de reação em fase gasosa
$\Delta H_{M-O}^\oplus$	= entalpia padrão de ligação metal-oxigênio
U	= energia interna
q	= calor
w	= trabalho
kJ	= quilojoule
T	= temperatura
K	= Kelvin
$^\circ\text{C}$	= grau centígrado
R	= constante universal dos gases
E	= energia de ativação
A	= fator pré-exponencial
d	= área do entalpograma
Λ_M	= condutância molar
t	= tempo
n	= número de moles ou ordem de reação
s	= sólido
l	= líquido
g	= gás

1. INTRODUÇÃO

O estudo termoquímico de adutos formados entre bases de Lewis orgânicas e haletos de elementos da família do zinco vem sendo feita sistematicamente neste Instituto desde 1974. Este trabalho insere-se nesta sistemática e nele abordaremos como bases orgânicas algumas amidas.

1.1. Os Elementos do Grupo II-B

Os elementos zinco, cádmio e mercúrio constituem o grupo II-B da tabela periódica e suas estruturas eletrônicas são respectivamente $(\text{Ar})3d^{10}4s^2$, $(\text{Kr})4d^{10}5s^2$ e $(\text{Xe})4f^{14}5d^{10}6s^2$. Estas configurações fazem aparecer algumas diferenças entre o mercúrio e os outros elementos do grupo (1,2,3). Como um exemplo, o zinco e o cádmio ao serem oxidados, quase sempre aparecem na forma M (II) enquanto o mercúrio, por apresentar potenciais de ionização mais elevados (devido ao aumento da carga nuclear, com entrada de elétrons no orbital 4f interno sem aumentar muito o raio atômico), frequentemente aparece na forma $\text{Hg}_2(\text{II})(1,2)$.

Neste trabalho nos interessamos apenas pelos haletos dos três elementos no estado de oxidação (II), no qual possuem configuração eletrônica d^{10} e, ao serem coordenados, não apresentam estabilização por campo cristalino. Assim, suas estereoquímicas ficam condicionadas apenas a efeitos de tamanho e de forças de interação com os ligantes (1,2).

Com relação à estereoquímica, o cloreto, o brometo e o iodeto de zinco e ainda o iodeto de mercúrio na forma alo-

trópica vermelha, apresentam cada átomo metálico coordenado a quatro haletos, constituindo tetraedros e cada haleto coordenado a dois átomos metálicos. Com o cádmio, o cloreto, o brometo e o iodeto formam estruturas octaédricas em torno do átomo metálico. Nestas estruturas, cada átomo de cádmio está coordenado por seis haletos e cada haleto se coordena a três átomos de cádmio. O cloreto, o brometo e o iodeto de mercúrio na forma alotrópica amarela apresentam estruturas octaédricas muito distorcidas em torno do átomo metálico. Nestes compostos cada átomo de mercúrio está envolvido por seis haletos, sendo que dois estão coordenados e os outros quatro estão ligados por forças de Van der Waals. Por sua vez, cada haleto está envolvido por três átomos de mercúrio, coordenando-se a um deles e ligando-se aos outros dois por forças de Van der Waals (1,3).

Na formação de compostos de coordenação a partir dos compostos citados, ocorre rompimento de ligações metal-haleto e formação de ligações metal-ligante. Nestas reações, o zinco, o cádmio e o mercúrio funcionam como ácidos de Lewis (4). O zinco, por ser o mais duro entre os três, tende a formar compostos estáveis com bases duras, isto é, ligantes que apresentam fluor ou oxigênio como átomos doadores. Por outro lado o mercúrio, sendo um ácido mole, apresenta maior habilidade para ser coordenado por ligantes que tenham cloro, bromo, iodo, enxofre, carbono, nitrogênio ou fósforo como átomos doadores e que portanto funcionem como bases moles. O cádmio apresenta comportamento intermediário entre o zinco e o mercúrio (4).

Os estudos já realizados sobre compostos de coordena-

ção envolvendo elementos do grupo II-B têm mostrado que o zinco e o cádmio na maioria dos compostos assumem geometrias tetraédrica ou octaédrica (1,2,3), sendo que nos de cádmio predomina a octaédrica, muitas vezes formando estruturas poliméricas (6,7,8). Além destas estruturas, existem ainda compostos como o $\text{Zn(terpiridil)Cl}_2$ (9) e o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{CdCl}_5]$ (10) em que o zinco e o cádmio aparecem pentacoordenados com geometria bipiramidal trigonal (3).

Entre os compostos de mercúrio a geometria octaédrica não distorcida é muito rara, e até agora o $[\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_6](\text{ClO}_4)_2$ (11) parece ser o único exemplo conhecido (3). A geometria octaédrica distorcida é bem mais comum existindo, por exemplo, em compostos como o $\text{K}_2\text{HgCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que apresenta uma estrutura polimérica semelhante a do HgCl_2 (3). Coordenação tetraédrica não distorcida pode ser encontrada principalmente em complexos de iodeto como o Ag_2HgI_4 ou em compostos com outros haletos de cátions bem volumosos como $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{HgBr}_4]$ (3). A geometria tetraédrica distorcida ocorre com grande frequência, especialmente em compostos poliméricos (3,12,13).

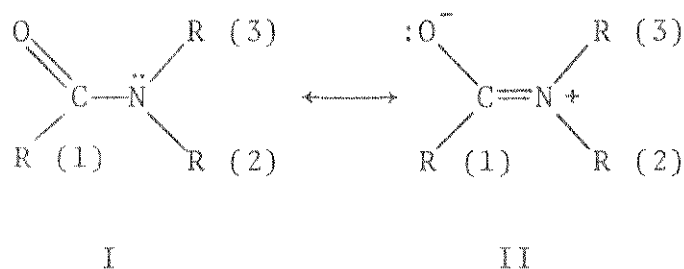
1.2. Amidas

O estudo das propriedades químicas das amidas é particularmente importante pela sua relevância como modelo nas investigações sobre a química dos peptídeos e das proteínas, e também pela sua larga utilização como solvente, tanto na indústria, como em laboratórios de pesquisa (14).

As amidas não substituídas e N-monosubstituídas podem formar cadeias através de interações por pontes de hidrogênio

e por isto suas constantes físicas são anômalas em relação às espécies químicas de estruturas semelhantes que não apresentem tais ligações. Nas amidas totalmente substituídas estas interações não existem, o que faz com que seus pontos de fusão, por exemplo, sejam mais baixos do que nas não substituídas ou monosubstituídas. Assim a tetrametiluréia é líquida à temperatura ambiente enquanto a uréia e a N,N-dimetiluréia são sólidas (15).

Estruturalmente as amidas apresentam uma característica de grande importância, que é a formação de uma dupla ligação parcial envolvendo o grupo amida (C(O)-N) (16) que pode ser descrita pelas estruturas de ressonância I e II:



O caráter de dupla ligação parcial em C(O)-N faz aparecer uma barreira rotacional de cerca de 80 kJ.mol^{-1} sobre a ligação CN, conferindo uma desigualdade magnética aos grupos que estão ligados ao nitrogênio, os quais, nos espectros de ressonância magnética nuclear, produzem dois conjuntos de sinais distintos (17). Isto possibilita a utilização desta técnica na obtenção de informações sobre isomeria, magnitude de barreira rotacional e interações das amidas com outras substâncias (17,18).

Todas as amidas apresentam uma forte banda no espec-

tro de absorção na faixa de 1630 a 1700 cm^{-1} , causada principalmente pelo estiramento CO (19). Para esta banda, a frequência observada é sempre menor do que aquela encontrada em idêntica vibração nos espectros dos ácidos carboxílicos de composição semelhante. Isto pode ser explicado pela participação da estrutura II que existe em ressonância com a estrutura I (19) ou então pela delocalização do par de elétrons livres do nitrogênio para o orbital molecular π da ligação CN. As duas explicações implicam em diminuição da ordem de ligação em CO.

Nas amidas não substituídas e N-monosubstituídas, as frequências correspondentes à banda CO são também diminuídas por interações moleculares através de pontes de hidrogênio. Nas amidas dissustituídas além de não haver possibilidade de formação de pontes de hidrogênio, a introdução de dois grupos no nitrogênio exerce sobre este um efeito retirador de elétrons que enfraquece o caráter de dupla ligação em CN, tendo como consequência uma frequência mais alta em CO (20).

Outra banda característica das amidas aparece entre 1490 e 1570 cm^{-1} , sendo constituída principalmente pelo estiramento CN com a participação dos estiramentos CO e NH ou da de formação CH no caso das amidas N-dissustituídas (21,22,23).

Além das bandas CO e CN, as amidas apresentam outras que lhes são características, e diversos estudos já foram realizados objetivando fazer atribuições para estas bandas. Nas amidas primárias e secundárias este objetivo tem sido alcançado de forma razoavelmente completa (21), mas, para as amidas dissustituídas estas atribuições se tornam mais difíceis, especialmente porque o modo de estiramento CN aparece na mesma

região do modo de deformação CH (22).

1.3. Algumas Observações sobre a N,N-dimetilformamida

A N,N-dimetilformamida (DMF) é a mais simples das amidas N-dissubstituídas e, devido às suas características, é uma das amidas mais utilizadas como solvente em processos industriais e no laboratório (14).

Nos espectros de ressonância magnética protônica (RMP) da DMF, em virtude da dupla ligação parcial existente em C(O)-N, os prótons dos grupos CH₃ ligados ao nitrogênio dão origem a dois picos separados (16). Dados experimentais (17) mostram que o pico correspondente ao grupo metila na posição cis em relação à carbonila aparece em campo mais alto que o pico causado pelo grupo metila trans, e isto indica que o primeiro recebe uma maior proteção magnética do restante da molécula do que o segundo.

A separação entre os picos, nos espectros de ressonância das amidas, depende da temperatura em que foram obtidos. Quando a temperatura é aumentada, os picos vão se aproximando e acabam por coalescerem e este efeito é usado na determinação da energia necessária para superar a barreira rotacional. A primeira comunicação sobre a existência desta barreira (24), bem como a primeira medida visando obter o seu valor, foram sobre a DMF (25). Até hoje já foram feitas pelo menos sete determinações da barreira rotacional desta substância, e a média dos valores obtidos é 88,3 kJ.mol⁻¹, enquanto a média das temperaturas encontradas para a quebra desta barreira é 391 K (118°C) (17).

Sobre o espectro vibracional, a DMF por ser uma amida terciária apresentou dificuldades nas atribuições de suas bandas. A primeira tentativa neste sentido foi feita por Randall e colaboradores (26). Posteriormente Kaufman e Leroy (23), usando análise de coordenadas normais, propuseram indicações mais completas para as bandas observadas nos espectros. Dando sequência a estes estudos Chalapati e Ramaiah (27) fizeram cálculos para as vibrações de esqueleto da DMF. Por último, Durgaprasad e Sathyanarayana (22), além de análise de coordenadas normais, estudaram também os espectros da DMF-¹⁵N e DMF-d₇ para, através de comparações, obter uma melhor comprovação das atribuições feitas. Na tabela 4.9 são listadas as diversas bandas observadas nos espectros da DMF juntamente com as atribuições que lhes foram feitas (22,23), sendo que as bandas que têm como constituinte principal a vibração CO ou CN são apresentadas com as denominações de bandas amida I, II, III e IV.

1.4. Efeitos de Coordenação nas Amidas

As amidas apresentam pelo menos dois átomos passíveis de coordenar, que são o oxigênio e o nitrogênio. Tem sido observado que na maioria dos compostos de coordenação de que participam, as amidas se ligam ao receptor através do oxigênio (28,29,30). Tal comportamento tem sido atribuído à delocalização do par de elétrons livres do nitrogênio para o orbital molecular π da ligação CN (31). Com esta delocalização, a ligação π existente em CO, que já é muito polarizada em função da grande eletronegatividade do oxigênio, torna-se mais pola-

rizada ainda (estrutura II, página 4) favorecendo a coordenação pelo oxigênio (30). Além disto, outro fator favorável à coordenação por este sítio é o menor impedimento estérico do oxigênio em relação ao nitrogênio, notadamente nas amidas mono e dissustituídas (32,33).

O oxigênio da amida ao se coordenar ao receptor, tem então sua densidade eletrônica diminuída e conseqüentemente aumenta o caráter da dupla ligação em CN. Com isto, nos espectros de RMP dos compostos formados, os picos correspondentes aos hidrogênios (ou grupos substituintes) permanecem separados como pode ser visto por exemplo, no espectro do $\text{Bi}(\text{DMF})\text{Cl}_3$ (18,34). Já se a coordenação for feita através do nitrogênio, a dupla ligação CN deverá desaparecer e os sinais devidos aos hidrogênios (ou grupos substituintes) juntar-se-ão formando um único pico (17).

Com relação à espectroscopia vibracional, quando ocorre coordenação através do oxigênio, a ordem de ligação e conseqüentemente a frequência de estiramento devem diminuir em CO e aumentar em CN (35,36). Isto pode ser notado nos espectros vibracionais dos compostos da uréia com $\text{Fe}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{III})$ (36) nos quais estudos de difração de raios-X (37) mostraram que a coordenação se faz pelo oxigênio. Por outro lado, se a coordenação for estabelecida através do nitrogênio, a ordem de ligação e a frequência de estiramento devem aumentar em CO e diminuir em CN. Este efeito foi observado nos espectros dos compostos de uréia com $\text{Pt}(\text{II})$ e $\text{Pd}(\text{II})$, nos quais a coordenação é feita pelo nitrogênio (36).

Vale ressaltar que, para compostos de coordenação de

amidas capazes de formar pontes de hidrogênio, a espectroscopia vibracional não oferece indicações muito corretas sobre o sítio de ligação metal-ligante, em virtude das possíveis implicações das pontes de hidrogênio sobre os espectros destas amidas. Assim, em compostos de N,N'-dimetilurêia com Cd(II), Fe(III) e Pt(II) Rao e colaboradores (38) não conseguiram distinguir os sítios de coordenação. Porém, para as amidas N-dissubstituídas como a N,N-dimetilformamida, os resultados oferecidos por espectroscopia vibracional sobre os sítios de coordenação doador-receptor são bem mais conclusivos.

1.5. Adutos de Sais de Zinco, Cádmio e Mercúrio com algumas Amidas

Quando ocorre interação do tipo doador-receptor entre duas espécies químicas neutras, a substância formada recebe a denominação de aduto ou composto de coordenação (2,5). Lindqvist, numa importante revisão bibliográfica sobre adutos oxigênio-ligados (oxo-compostos) preparados até 1963 (5), cita que os compostos $\text{Zn}[(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$ e $\text{Cd}[(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2\text{Cl}_2]$ foram obtidos pela primeira vez por Neubauer e Kerner em 1857. Apesar disto, o estudo de adutos de elementos do grupo II-B com amidas desenvolveu-se muito lentamente, e mesmo esses dois compostos acima mencionados só voltaram a ser estudados em 1957 (39). Porém, nas duas últimas décadas houve um aumento bastante acentuado nas pesquisas sobre adutos desta natureza. Estas pesquisas têm visado principalmente estabelecer os sítios de coordenação das amidas ao metal bem como as estruturas dos compostos formados.

O primeiro estudo sobre interação de elementos do grupo II-B com N,N-dimetilformamida, foi feito por Kuhn e colaboradores (18). O objetivo deste trabalho era correlacionar a força de diversos ácidos de Lewis, entre eles o cloreto de zinco, com os deslocamentos químicos dos prótons metílicos da DMF nos espectros de RMP. Os compostos de ZnCl_2 foram preparados nas estequiometrias 1:1 e 1:2 em soluções de nitrometano e cloreto de metileno mas, não foram isolados. Os resultados indicaram que nestes compostos a coordenação é feita pelo oxigênio.

Posteriormente Baxter e Swan (40), estudando a interação de cloreto mercúrico com amidas N-dissubstituídas, conseguiram isolar e caracterizar, através de análise elementar, o $\text{Hg}_3(\text{DMF})_2\text{Cl}_6$. Por espectroscopia no infravermelho, eles verificaram que a frequência de estiramento CO neste composto diminui em relação ao ligante livre, indicando coordenação através do oxigênio.

Paul e colaboradores (41) num estudo sobre eletroquímica de ácidos de Lewis em solução de DMF, isolaram e caracterizaram o $\text{Cd}_2(\text{DMF})_3\text{Cl}_4$. Noutro trabalho (42), sobre solubilidade e formação de solvatos de vários ácidos de Lewis em DMF, eles isolaram e caracterizaram diversos adutos, entre os quais citamos os $\text{M}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ e Cd), o $\text{Zn}(\text{DMF})_2(\text{NO}_3)_2$ e os $\text{M}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$, Cd e Hg) por envolverem elementos do grupo II-B. Sobre estes porém, nenhum outro estudo foi realizado.

Golub e Golovorushkin (43) investigaram a estabilidade termodinâmica em solução de dioxano para os adutos: CdL_2Cl_2 ($\text{L} = \text{DMF}$, MeOH , EtOH e H_2O). Para isto foram feitas medidas

calorimétricas, cujos resultados mostraram que a ordem de estabilidade dos adutos no dioxano varia na sequência: DMF > MeOH > EtOH > H₂O.

Em 1977, Waters e Kantaci (44) estudaram a donicidade de substâncias orgânicas doadoras, entre as quais estavam a DMF, a DMA e a TMU. Estes estudos foram feitos por espectroscopia Raman em solução de haletos de mercúrio (II), mas infelizmente não tivemos acesso aos resultados por eles obtidos.

Os primeiros adutos formados por elementos do grupo II-B com N,N-dimetilacetamida, foram os seguintes: Zn(DMA)₂X₂ (X = Cl, Br e I) e M(DMA)X₂ (M = Cd e Hg e X = Cl e Br). Estes compostos foram obtidos por Bull e colaboradores (45), que além de caracterizá-los por análise elementar, obtiveram os seus espectros infravermelho. Em todos os casos foi verificado o abaixamento para a frequência correspondente ao estiramento CO, indicando que a coordenação metal-ligante se faz através do oxigênio.

Herceg e Fischer (46), utilizando difração de raios-X, determinaram a estrutura do Zn(DMA)₂Cl₂. Os resultados por eles obtidos mostraram que, neste composto, o zinco apresenta coordenação tetraédrica com dois vértices ocupados por cloretos e os outros dois por oxigênios.

Continuando com o estudo sobre adutos de zinco (II), cádmio (II) e mercúrio (II) com DMA, Simoni (47,48), isolou e caracterizou por análise elementar e análise termogravimétrica; espectrometria de massa e espectroscopia vibracional os mesmos compostos preparados por Bull e colaboradores (45) e mais o Cd(DMA)₂I₂. Além disto, como enfoque principal, obte-

ve vários parâmetros termoquímicos para estes adutos. Os dados do intervalo de fusão, termogravimetria e espectrometria de massa, mostraram que todos os adutos de DMA aqui citados, são termicamente instáveis e não existem fora do estado sólido. Foram feitas ainda, determinações termoquímicas e obtenção de espectros de RMP para o $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$ em 1,2-dicloroetano, cujos resultados indicaram não haver interação metal-ligante na solução estudada.

Com a tetrametilurêia, os primeiros adutos de elementos do grupo II-B, foram descritos por Shafer e Curran (49). Eles conseguiram isolar os compostos $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Br}_2$ e $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{I}_2$ e verificaram, através dos seus espectros no infravermelho, que a frequência de estiramento CO diminui e a frequência de estiramento CN aumenta em relação ao ligante livre, sugerindo que a coordenação da tetrametilurêia ao zinco é feita pelo oxigênio.

Em 1979, Traczuk e Lincoln (50) fizeram um estudo sobre a velocidade de troca de DMF, DMA e TMU em adutos com perclorato de zinco em solução de CD_2Cl_2 , utilizando para isto RMP. Os resultados mostraram que nos compostos formados, $[\text{ZnL}_6](\text{ClO}_4)_2$, a velocidade de troca é bastante elevada, indicando que nas soluções os ligantes não estão coordenados ao metal.

Por último, Assunção (51) preparou e caracterizou por análise elementar e análise termogravimétrica; espectrometria de massa e espectroscopia vibracional os adutos: $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$), $\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$ e $\text{M}(\text{TMU})\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cd} \text{ e } \text{Hg}$ e $\text{X} = \text{Cl} \text{ e } \text{Br}$). Os dados de fusão termogravimetria e espectrometria de

massa mostraram que estes compostos se decompõem por aquecimento e não devem existir na forma pura fora do estado sólido. Os espectros no infravermelho apresentaram diminuição na frequência CO e aumento na frequência CN, indicando que a ligação da tetrametilureia aos íons metálicos se faz através do oxigênio. Foram obtidos também vários parâmetros termoquímicos, os quais indicaram que a força de interação metal-ligante está na sequência $Zn > Cd > Hg$.

2. OBJETIVOS

Continuando os estudos que vêm se realizando no Instituto de Química - Unicamp sobre interações de elementos do grupo II-B com vários ligantes, o presente trabalho foi desenvolvido no sentido de alcançar os seguintes objetivos:

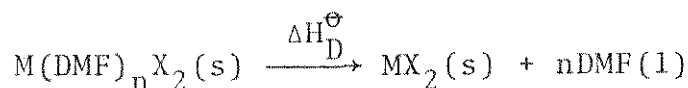
2.1. Preparar e caracterizar por análise elementar e análise termogravimétrica; espectrometria de massa; medidas de condutância e espectroscopias de ressonância magnética protônica, de difração de raios-X e vibracional (infravermelho e Raman) adutos de haletos de zinco (II), cádmio (II) e mercúrio (II) com N,N-dimetilformamida.

2.2. Determinar parâmetros termoquímicos, usando ciclos termodinâmicos adequados, para as seguintes reações:

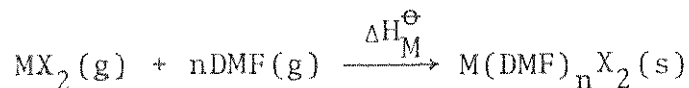
2.2.1. Entalpia padrão de reação ácido-base em fase condensada



2.2.2. Entalpia Padrão de decomposição



2.2.3. Entalpia reticular



2.3. Correlacionar os parâmetros termoquímicos obtidos neste estudo com aqueles obtidos por Simoni (47,48) e Assunção (51) para estabelecer a acidez relativa dos haletos metálicos e a basicidade relativa das amidas usadas nestes trabalhos.

2.4. Quando possível determinar parâmetros cinéticos para as reações de decomposição térmica dos adutos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as preparações dos sais metálicos, a purificação do ligante, as purificações dos solventes e as preparações dos adutos, bem como os métodos analíticos e instrumentais utilizados para caracterizá-los. Além disso, serão apresentados a aparelhagem e os métodos empregados na determinação dos parâmetros termoquímicos e cinéticos dos adutos.

3.1. Preparação e Purificação dos Reagentes

A preparação do cloreto de zinco foi feita de acordo com o método descrito por Hamilton e Butler (52). Para isto, reagiu-se zinco metálico (Merck) com cloreto de hidrogênio em éter anidro, e antes que todo o metal fosse consumido, a solução etérea de ZnCl_2 produzida foi filtrada em funil de placa porosa em atmosfera de nitrogênio. Por último o solvente foi eliminado do filtrado sob vácuo, inicialmente a temperatura ambiente e em seguida a 150°C obtendo-se o produto puro.

O cloreto de cádmio foi purificado conforme o método descrito por Chistov (53). Cerca de 10 g do $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba) foram tratados com 80 ml de cloreto de acetila (Carlo Erba), ficando em agitação constante durante 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente o agente desidratante foi removido por filtração a vácuo em funil de placa porosa, e a secagem final do CdCl_2 sólido retido no funil, foi feita deixando-o sob vácuo durante oito horas a 80°C .

Os brometos de zinco e de cádmio foram preparados fa-

zendo-se reagir ácido bromídrico concentrado P.A. (J.T. Baker), respectivamente com carbonato de zinco P.A. (Carlo Erba) e carbonato de cádmio P.A. (Carlo Erba). Em ambos os casos o sal foi adicionado à solução ácida até que esta se tornou turva, indicando que todo o HBr já havia sido consumido pela reação. Em seguida as misturas foram filtradas para eliminar o excesso de carbonato, e as soluções obtidas foram evaporadas em banho-maria e finalmente secadas sob vácuo a 120°C durante oito horas.

Os demais sais – iodeto de zinco P.A. (Merck), iodeto de cádmio P.A. (Carlo Erba), cloreto de mercúrio P.A. (Merck) e brometo de mercúrio P.A. (Fisher) – foram utilizados sem purificação prévia, com exceção do iodeto de zinco que estava ligeiramente amarelado, e precisou ficar cerca de duas horas sob vácuo para tornar-se branco, que é a sua cor natural.

Antes de serem utilizados, todos os sais foram analisados por titulações complexométricas com EDTA, como descrito por Flaschka (54), para a determinação dos respectivos metais. Os sais higroscópicos foram manuseados em condições anidras e os resultados analíticos obtidos são apresentados na tabela - 3.1.

A N,N-dimetilformamida (Carlo Erba) foi purificada de acordo com o método empregado por Paul (55). Durante 48 horas a DMF ficou em agitação com carbonato de sódio anidro, e em seguida foi destilado em coluna de Vigreux. A fração média, que destilou entre 149-150°C, foi então destilada à pressão reduzida (30 mm Hg) e à 36°C, tendo sido recolhida para utilização no trabalho apenas a fração média.

Tabela 3.1. Resultados das Análises dos Sais.

Composto	% em massa de metal	
	Calculado	Encontrado
ZnCl ₂	47,97	47,33
ZnBr ₂	29,03	29,02
ZnI ₂	20,48	20,23
CdCl ₂	61,32	61,53
CdBr ₂	41,29	41,10
CdI ₂	30,69	30,54
HgCl ₂	73,88	73,60
HgBr ₂	55,66	55,76

3.2. Purificação dos Solventes

Os solventes utilizados nas preparações, nas medidas de condutância e nas medidas calorimétricas, foram purificados de acordo com métodos existentes na literatura, que em seguida são sucintamente descritos:

Etanol (QEEL) - Secado com óxido de cálcio durante doze horas e depois destilado. Posteriormente foi refluxado com magnésio e iodo e destilado novamente.

Metanol (QEEL) - Mesmo tratamento usado para o etanol.

Éter Etílico (Carlo Erba) - Secado com cloreto de cálcio anidro e depois destilado. Secado com magnésio e novamente destilado.

Acetona (Carlo Erba) - Secado com cloreto de cálcio e depois destilada duas vezes.

1,2-Dicloroetanol (Fisher) - Secado com pentóxido de

fósforo e destilado duas vezes.

Nitrometano (Fisher) - Secado com pentóxido de fósforo e destilado duas vezes.

3.3. Preparação dos Adutos

Para evitar a hidrólise da DMF e a hidratação dos sais, todas as preparações foram feitas em linha de vácuo e sob atmosfera de nitrogênio seco. O sistema de vácuo está esquematizado na figura 3.1. O cilindro de nitrogênio está ligado em A, a bomba de vácuo em I e ambos se comunicam com o sistema de reação através de uma das torneiras F que possuem duas vias independentes. O "trap" D retém a umidade do nitrogênio e o "trap" H os vapores extraídos do sistema de reação, e ambos estão mergulhados em nitrogênio líquido contido em frascos "Dewar". O excesso de nitrogênio sai do sistema através do manômetro de segurança E. Na conexão entre o sistema de vácuo e o de reação, ainda colocamos um "trap" K, com as mesmas funções de D e H.

Alguns dos adutos foram obtidos simplesmente dissolvendo os respectivos haletos metálicos em DMF, como descrito por Paul (42). Porém, como este não foi o único procedimento usado, e também porque a maioria dos adutos preparados ainda não haviam sido obtidos anteriormente, todos os métodos de preparação utilizados neste trabalho serão descritos em seguida.

3.3.1. Adutos de fórmula $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$)

Na preparação destes adutos, utilizamos sempre

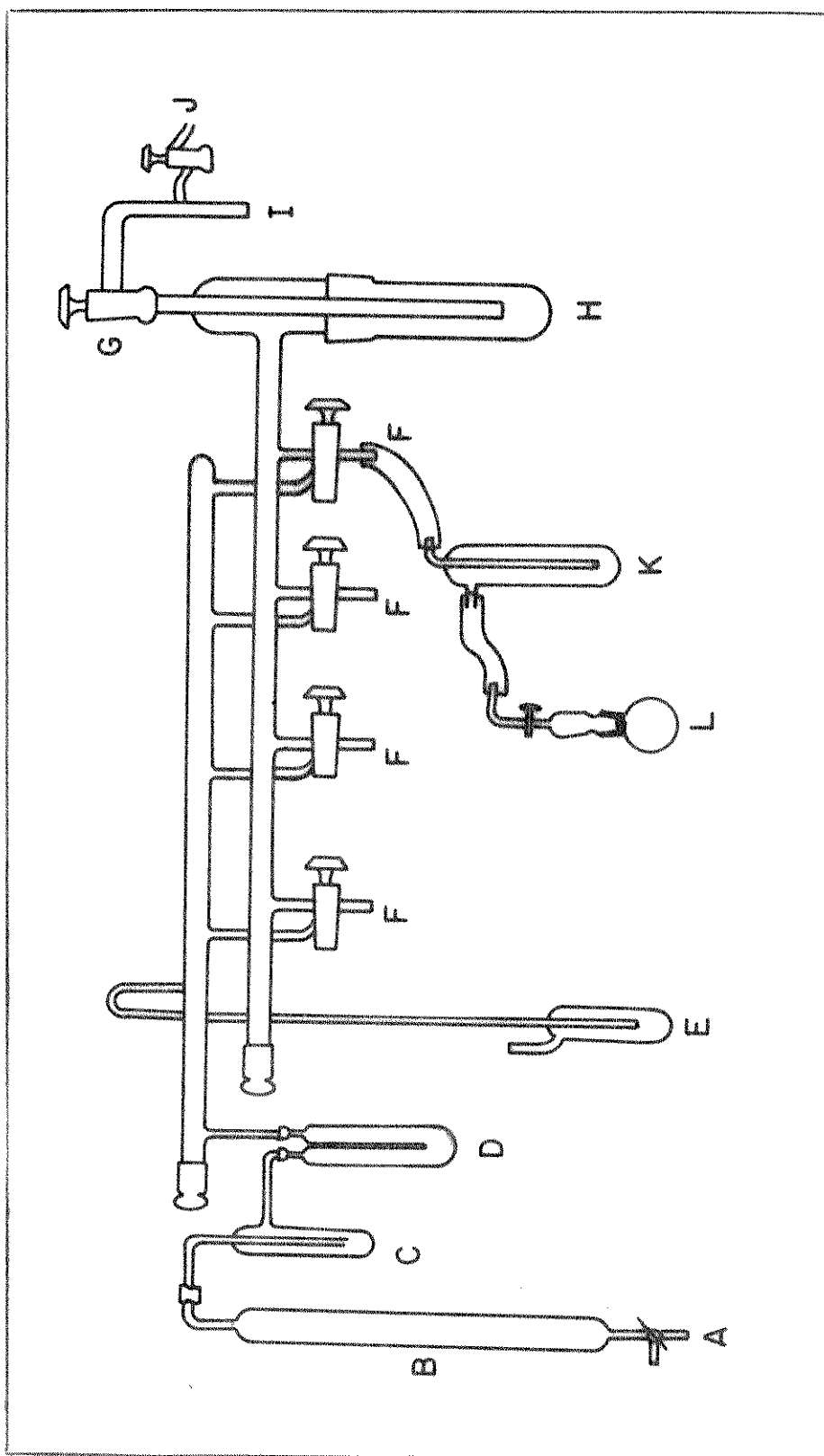


Figura 3.1. Sistema de vácuo/nitrogênio.

cerca de 10 mmoles dos respectivos haletos (1,4 g de ZnCl_2 , 2,2 g de ZnBr_2 e 3,2 g de ZnI_2). No primeiro método usado, os haletos de zinco foram dissolvidos em 15 ml de DMF. As soluções produzidas foram colocadas em banho de gelo e deixadas em agitação por uma hora. Depois disto, o excesso de ligante foi removido das soluções por evaporação à vácuo, ficando os adutos secos.

Outro caminho usado na obtenção destes adutos, consistiu em dissolver os haletos de zinco juntamente com a DMF em etanol, na proporção de 5:1, deixando sob agitação durante trinta minutos. Após este tempo, removendo o solvente e o excesso de ligante por evaporação em linha de vácuo, obtivemos os adutos puros.

O $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$ foram ainda obtidos dissolvendo os sais em DMF e adicionando éter etílico. Com esta adição, os adutos precipitaram e o éter juntamente com o excesso de ligante foram decantados, diminuindo o tempo de secagem dos produtos. Para o iodeto, este tratamento não pode ser feito porque pela adição do éter a solução se tornou amarela.

3.3.2. Adutos de fórmula $\text{Zn}(\text{DMF})\text{X}_2$ (X = Cl, Br e I)

A preparação do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ foi conseguida pela dissolução de 1,21 g (8,88 mmoles) de ZnCl_2 em 0,65 g (8,89 mmoles) de DMF a 120°C , numa ampola de vidro selada. Inicialmente houve a formação de uma massa líquida bastante viscosa, que cristalizou após vários dias em geladeira.

Para a obtenção do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2$, utilizamos 1,45

g (6,44 mmoles) de ZnBr_2 e 0,47 g (6,43 mmoles) de DMF, e o procedimento foi o mesmo do caso anterior. Porém, a cristalização do aduto ocorreu logo após o resfriamento.

Na obtenção do Zn(DMF)I_2 , dissolvemos 2,31 g (7,24 mmoles) de ZnI_2 em etanol e em seguida adicionamos 0,53 g (7,25 mmoles) de DMF. A solução produzida ficou em agitação por quatro horas e depois o solvente foi retirado por evaporação sob vácuo, ficando o aduto seco.

Tentamos utilizar este último método na preparação do Zn(DMF)Cl_2 e Zn(DMF)Br_2 mas, as tentativas feitas, usando etanol, éter etílico e tetracloreto de carbono, conduziram sempre à formação de um óleo onde os adutos não cristalizavam mesmo após vários dias sob vácuo. Porém, quando já estávamos escrevendo esta tese conseguimos obter o Zn(DMF)Cl_2 dissolvendo 1,36 g (10 mmoles) de ZnCl_2 e 0,73 g (10 mmoles) de DMF em 1,2-dicloroetano e, posteriormente evaporando o solvente em linha de vácuo.

3.3.3. Adutos de Fórmula $\text{Cd(DMF)}_2\text{Cl}_2$ (X = Cl e I)

Estes compostos foram obtidos usando o primeiro método empregado na obtenção dos adutos de fórmula $\text{Zn(DMF)}_2\text{Cl}_2$. Neste caso também usamos cerca de 10 mmoles de cada sal (1,8 g de CdCl_2 e 3,6 g de CdI_2) dissolvidos em 15 ml de DMF.

Durante a evaporação, o $\text{Cd(DMF)}_2\text{Cl}_2$ forma conglomerados que dificultam a secagem. Em consequência disto, este aduto só ficou completamente seco após cerca de vinte horas sob vácuo.

3.3.4. Adutos de fórmula $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br e I)

Na obtenção do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$, 1,80 g (9,82 mmoles) de CdCl_2 foram dissolvidos em 1,2-dicloroetano e em seguida a adicionamos 0,72 g (9,85 mmoles) de DMF, deixando em agitação por quatro horas. Durante esse tempo houve formação de um pre cipitado que foi filtrado em placa porosa, lavado três vezes com éter etílico e finalmente seco em linha de vácuo.

Para obter o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$, usamos 1,60 g (4,37 m moles) de CdI_2 e 0,32 g (4,38 mmoles) do ligante e o solvente usado foi o etanol. Neste caso não houve turvação, e o com- posto só cristalizou em solução bastante concentrada após vâ- rios dias em geladeira. Por último filtramos em placa porosa e secamos a vácuo até obter o aduto seco.

O método usado na preparação do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$ foi o seguinte: 2,0 g (7,35 mmoles) de CdBr_2 foram dissolvidos em 15 ml de DMF e a solução formada foi deixada em agitação por duas horas. Em seguida, adicionamos éter etílico e isto fez precipitar o aduto, que então foi separado por filtração em placa porosa e finalmente seco a vácuo.

3.3.5. Adutos de fórmula $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br)

Os dois adutos de mercúrio obtidos, foram pre- parados pelo mesmo método empregado na preparação do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$. As quantidades utilizadas foram de cerca de 5 mmoles (1,4 g de HgCl_2 e 1,8 g de HgBr_2).

Foram feitas várias tentativas no sentido de preparar adutos de CdBr_2 , HgCl_2 e HgBr_2 coordenados a dois li

gantes mas, mesmo variando os solventes, a temperatura e as proporções dos reagentes, isto não foi conseguido. Além destas tentativas, procuramos também obter algum aduto de DMF com HgI_2 , o que também não foi conseguido.

3.4. Análises Elementares

Os adutos antes de serem analisados, passaram por um rigoroso processo de secagem e, como controle preliminar, foram determinados seus "intervalos de fusão". Quando isto não era possível, como ocorreu para os compostos de cloreto e brometo de cádmio, então foram obtidos espectros de infravermelho na região em que aparece a banda CO para ver se havia DMF não coordenada.

Para testar a estabilidade ao ar, deixamos uma pequena quantidade de amostra de cada aduto exposto ao ar em um pequeno recipiente de vidro e fizemos pesagens consecutivas durante uma hora. Com isto verificamos que os adutos de cádmio, de mercúrio e mais o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$, podem ser manuseados na atmosfera. Os demais compostos são sensíveis a umidade, por isto foram manuseados em câmara seca e suas pesagens para determinações analíticas, foram feitas em ampolas de vidro fechadas.

3.4.1. Análises dos Metais

Os íons metálicos foram determinados por titulações complexométricas com EDTA, como descrito por Flaschka (54) e Shwarzembach (56).

As determinações do zinco nos adutos, foram fei

tas por titulações diretas (54). Em cada titulação, usamos 10 mg de amostra em solução de pH 10 com eriocromo T como indicador. A detecção do ponto final foi feita sempre através de um espectrocolorímetro Metrohm-Herisau modelo E 1009 em 665 nm (57)

O cádmio e o mercúrio, em virtude de dificuldades para detectar o ponto final, foram analisados por deslocamento com uma solução equimolar de Mg-EDTA (54,56). Em seguida foi feita a titulação que, como no caso da análise do zinco, foi acompanhada por espectrocolorimetria em 660 nm (58).

3.4.2. Análise dos Haletos

Os haletos foram determinados por titulações potenciométricas com nitrato de prata como descrito por Vogel (59) e, para detectar o ponto final, usamos um dosímetro Metrohm-Herisau modelo E 535 acoplado a um poteciôgrafo de mesma marca modelo E 536.

Nos compostos de zinco e de cádmio, utilizamos cerca de 15 mg de amostra dissolvidas em 25 ml de água acidulada com 5 ml de solução de ácido nítrico 0,05 M, e as titulações foram feitas com nitrato de prata 0,025 M.

Para os compostos de mercúrio, este método não pode ser empregado de forma direta em virtude da baixa solubilidade dos haletos de mercúrio em meio aquoso. Então, por sugestão de Godinho (60), os adutos deste elemento (15 mg) foram deixados em agitação por quatro horas junto com zinco metálico em bequeres com água destilada. Durante este tempo, todo o mercúrio foi reduzido e as soluções de haletos de zinco

resultantes foram filtradas e tituladas como descrito anteriormente.

3.4.3. Análise do Nitrogênio

O nitrogênio foi analisado pelo método de Kjeldahl (61). A mistura para digestão dos compostos foi preparada com 2,00 g de sulfato de potássio P.A. (Fisher), 40 mg de óxido de mercúrio-II P.A. (Merck) e 2 ml de ácido sulfúrico concentrado P.A. (Carlo Erba) como indicado por Ogg (62). Os compostos foram deixados em digestão durante uma hora e depois tratados com solução de hidróxido de sódio saturada, contendo 5% de tiosulfato de sódio cuja função é destruir os compostos de coordenação amino-mercúricos formados (59). Por último, a amônia produzida foi destilada no aparelho mostrado na figura 3.2, recebida numa solução de ácido bórico 5% e titulada com ácido sulfúrico 0,026 M. Como indicador, usamos uma mistura de vermelho de metila e azul de metileno 0,1%.

3.5. Análises Termogravimétricas

As curvas termogravimétricas cobriram a faixa de temperatura compreendida entre 25 e 700°C e para obtê-las utilizamos uma termobalança Perkin Elmer modelo TGS-1 com a programação de velocidade de aquecimento mantida em 5°C.min⁻¹. As temperaturas inicial e final de cada decomposição foram corrigidas através das temperaturas Curie (TC) de várias substâncias ferromagnéticas (63). Na obtenção de cada curva termogravimétrica usamos cerca de 1 mg de amostra e 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.

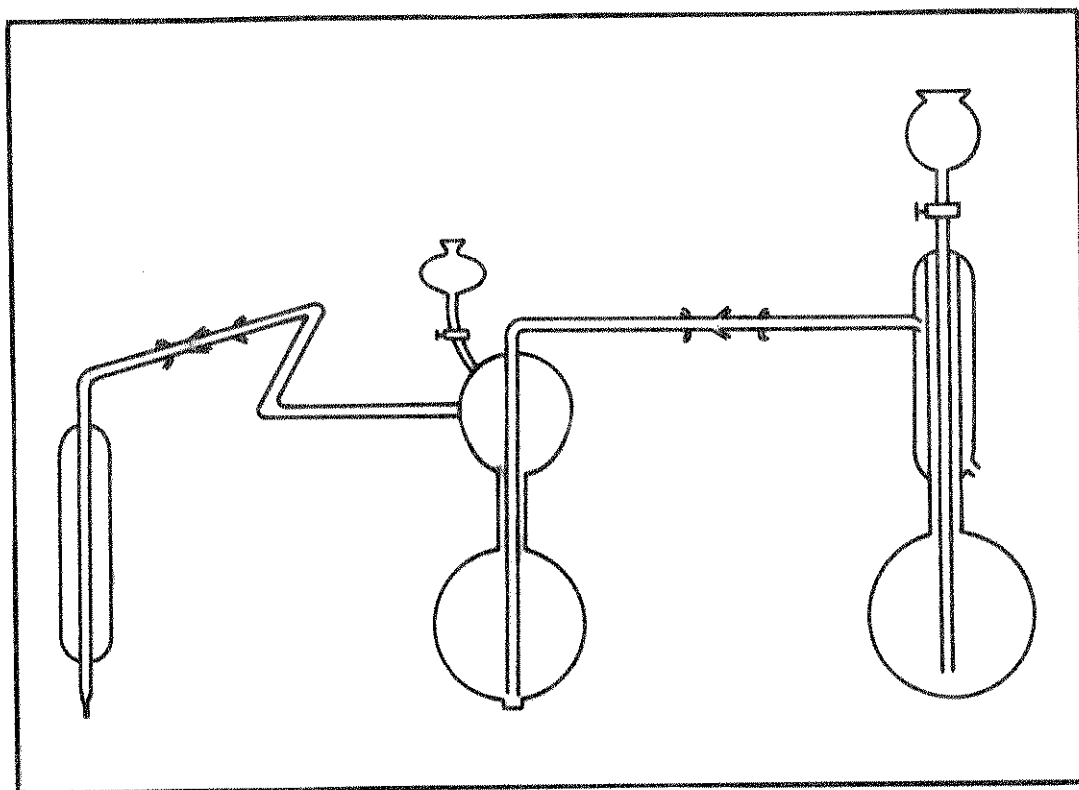


Figura 3.2. Aparelho para destilação de amônia.

3.6. Determinação dos Intervalos de "Fusão"

Os intervalos de "fusão" para os adutos sensíveis à umidade, foram determinados em um aparelho Unimelt da Thomas Hover, com velocidade de aquecimento controlada. Para estas determinações, colocamos pequenas quantidades das amostras em tubos capilares, que foram mergulhados em óleo, e observamos as temperaturas inicial e final de "fusão" através de um visor existente no aparelho.

Para os adutos que não são sensíveis à umidade, usamos um microscópio de fusão tipo Kofler marca Reichert no qual

os adutos são colocados entre lâminas de vidro e a fusão pode ser observada com luz polarizada.

3.7. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa do ligante e dos adutos foram obtidos a 40°C e também em temperaturas superiores aos intervalos de "fusão" no caso dos adutos. A obtenção dos espectros foi estendida até uma alta relação m/e, com o intuito de verificar a presença de picos moleculares dos adutos, de fragmentos dos haletos metálicos e do ligante ou de combinações químicas entre os fragmentos. Para isto usamos um espectrofotômetro de deflexão quadropolar marca Finningan modelo 1015 S/L.

3.8. Medidas de Condutância

As medidas de condutância dos adutos em solução milimolar foram feitas a $(298,0 \pm 0,1)$ K com uma ponte Konduktoskop Metrohn E 365 B, usando uma cela Metrohn de constante igual $0,0875 \text{ cm}^{-1}$. Como solventes, utilizamos nitrometano, acetona e etanol, cujas condutividades específicas foram respectivamente: $1 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $5 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e $4 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3.9. Diagramas de Difração de Raios-X

Foram obtidos difratogramas de raios-X pelo método do pó para os adutos de cádmio, de mercúrio e também para o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$, os quais são estáveis ao contato com o meio ambiente. Na obtenção destes espectros, foi utilizado um aparelho

Norelco da Philips Eletronic Instruments, acoplado a um registrador automático. Foram usadas radiações de Cu-Kj e as amostras colocadas em camada delgada ficaram expostas aos raios-X durante cerca de uma hora.

3.10. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear Protônica

Espectros de ressonância magnética nuclear protônica foram obtidos apenas para os compostos de zinco em solução de cloreto de metileno, tendo como padrão interno o tetrametilsilano, usando um aparelho Varian T-60.

Para os demais compostos não foi possível obter estes espectros por não termos conseguido um solvente adequado.

3.11. Espectros de Infravermelho

Os espectros infravermelho do ligante e dos adutos foram obtidos com um espectrofotometro Perkin Elmer modelo 180 na região de 4000 a 160 cm^{-1} .

Para os adutos foi utilizada a técnica de suspensão. Na região de 4000 a 1300 cm^{-1} , usamos janelas de cloreto de sódio e como agente dispersante foi usado o "Fluorolube". Entre 1300 e 160 cm^{-1} as dispersões foram feitas em "Nujol", sendo que entre 1300 e 400 cm^{-1} usamos janelas de brometo de potássio e entre 400 e 160 cm^{-1} janelas de polietileno.

Para o ligante, que é líquido, usamos a técnica de filme em janelas de brometo de potássio (entre 4000 e 400 cm^{-1}) ou de polietileno (entre 400 e 160 cm^{-1}).

3.12. Espectros Raman

A obtenção dos espectros Raman dos adutos foi feita com as amostras contidas em tubos de vidro selados, na região de 500 a 50 cm^{-1} . Alguns espectros foram obtidos com um espectrofotômetro Cary modelo 82 (I.Q. - UNICAMP) e outros com o espectrofotômetro Jarrel-Ash modelo 25-300 (I.Q. - USP).

3.13. Determinações dos Parâmetros Termoquímicos

As determinações de parâmetros termoquímicos foram feitas a partir de medidas calorimétricas baseadas nos efeitos calóricos provocados pela dissolução dos haletos metálicos, do ligante e dos respectivos adutos em solventes adequados.

Estas medidas foram feitas em um sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1 e possibilitaram a determinação das entalpias padrão de dissolução dos reagentes e dos adutos, que por sua vez foram usadas nos cálculos das entalpias padrão de reação ácido-base dos adutos.

As entalpias padrão de reação ácido-base, juntamente com dados existentes na literatura, possibilitaram a determinação de vários parâmetros termoquímicos relativos aos adutos.

3.13.1. Descrição do Sistema Calorimétrico de Precisão LKB-8700-1 (64)

O sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1 é apresentado em diagrama de bloco na figura 3.3.

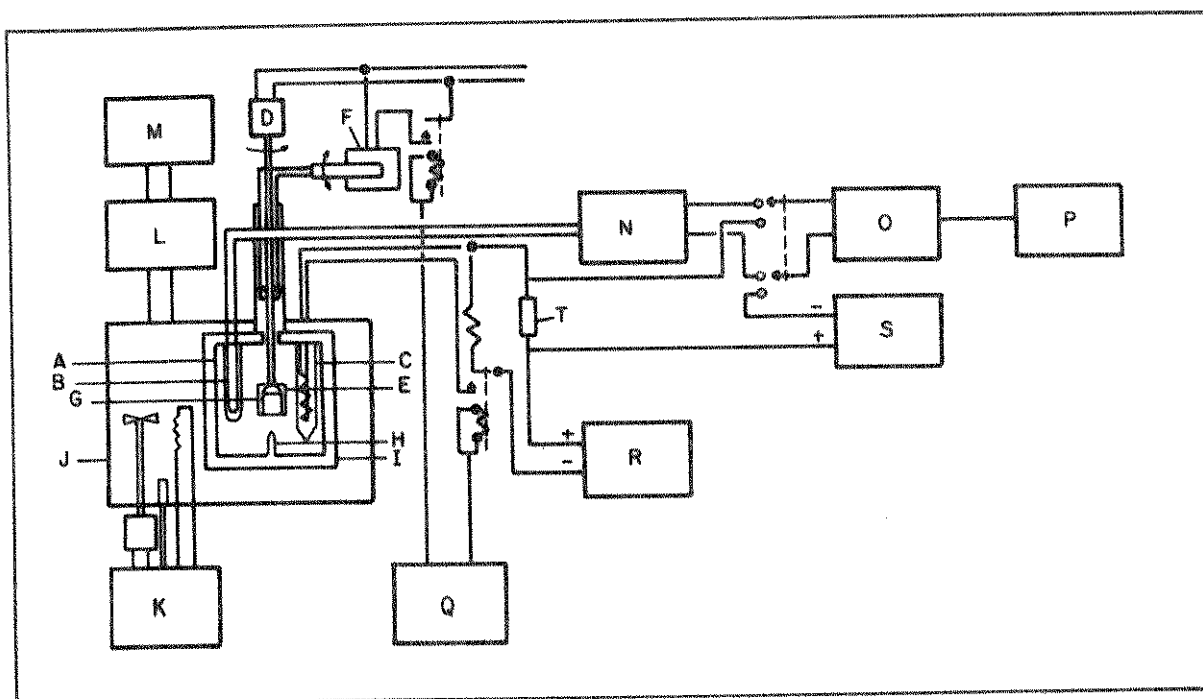


Figura 3.3. Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1.

O vaso de reação A tem capacidade para 100 ml, é feito de vidro e contém um termistor B de 2200 Ohms com coeficiente de temperatura igual a -80 Ohms.K^{-1} à 298 K e uma resistência C de $(50 \pm 0,5) \text{ Ohms}$. Para homogeneizar as soluções existe um agitador D cuja parte terminal é uma haste de ouro que contém hélices E na extremidade, onde são colocadas as ampolas de vidro G com as substâncias a serem dissolvidas. Para fazer esta dissolução, utiliza-se o dispositivo F que permite baixar o agitador no qual a ampola está encaixada, até que esta seja quebrada contra a extremidade da safira H fixada no fundo do vaso. O vaso de reação está envolvido por uma camada de ar contida pelo vaso exterior I, que consiste de um cilindro de bronze cromado, e que está mergulhado na água existente no termostato J onde a variação de temperatura é de

apenas $\pm 0,001$ K, desde que a temperatura ambiente e a voltagem sejam aproximadamente constantes. Para obter esta estabilidade a 298 K, utilizou-se além do controlador proporcional de temperatura K, um termostato externo L (Heto, modelo Heto-therm) regulado para funcionar a 297 K, ligado a outro M (Braun, modelo Frigomix) funcionado a 291 K.

O termistor B está ligado a um dos braços de uma ponte de Wheatstone N de seis décadas (de 0,01 a 6111,11 ohms) que se liga a um galvanômetro eletrônico O (Hewlett Packard, modelo 419 A) capaz de detectar uma variação de temperatura da ordem de 5×10^{-5} K e cuja saída está acoplada a um registrador P (Goerz Eletro, modelo Servogor S13).

A resistência de calibração C está ligada a um cronômetro eletrônico Q e a uma fonte de corrente R com estabilidade maior que 1:50.000, cuja potência de saída pode ser regulada para 20, 50, 100, 200 ou 500 mW. Estes dispositivos são utilizados para calibrar eletricamente o calorímetro.

3.13.2. Calibração Elétrica do Calorímetro (64)

As medidas calorimétricas no sistema LKB-8700-1 são calibradas eletricamente. Estas calibrações são obtidas fazendo-se passar corrente elétrica através da resistência de calibração (aquecedor) para produzir trabalho e aquecer as soluções aumentando suas temperaturas.

Como já foi dito anteriormente, o aquecedor apresenta uma resistência de $50,0 \pm 0,5$ ohms, mas para se calcular o trabalho elétrico por ele fornecido durante uma calibração, é necessário que se conheça o valor exato da sua re-

sistência. Para isto, uma resistência padrão de 50 ohms é conectada em série no circuito como mostra a figura 3.4. Liga-se então o potenciômetro S nos pontos a e b e ajusta-se a cor

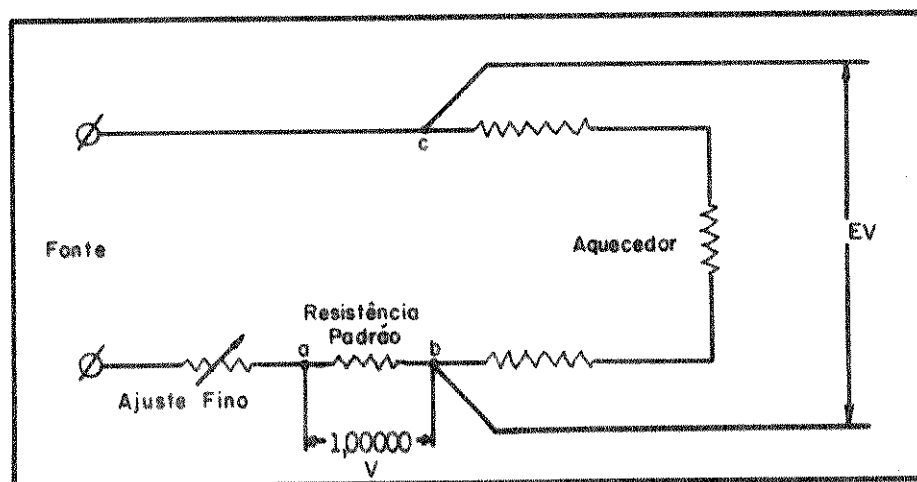


Figura 3.4. Circuito do Sistema de Calibração do Aquecedor.

rente de tal modo que o potencial sobre a resistência padrão seja de 1,0000 V. Em seguida, o potenciômetro é ligado nos pontos b e c para medir a voltagem sobre o aquecedor, o que permite calcular a sua resistência, usando a equação:

$$R_A = \frac{50\Omega \times E}{1,00000 \text{ V}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde $R_A \equiv$ Resistência do aquecedor

$E \equiv$ Voltagem sobre o aquecedor.

Deste valor precisa ser diminuída a resistência dos fios e a equação fica:

$$R_A = \frac{50\Omega \times E}{1,00000 \text{ V}} - R_F \quad (\text{eq. 3.2})$$

$R_F \equiv$ Resistência dos fios.

O trabalho elétrico fornecido pelo aquecedor é função da sua resistência, da corrente aplicada e do tempo

de aplicação da corrente e pode ser expresso por:

$$W = R_A \cdot I^2 \cdot t \quad (\text{eq. 3.3})$$

$W \equiv$ Trabalho elétrico

$I \equiv$ Corrente elétrica

$t \equiv$ Tempo de aplicação da corrente.

O efeito Joule resultante faz aumentar a temperatura do aquecedor e consequentemente de todo o sistema de reação.

As variações de temperatura que se verificam no vaso de reação, provocadas por passagem de corrente através do aquecedor ou por uma reação química, são detectadas pelo termistor B que está montado numa ponte de Wheatstone como mostra a figura 3.5. Quando ocorre variação de temperatura no vaso de reação, a resistência do termistor também varia provocando um desequilíbrio na ponte (65), fazendo variar a tensão entre os pontos a e b. Esta variação na tensão é detectada pelo galvanômetro, ampliada e registrada graficamente. Para efeito de cálculos vamos considerar os deslocamentos nos gráficos positivos para os processos exotérmicos e negativos para os endotérmicos.

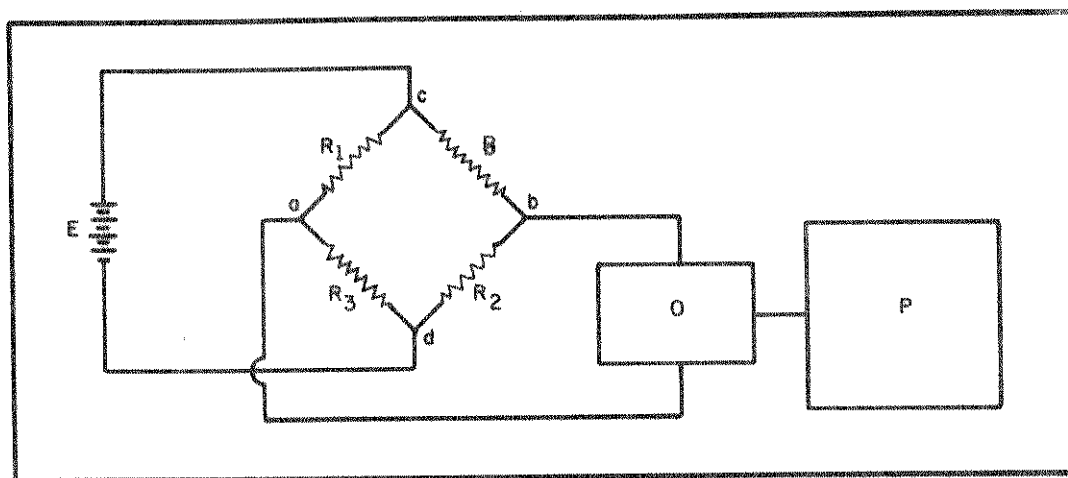


Figura 3.5. Circuito do sensor de temperatura do calorímetro.

- R_1 e R_3 = Resistências fixas
 R_2 = Resistência variável
 R_t = Termistor
 E = Fonte de tensão
 O = Galvanômetro
 p = Registrador

Para uma reação qualquer, durante a qual a temperatura varia de T_1 para T_2 , desde que nenhum trabalho seja produzido durante o processo, a variação de energia interna é dada por:

$$U_p(T_2) - U_R(T_1) = q \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde $U_p(T_2) \equiv$ energia interna dos produtos na temperatura T_2

$U_R(T_1) \equiv$ energia interna dos reagentes na temperatura T_1

$q \equiv$ fluxo de calor entre o calorímetro e o ambiente.

Fazendo-se agora o sistema voltar a temperatura inicial e posteriormente aquecendo-o novamente, o trabalho elétrico (W) envolvido na passagem da temperatura de T_1 para T_2 produz uma variação de energia interna que é expressa pela equação (66):

$$U_p(T_2) - U_p(T_1) = W + q' \quad (\text{eq. 3.5})$$

subtraindo-se a equação 3.5 da 3.4 obtem-se

$$U_p(T_1) - U_R(T_1) = -W + (q - q') \quad (\text{eq. 3.6})$$

Se a reação e a calibração são feitas a pressão e volume praticamente constantes em um calorímetro onde o fluxo de calor é muito pequeno e constante (calorímetro isoperibólico), en-

tão $U_p(T_1) - U_R(T_1) = \Delta H$, $q - q' \cong 0$ e a equação 3.6 fica:

$$\Delta H = -W \quad (\text{eq. 3.7})$$

Nos experimentos agora discutidos, os deslocamentos nos gráficos na verdade correspondem a registros de variações de temperatura (67). Como a capacidade calorífica do vaso de reação é praticamente constante nas condições de operação, então estes deslocamentos são diretamente proporcionais às variações de entalpia ou ao trabalho elétrico usado nas calibrações. Em função disto a escala do registrador pode ser calibrada diretamente em entalpia através da calibração elétrica, usando para isto a equação:

$$\Delta H = -W \frac{d_R}{d_{cal}} \quad (\text{eq. 3.8})$$

onde $d_R \equiv$ deslocamento provocado pela reação

$d_{cal} \equiv$ deslocamento provocado pela calibração.

A exatidão e reprodutibilidade da calibração elétrica foi testada anteriormente através da medida da entalpia de dissolução (47) e da titulação calorimétrica (68) do tris(hidroximetil)aminometano "THAM" em solução 0,1 M de ácido clorídrico. Os resultados obtidos nestes testes estão dentro do erro experimental recomendado pela IUPAC (69).

3.13.3. Determinação das Entalpias de Dissolução

$$(\Delta H_i^\ominus)$$

Nas medidas das variações de entalpia produzidas pelas dissoluções, colocamos as substâncias em ampolas

de vidro de paredes finas (70), que posteriormente foram quebradas dentro do vaso de reação contendo o solvente desejado.

As substâncias sólidas foram introduzidas nas ampolas através de pequenos funis de vidro, sendo que para os sólidos higroscópicos esta introdução foi feita em câmara seca, fechando-se depois as ampolas com tubos plásticos (canudos de refrigerante fechados a quente em uma das extremidades). Para introduzir a DMF usamos uma microseringa, introduzindo-a através do tubo plástico.

Para pesar as substâncias, utilizamos uma micro-balança Mettler modelo ME-22, e depois das pesagens as ampolas foram colocadas no dispositivo de selagem, refrigeradas por circulação de água gelada e seladas a fogo na parte inferior do gargalo (64).

As ampolas foram quebradas nos solventes, presionando-se o dispositivo I para baixar o agitador. A escolha dos solventes a serem utilizados, foi feita em função das suas capacidades de dissolver imediatamente os compostos.

No calculo da variação de entalpia verificada em cada processo de reação, utilizamos a equação 3.8. Para medir os deslocamentos nos gráficos, devidos aos efeitos térmicos produzidos pela dissolução ou pela calibração, usamos o método de Dickinson (71). Vale ressaltar que as calibrações, sempre foram feitas após as dissoluções, muito embora esta ordem possa ser invertida, pois as variações da capacidade calorífica do sistema são praticamente desprezíveis (64).

Para ilustrar estas determinações considere-

mos inicialmente o entalpograma mostrado na figura 3.6, que representa a dissolução de 16,29 mg ($7,78 \times 10^{-5}$ mol) de $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ em 100 ml de etanol (processo endotérmico) e a respectiva calibração elétrica.

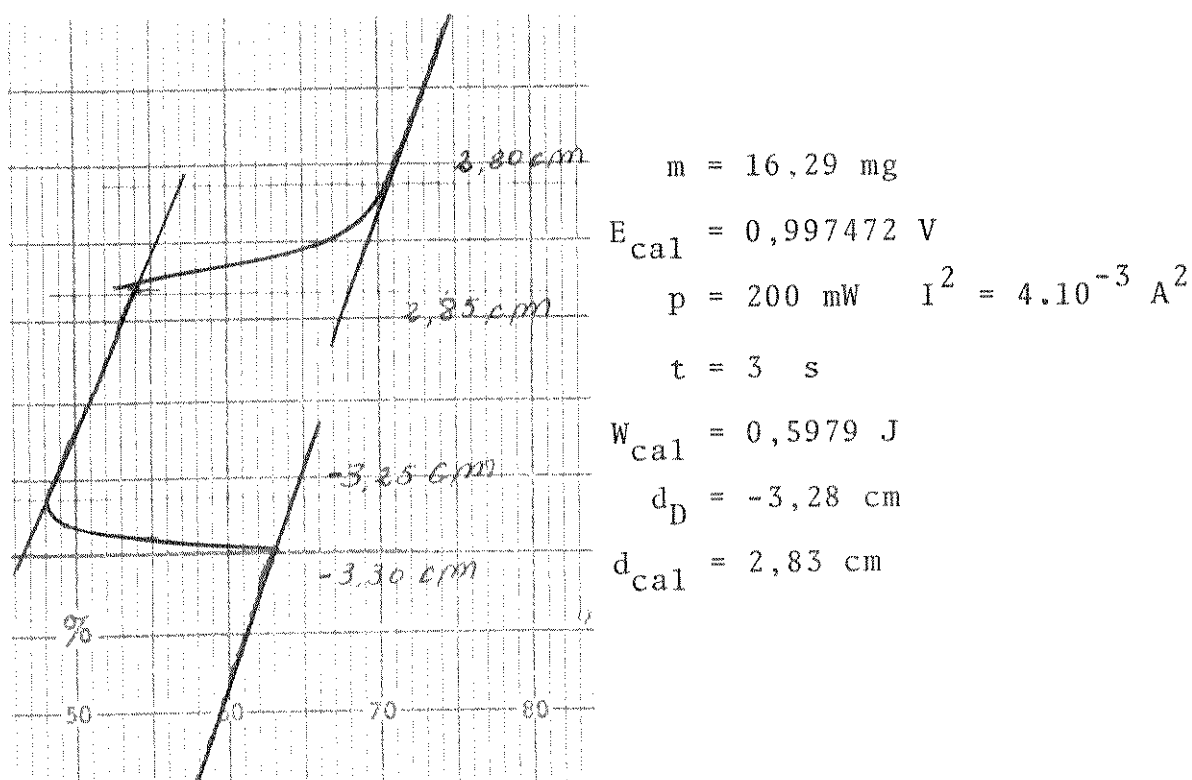


Figura 3.6. Enalpograma de dissolução do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ em etanol.

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

Introduzindo na equação 3.8 os valores do trabalho de calibração utilizado e dos deslocamentos (d_D e d_{cal}) verificados, obtemos a variação de entalpia produzida pela dissolução:

$$H = -0,5979 \text{ J} \times \frac{(-3,28) \text{ cm}}{2,83 \text{ cm}} = 0,693 \text{ J} .$$

Consideremos agora a dissolução de 13,64 mg ($1,00 \times 10^{-4}$ mol) de ZnCl_2 em 100 ml de etanol, onde já estavam dissolvidas 7,32 mg ($1,00 \times 10^{-4}$ mol) de DMF (processo exotérmico), cujo entalpograma é apresentado na figura 3.7. Os trechos A, B e C bem como os segmentos d_D e d_{cal} observados neste gráfico, têm o mesmo significado do caso anterior. Para esta dissolução, a variação de entalpia encontrada foi de -4,45 J.

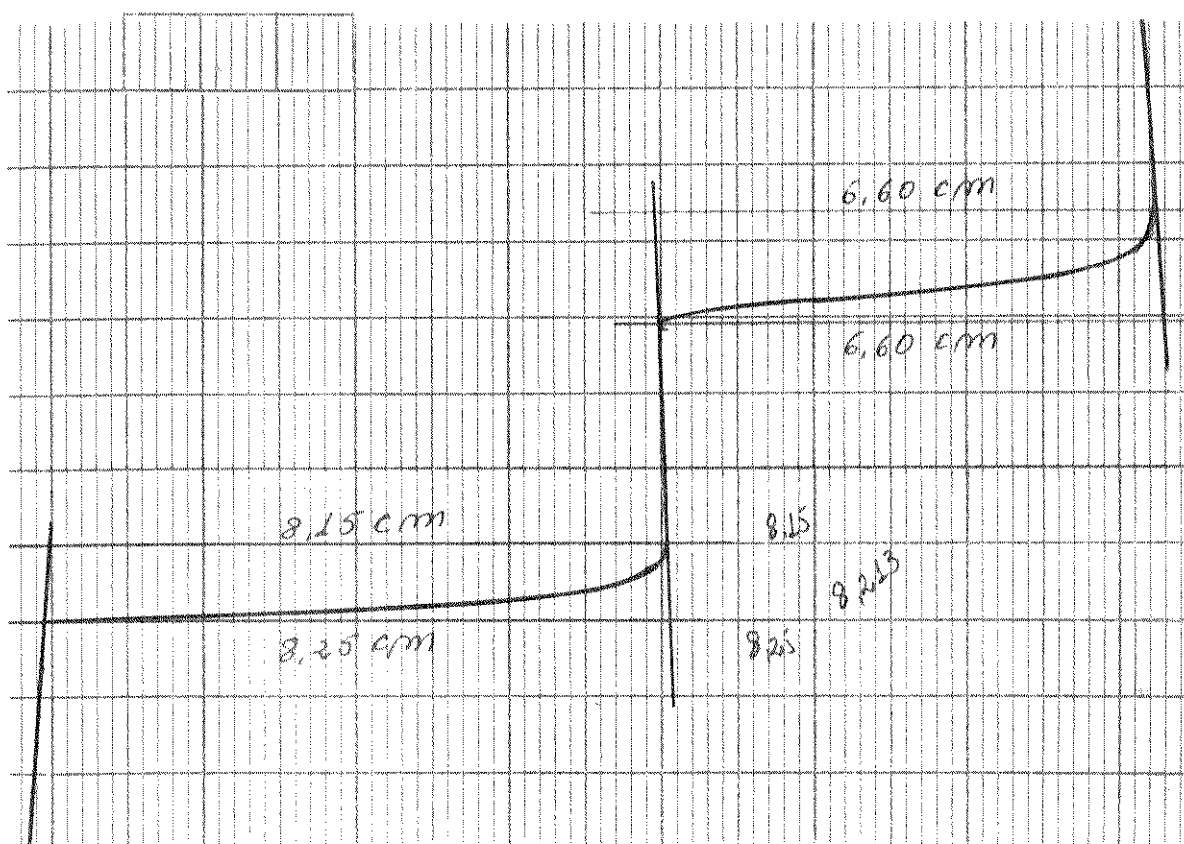


Figura 3.7. Enthalpograma de dissolução do ZnCl_2 em solução de $\text{DMF}_{(\text{EtOH})}$.

$$m = 13,64 \text{ mg}$$

$$E_{cal} = 0,994880 \text{ V}$$

$$p = 200 \text{ mW} \rightarrow I^2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ A}^2$$

$$t = 18 \text{ s}$$

$$W_{\text{cal}} = 3,5779 \text{ J}$$

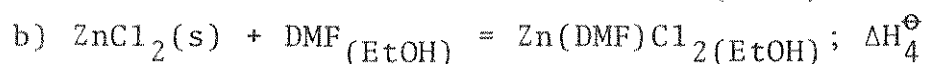
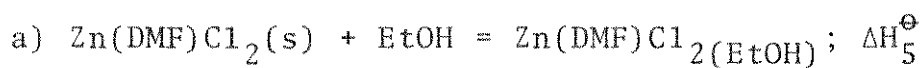
$$d_D = 8,21 \text{ cm}$$

$$d_{\text{cal}} = 6,60 \text{ cm}$$

Para cada substância foram feitas pelo menos cinco medidas, cujos valores estão relacionados à entalpia padrão de dissolução ($\Delta H_i^\ominus$) pela equação (64):

$$\Delta H = \Delta H_i^\ominus \cdot n \quad (\text{eq. 3.9})$$

Tabela 3.2. Variações de entalpia dos processos:



a			b		
m/mg	$n \times 10^5 \text{ mol}$	$\Delta H/\text{J}$	m/mg	$n \times 10^5 \text{ mol}$	$-\Delta H/\text{J}$
8,29	3,96	0,36	10,99	8,06	3,43
11,55	5,52	0,47	13,64	10,01	4,45
16,29	7,78	0,69	22,54	16,54	7,41
22,46	10,73	0,94	28,81	21,14	9,42
22,99	10,98	0,95	46,26	33,95	14,70
31,13	14,18	1,29	59,73	43,83	19,89

A tabela 3.2 a e b apresenta os resultados obtidos para a dissolução do Zn(DMF)Cl_2 em etanol e do ZnCl_2 em etanol contendo DMF em quantidade igual ao número de moles do sal.

As figuras 3.8 a e b apresentam as retas cor

respondentes à equação 3.10, construídas com os valores das variações de entalpia encontrados em cada processo contra os respectivos números de moles da substância dissolvida (tabelas 3.2). Os coeficientes angulares destas retas correspondem às entalpias de dissolução de cada processo ($\Delta H_i^\ominus$).

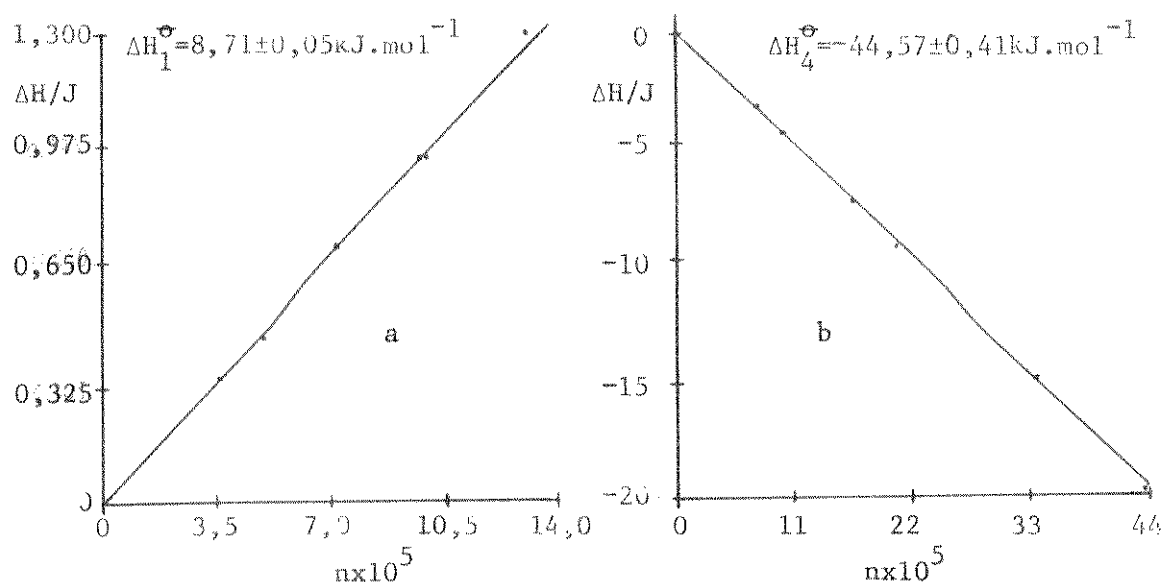


Figura 3.8. Gráficos de variações de entalpia contra número de moles dissolvidos.

- a) Zn(DMF)Cl_2 dissolvido em etanol.
- b) ZnCl_2 dissolvido em etanol com DMF.

O valor médio de $\Delta H_i^\ominus$ pode ser obtido pelo método dos mínimos quadrados aplicado à equação 3.9 escrita na forma:

$$Y = mX \quad . \quad (\text{eq. 3.10})$$

Nesta equação o coeficiente angular (m), que representa o valor médio para um conjunto de N medidas, e o desvio padrão da média (S_m) podem ser calculados pelas expressões (72):

$$m = \frac{\sum X_i Y_i}{\sum X_i^2} \quad (\text{eq. 3.11})$$

$$(S_m)^2 = \frac{1}{\sum X_i^2} \frac{\sum d_i^2}{(N-1)} \quad (\text{eq. 3.12})$$

onde $d_i = Y_i - mX_i$.

Nestes cálculos, utilizamos uma calculadora programável Hewlett-Packard modelo 9820 A. Os resultados obtidos para as dissoluções do Zn(DMF)Cl_2 em etanol e ZnCl_2 em etanol contendo DMF foram respectivamente:

$$m \pm S_m \equiv \Delta H_5^\ominus = 8,71 \pm 0,05 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$m \pm S_m \equiv \Delta H_4^\ominus = -44,57 \pm 0,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3.14. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Nas duas últimas décadas foram desenvolvidos vários métodos de cálculos que possibilitaram o emprego da calorimetria exploratória diferencial (DSC), da análise térmica diferencial (DTA) e da termogravimetria na obtenção de parâmetros cinéticos em reações que envolvem fase condensada. Estes métodos têm sido usados principalmente no estudo da decomposição de explosivos (75), de polímeros (76) e de compostos de coordenação (77).

Neste trabalho os parâmetros cinéticos foram obtidos com a utilização de um calorímetro exploratório diferencial ("differential scanning calorimeter") Perkin Elmer modelo DSC-2, cujo esquema é mostrado de forma bastante simplificada na figura 3.9 (78).

No interior do bloco 1 encontramos os fornos 2 e 3 e as resistências R_1 , R_2 , R'_1 e R'_2 . Para fazer as medidas, colocamos a amostra no forno 2 e uma referência constituída por material inerte no forno 3. Antes de começar o aquecimento, fa

zemos passar no interior do bloco 1, uma corrente de nitrogênio seco, que é mantida em fluxo constante durante todo o experimento. Em seguida, fazemos passar uma corrente elétrica através das resistências R_2 e R'_2 , usando um programador linear que permite uma velocidade de aquecimento constante (79).

Durante o experimento, qualquer transição que envolva absorção ou liberação de energia, irá desequilibrar as velocidades de aquecimento nos fornos 2 e 3. Este desequilíbrio é detectado pelas resistências sensoras R_1 e R'_1 que passam a ter valores diferentes entre si. Com isto, ocorre uma variação na corrente que circula através de R_2 e R'_2 e esta variação é, então, registrada graficamente por um registrador acoplado ao aparelho (79).

Os gráficos (entalpogramas) obtidos em experimentos deste tipo, registram variação de entalpia contra tempo ou temperatura e, como já dissemos, possibilitam determinações de parâmetros cinéticos, mediante a utilização de vários métodos de cálculos (75,80,81). Como este tipo de cálculo ainda não havia sido realizado neste Instituto, achamos conveniente discutir de forma detalhada, o método por nós utilizado.

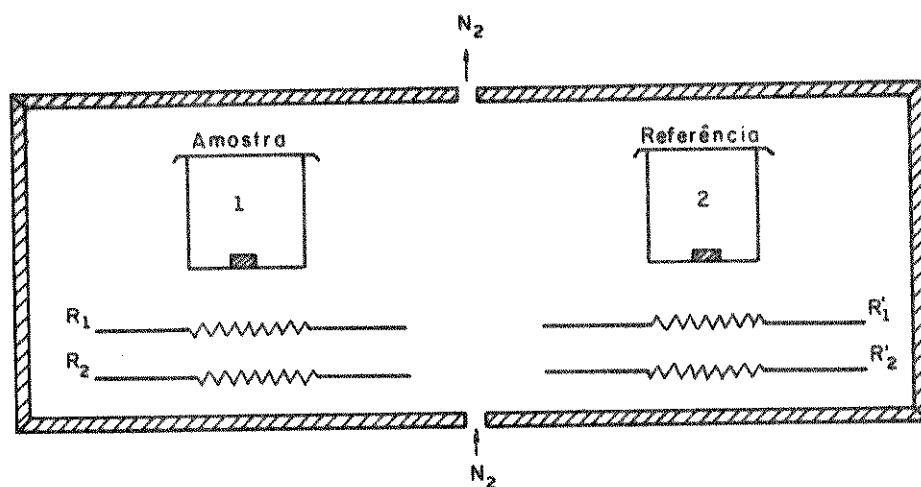


Figura 3.9. Esquema simplificado da Câmara de Reação do Calorímetro Exploratório Diferencial.

3.14.1. Método de Cálculo Utilizado nas Obtenções de Parâmetros Cinéticos

Neste trabalho utilizamos o método de cálculo desenvolvido por Rogers e Smith (75) para aplicação de calorimetria exploratória diferencial ao estudo cinético de reações de decomposição térmica de sistemas em fase condensada, nos quais a decomposição se processa sem diluição dos reagentes pelos produtos de reação. A terminologia e as notações usadas são as mesmas empregadas pelos autores e em alguns casos não obedecem as normas da IUPAC.

Para reações que se processam em fase condensada, do tipo



podemos considerar que a concentração de A não varia durante a reação e conseqüentemente as suas velocidades são proporcionais ao número de complexos ativados presentes em cada instante. Este número por sua vez é diretamente proporcional à quantidade de reagente presente naquele instante. Deste modo, a equação de velocidade de reação pode ser escrita na forma:

$$-dm/dt = km \quad (\text{eq. 3.13})$$

onde $m \equiv$ massa do reagente

$t \equiv$ tempo

$k \equiv$ constante de velocidade de reação.

Outra forma de expressar a velocidade da reação é através da equação:

$$x' \equiv dx/dt = k(1-x)^n \quad (\text{eq. 3.14})$$

onde x' $\equiv$ velocidade de decomposição

x $\equiv$ fração de reagente decomposto até o instante da medida

n $\equiv$ ordem de reação.

Nos entalpogramas obtidos por DSC, a velocidade de troca de calor em um dado instante (ou numa dada temperatura) pode ser expressa por:

$$q' \equiv dq/dt = -Qdm/dt \quad (\text{eq. 3.15})$$

onde q' $\equiv$ velocidade de troca de calor

Q $\equiv$ calor de reação.

Mas dm/dt em um dado instante é diretamente proporcional a massa inicial (m_0) de reagente, e assim a equação 3.13 pode ser escrita na forma:

$$dm/dt = m_0 \frac{dx}{dt} . \quad (\text{eq. 3.16})$$

Combinando as equações 3.14, 3.15 e 3.16 obtemos

$$q' = m_0 Q (1-x)^n k . \quad (\text{eq. 3.17})$$

Em qualquer ponto de um entalpograma (figura 3.10), a deflexão (b) em relação à linha de base é proporcional à troca de calor da reação e independe da temperatura, isto é:

$$b = a q' = a m_0 Q (1-x)^n k . \quad (\text{eq. 3.18})$$

O produto $a m_0 Q$ representa a área total sob o pico. Chamando este produto de α , a equação 3.18 fica:

$$b = \alpha (1-x)^n k = x' \quad (\text{eq. 3.19})$$

Usando agora a equação de Arrhenius (82) pa-

ra constante de velocidade ($k = Ae^{-E/RT}$, onde A é o fator pré-exponencial) podemos escrever a equação 3.19 na forma:

$$b = A\alpha(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (\text{eq. 3.20})$$

Diferenciando esta equação com relação ao tempo obtemos:

$$b' \equiv db/dt = A\alpha \left| (1-x)^n e^{-E/RT} \right. \\ \left. BE/RT^2 - e^{-E/RT} n(1-x)^{n-1} x' \right| \quad (\text{eq. 3.21})$$

$$\text{ou} \quad b' = b \left| BE/RT^2 - nb/\alpha(1-x) \right| \quad (\text{eq. 3.22})$$

onde $B \equiv \frac{dT}{dt}$ = velocidade de aquecimento usada no experimento. Resolvendo a equação 3.22 para expressar a energia de ativação ficamos com:

$$E = \frac{RT^2 \left| b' + nb^2/(1-x)\alpha \right|}{bB} \quad (\text{eq. 3.23})$$

Para reações de ordem conhecida, esta equação pode ser usada de forma direta para cálculos de energia de ativação, bastando introduzir os valores de b, b', x, T e α obtidos diretamente dos entalpogramas. Uma boa avaliação do valor de E pode ser conseguida fazendo-se várias determinações em diferentes pontos da curva.

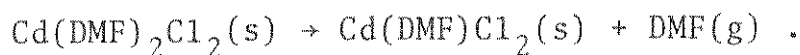
A aplicação da equação 3.23 torna-se mais ampla quando escrita na forma:

$$(1-x)b'/b^2 = (1-x)BE/bRT^2 - n/\alpha \quad (\text{eq. 3.24})$$

Esta é a equação de uma reta em que o coeficiente angular é BE/R e o coeficiente linear é $-n/\alpha$. Assim, utilizando dados do entalpograma, é possível obter ao mesmo tempo os valores da energia de ativação e da ordem de reação (72).

Após determinar os valores de E e de n , podemos ainda calcular o fator pré-exponencial (A), usando para isto a equação 3.20 que (como a 3.24) também define uma reta na qual o coeficiente linear é zero e o coeficiente angular é igual a A . Desse modo, o fator pré-exponencial também pode ser calculado usando dados do entalpograma (72).

Como um exemplo para ilustrar estas determinações, vamos calcular a energia de ativação, a ordem de reação e o fator pré-exponencial relativos ao processo:



O entalpograma correspondente a esta decomposição é mostrado na figura 3.10, e a partir do mesmo obtemos os parâmetros necessários à resolução da equação 3.24.

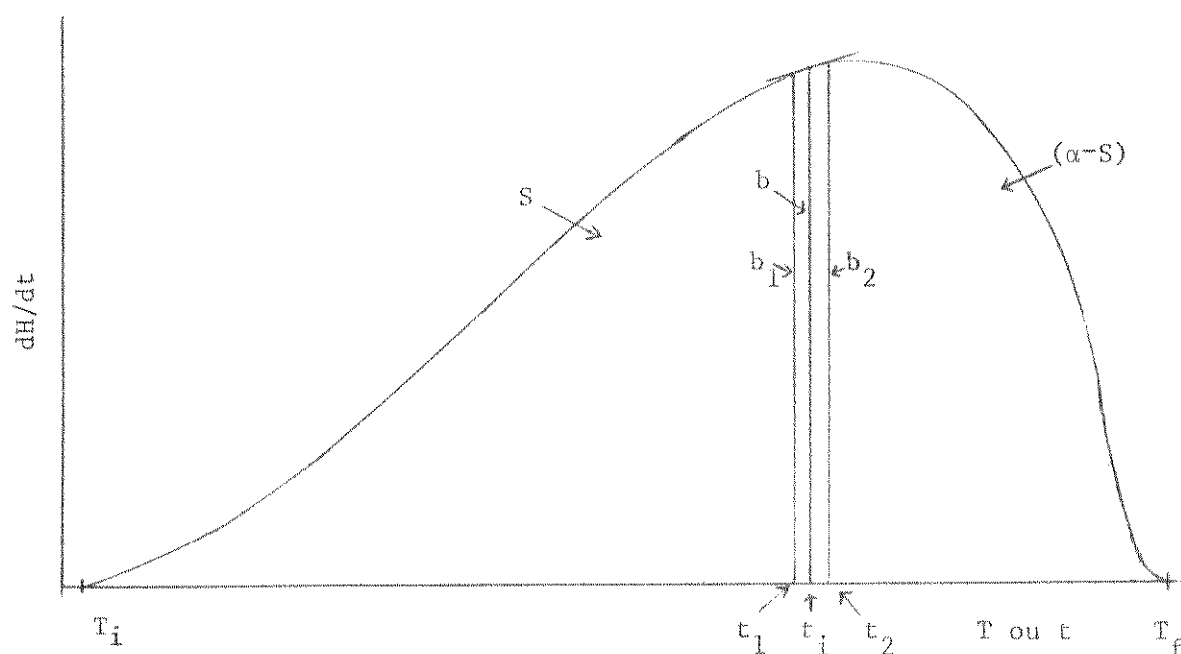
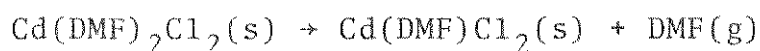


Figura 3.10. Entalpograma relativo ao processo



Os valores de b em cada tempo t_i , são obtidos por medidas diretas no gráfico. Os de b' , são calculados a partir dos valores de b_1 e b_2 obtidos por medidas diretas, nos tempos t_1 e t_2 , que são equidistantes de t_i e bem próximos deste. Portanto b' é a tangente da curva no tempo t_i , sendo expressa pela equação:

$$b' = \frac{db}{dt} = \frac{b_2 - b_1}{t_2 - t_1} . \quad (\text{eq. 3.25})$$

Para esta reação, usamos $t_2 - t_1$ sempre igual a 15 s e assim, a tangente (b') da curva no tempo t_i correspondente a 365,69 K, onde $b_1 = 59,8$ e $b_2 = 62,0$ mm é:

$$b' = \frac{62,0 - 59,8}{15} = 0,1467 \text{ mm.s}^{-1} .$$

As áreas foram medidas com um planímetro e, para possibilitar o cálculo da ordem de reação, foram expressas em mm.s. As frações de decomposição em cada instante t_i foram obtidas medindo a área do pico até o instante t_i e dividindo pela área total sob o pico, ou seja:

$$x = \frac{S}{\alpha} . \quad (\text{eq. 3.26})$$

Nesta decomposição a área total sob o pico foi 38843 mm.s e a área até o instante t_i correspondente a 365,69 K, foi 17991 mm.s. Então a fração decomposta foi:

$$x = \frac{17991}{38843} = 0,4632$$

Os valores de (T) foram aferidos usando a temperatura de fusão do Índio (79) e, em seguida, interpolados entre as temperaturas inicial e final de decomposição. Os re-

sultados obtidos estão relacionados na tabela 3.3 juntamente com os valores de b , b_1 , b_2 , b' , S e x . A partir destes dados calculamos os termos $(1-x)b'/b^2$ e $(1-x)/bT^2$, os quais também são apresentados na mesma tabela e representados graficamente na figura 3.11.

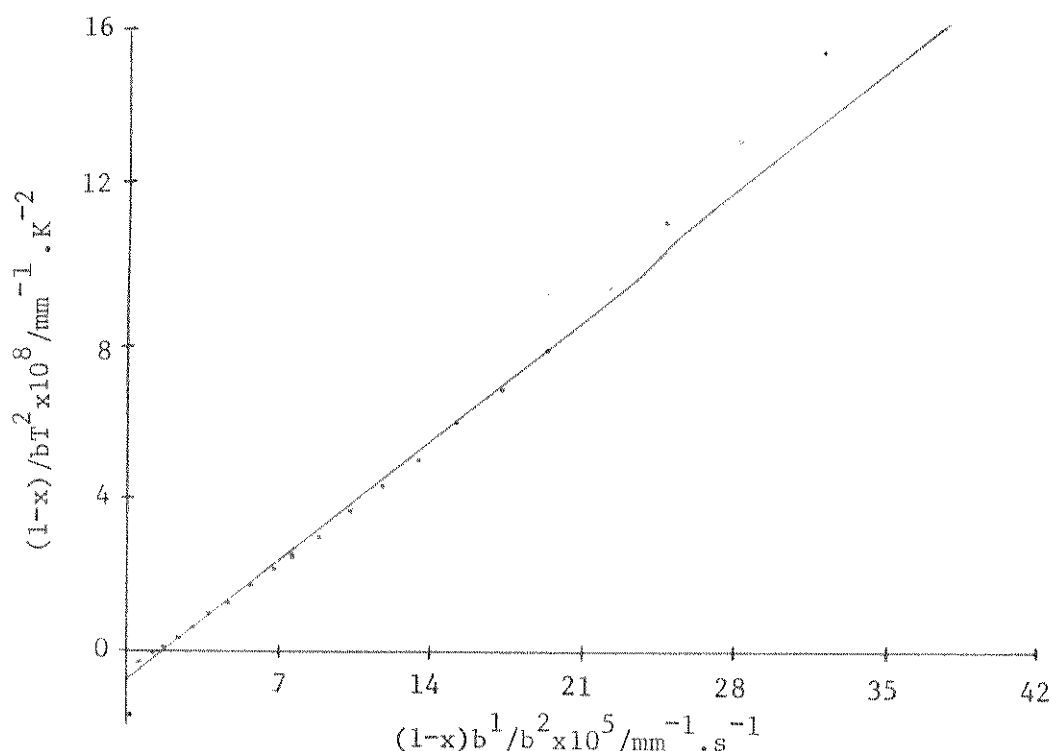
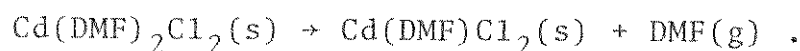


Figura 3.11. Gráfico para determinação da energia de ativação e da ordem de reação relativos ao processo:

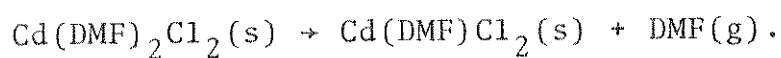


Na determinação dos coeficientes angulares e lineares utilizamos apenas os dados encontrados nas faixas de linearidade dos gráficos e, para a reação em questão, o coeficiente angular obtido foi $424,74 \text{ mol} \cdot \text{K}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e o coeficiente linear foi $-6,04 \times 10^{-6} \text{ mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Denominando o coeficiente angular de β e o linear de h , podemos escrever as equações:

$$\beta = \frac{BE}{R} \quad (\text{eq. 3.27})$$

Tabela 3.3. Dados relativos ao entalpograma da decomposição



b_1/mm	b_2/mm	b/mm	$b'/\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$s/\text{mm}\cdot\text{s}$
19,7	20,9	20,30	0,0800	2880
22,0	23,3	22,65	0,0866	3514
24,5	25,9	25,20	0,0933	4227
27,4	28,9	28,15	0,1000	5026
30,0	31,6	30,80	0,1067	5902
32,8	34,4	33,60	0,1067	6856
35,5	37,2	36,35	0,1133	7896
38,3	40,1	39,20	0,1200	9042
41,5	43,3	42,40	0,1200	10270
44,8	46,7	45,75	0,1267	11595
48,4	50,4	49,40	0,1333	13033
52,0	54,0	53,00	0,1333	14566
55,8	57,9	56,85	0,1400	16221
59,8	62,0	60,90	0,1467	17991
64,1	66,3	65,20	0,1467	19884
68,6	70,9	69,79	0,1533	21891
73,3	75,6	74,49	0,1533	24043
77,6	79,7	78,75	0,1400	26338
81,7	83,2	82,45	0,1000	28746
84,8	85,6	85,20	0,0533	31233
86,1	85,7	85,90	-0,0267	33784
83,1	80,0	81,56	-0,2067	36297
87,8	11,5	49,65	-5,0867	38512
				38843

Continuação da tabela 3.3.

T/K	X	I	II	III
349,44	0,0741	37,35	17,97	0,75
350,69	0,0905	32,65	15,35	0,77
351,94	0,1088	28,55	13,09	0,91
353,19	0,1294	24,79	10,99	1,01
354,44	0,1520	21,92	9,54	1,11
355,69	0,1765	19,37	7,78	1,22
356,94	0,2033	17,20	6,83	1,34
358,19	0,2328	15,25	5,99	1,47
359,44	0,2644	13,43	4,91	1,60
360,69	0,2985	11,79	4,25	1,75
361,94	0,3355	10,27	3,63	1,91
363,19	0,3750	8,94	2,97	2,07
364,44	0,4176	7,71	2,52	2,25
365,69	0,4632	6,59	2,12	2,43
366,94	0,5119	5,56	1,68	2,61
368,19	0,5636	4,61	1,37	2,80
369,44	0,6190	3,75	1,05	2,92
370,69	0,6781	2,97	0,73	3,14
371,94	0,7401	2,28	0,38	3,28
373,19	0,8041	1,65	0,14	3,37
374,44	0,8698	1,08	-0,05	3,37
375,69	0,9345	0,57	-0,20	3,15
376,94	0,9915	0,12	-1,75	2,15

$$I \equiv (1-x)/bT^2 \times 10^8 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \quad II \equiv (1-x)b'/b^2 \times 10^5 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$III \equiv L(1-x)^n e^{-E/RT} \times 10^8 / \text{mm} \cdot \text{s}.$$

A obtenção dos parâmetros cinéticos foi feita pela aplicação do método dos mínimos quadrados às equações 3.20 e 3.24.

$$h = \frac{n}{\alpha} \quad (\text{eq. 3.28})$$

Na obtenção do entalpograma correspondente à saída do primeiro ligante do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, a velocidade de aquecimento (B) utilizada foi $0,0417 \text{ K.s}^{-1}$. Introduzindo este valor, juntamente com os de β e R, na equação 3.27, obtemos a energia de ativação da reação:

$$E = \frac{424,74 \times 8,3136}{0,0417} = 84,68 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

com os valores de h e α na equação 3.28, obtemos a ordem de reação

$$n = -38843 (-6,04 \times 10^{-6}) = 0,23$$

Usando os valores de E e de n obtidos, podemos agora calcular o fator pré-exponencial (A) através da equação 3.20. No presente caso, este cálculo foi feito através do método dos mínimos quadrados aplicado aos termos $\alpha(1-x)^n e^{-E/RT}$ e b, e o valor obtido foi $2,40 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

Além da decomposição usada como ilustração, também foram estudadas a saída do segundo ligante do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, e do único ligante do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$.

Tentamos ainda fazer o estudo cinético destas decomposições através da termogravimetria. Porém, as temperaturas observadas em cada fração de decomposição foram pouco precisas e, como o método de cálculo utilizado (83) depende muito da temperatura, então os resultados obtidos não foram reprodutíveis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análises Elementares e Características

Gerais dos Adutos

Os resultados analíticos obtidos são apresentados na tabela 4.1 e sugerem, para os adutos formados pela reação dos haletos dos elementos do grupo II-B com N,N-dimetilformamida, as seguintes fórmulas:

a) $M(\text{DMF})_2X_2$ onde $M = \text{Zn}$ para $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I

e $M = \text{Cd}$ para $X = \text{Cl}$ e I .

b) $M(\text{DMF})X_2$ onde $M = \text{Zn}$ e Cd para $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I

e $M = \text{Hg}$ para $X = \text{Cl}$ e Br .

Estes adutos são de coloração branca e os de zinco, com exceção do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$, são sensíveis à umidade. Todos eles são solúveis em etanol e metanol e insolúveis no éter etílico e clorofórmio. Os compostos de zinco são solúveis em nitrometano, acetona e cloreto de metileno. Os de cádmio são insolúveis nestes solventes e mesmo no etanol e metanol formam aglomerados dificultando a solubilização. Os de mercúrio são solúveis no nitrometano, na acetona e no 1,2-dicloroetano, mas não o são no cloreto de metileno.

4.2. Análises Termogravimétricas

Os perfis das curvas termogravimétricas dos adutos de um mesmo metal apresentam algumas semelhanças entre si, como podemos ver nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3, ou deduzir da tabela 4.2. Em função disto, discutiremos os resultados obtidos se-

Tabela 4.1. Resultados das análises elementares dos adutos (Porcentagem em massa).

Adutos	% Metal			% Haleto			% Nitrogênio		
	Esperado	Encontrado		Esperado	Encontrado		Esperado	Encontrado	
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	23,14	23,20		25,10	25,05		9,91	9,92	
Zn(DMF) ₂ Br ₂	17,60	17,64		43,03	43,27		7,54	7,30	
Zn(DMF) ₂ I ₂	14,05	14,29		54,54	54,94		6,02	5,99	
Zn(DMF)Cl ₂	31,22	30,90		33,87	33,93		6,69	6,53	
Zn(DMF)Br ₂	21,91	21,96		53,58	53,25		4,70	4,74	
Zn(DMF)I ₂	16,66	16,97		64,70	64,12		3,57	3,55	
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	34,11	34,25		21,52	21,75		8,50	8,36	
Cd(DMF) ₂ I ₂	21,94	21,72		49,53	49,76		5,47	5,40	
Cd(DMF)Cl ₂	43,84	43,62		27,65	28,19		5,46	5,27	
Cd(DMF)Br ₂	32,55	32,58		46,28	46,50		4,06	4,09	
Cd(DMF)I ₂	25,59	25,27		57,78	58,19		3,19	3,15	
Hg(DMF)Cl ₂	58,21	58,02		20,58	20,44		4,01	4,01	
Hg(DMF)Br ₂	46,27	46,23		36,87	36,14		3,23	3,16	

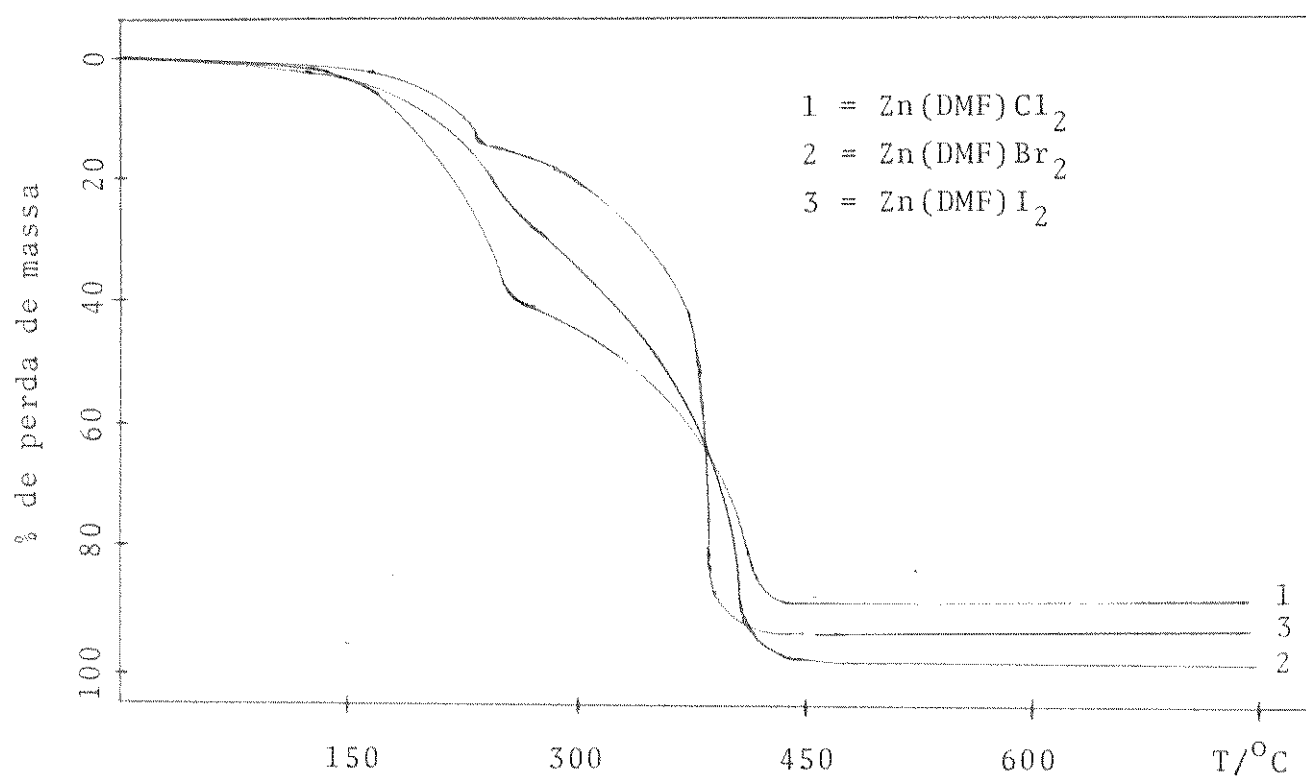
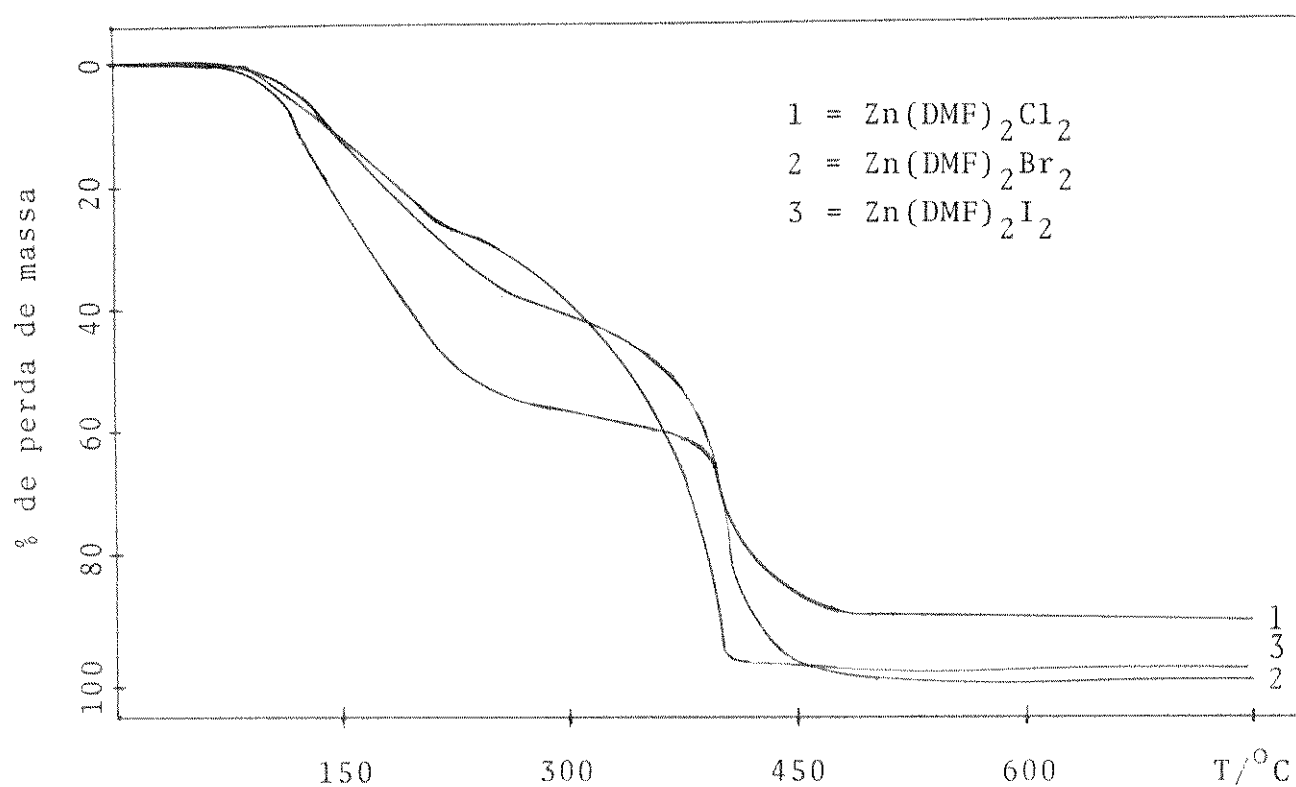


Figura 4.1. Curvas termogravimétricas dos adutos de zinco.

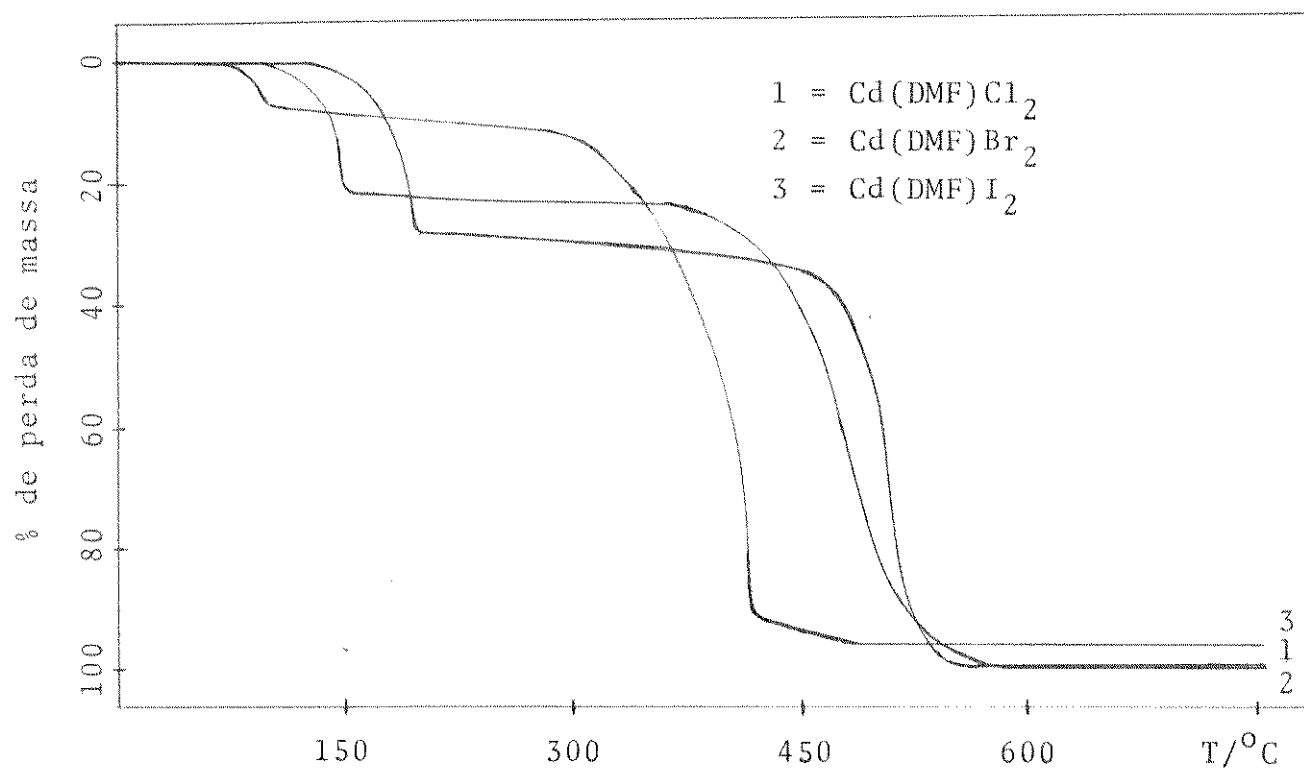
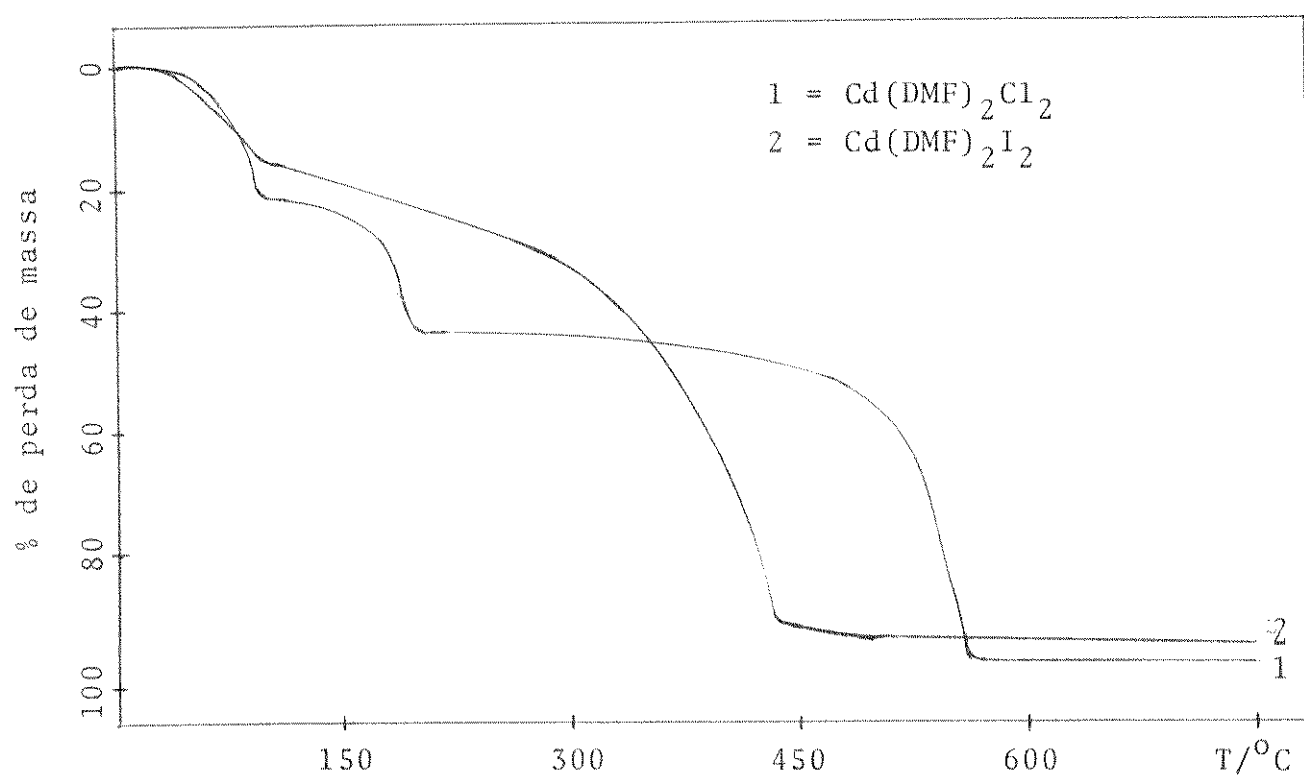


Figura 4.2. Curvas termogravimétricas dos adutos de cádmio.

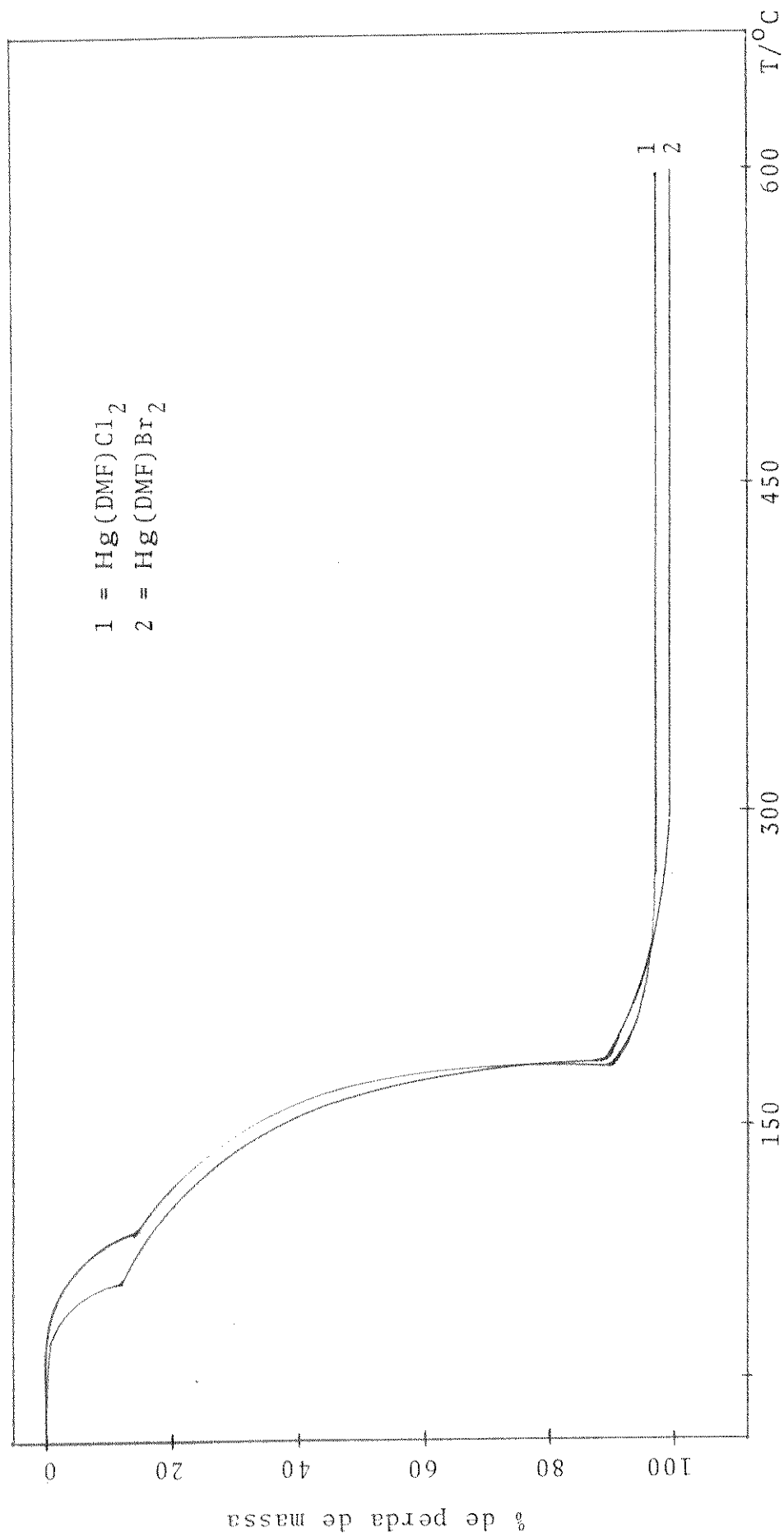


Figura 4.3. Curvas termogravimétricas dos adutos de mercúrio.

Tabela 4.2. Resultados de Termogravimetria e Intervalos de "Fusão".

Compostos	Primeira etapa				Segunda etapa				Intervalo de Fusão/°C
	ΔT/°C	Δm/%		ΔT/°C	Δm/%				
		Calc.	Enc.		Calc.	Enc.			
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	95-244	51,8	55,7	396-435	48,2	35,5	114-115		
Zn(DMF)Cl ₂	147-250	34,9	39,2	385-422	65,3	49,3	94,5-96		
Zn(DMF) ₂ Br ₂	101-257	39,4	37,7	390-408	60,6	60,2	117,5-118,5		
Zn(DMF)Br ₂	150-260	24,5	24,7	371-412	75,5	73,0	76,5-78		
Zn(DMF) ₂ I ₂	97-221	31,4	27,7	340-375	68,6	69,2	103-104,5		
Zn(DMF)I ₂	180-235	18,7	12,7	356-389	81,4	78,2	95-96,5		
Cd(DMF) ₂ Cl ₂ *	79-95	22,2	20,8	157-199	22,2	21,2	Não observado		
Cd(DMF)Cl ₂	157-199	28,5	28,2	496-554	71,5	71,7	Não observado		
Cd(DMF)Br ₂	133-154	21,2	21,5	476-537	78,8	75,2	Não observado		
Cd(DMF) ₂ I ₂	57-99	14,3	16,3	387-432	71,5	61,2	67-68		
Cd(DMF)I ₂	79-94	16,7	6,0	385-425	83,4	74,1	76-77		
Hg(DMF)Cl ₂	77-98	22,2	15,2	150-177	78,8	73,7	121-123		
Hg(DMF)Br ₂	55-77	16,9	11,7	147-179	83,1	79,8	92,5-93,5		

* O Cd(DMF)₂Cl₂ apresenta uma terceira etapa de perda de massa entre 507 e 563°C onde Δm calculado = 55,6 % e Δm encontrado = 52,4 %.

ΔT ≡ Faixa de temperatura da etapa.

Δm ≡ % de perda de massa da etapa.

parando os adutos em grupos, de acordo com o metal correspondente.

4.2.1. Adutos de Zinco

Para os adutos de zinco as curvas termogravimétricas apresentam duas etapas de perda de massa que correspondem respectivamente à saída do ligante e dos haletos metálicos. Os compostos de estequiometria 1:2 sempre começam a se decompor em temperaturas mais baixas que os de estequiometria 1:1, mas as temperaturas finais de perda do ligante não diferem muito para adutos de um mesmo haleto metálico.

Nos adutos de cloreto de zinco, após se completar a segunda etapa de perda de massa ainda permanece um resíduo de cerca de 12% da massa inicial, possivelmente constituído de oxi-cloreto de zinco. Este fato foi verificado também em adutos com DMA (47).

Para os adutos de cloreto e brometo de zinco, após a segunda etapa ainda aparece uma pequena perda de massa, já observada anteriormente (47), mas também não identificado. Sob o ponto de vista quantitativo, a decomposição dos brometos apresenta bons resultados, o que não ocorre para os iodetos, nos quais depois da perda parcial do ligante verificada na primeira etapa, a massa continua a diminuir lentamente antes da saída do sal.

4.2.2. Adutos de Cádmio

Neste grupo de compostos as curvas termogravi-

métricas apresentam duas ou três etapas rápidas de perdas de massa.

Para o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, que apresenta três etapas de perda de massa, cada uma das duas primeiras corresponde à saída de uma molécula de DMF e a terceira é atribuída à saída do próprio sal. A faixa de temperatura em que sai o segundo ligante deste aduto ($157\text{--}199^\circ\text{C}$) é a mesma em que sai o ligante do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$.

O $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$ apresenta uma etapa de perda de massa entre 133 e 154°C e outra entre 476 e 537°C que caracterizam respectivamente a saída da DMF e do brometo de cádmio.

O $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ apresenta inicialmente uma inflexão acentuada entre 57 e 99°C , durante a qual a perda de massa é maior do que aquela correspondente a saída do primeiro ligante. Posteriormente, a massa diminui lentamente até que entre 387 e 432°C se verifica outra perda de massa rápida. Para o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$ entre 79 e 94°C ocorre uma diminuição de massa que não representa a saída total do ligante. Daí em diante, a curva termogravimétrica se comporta como a curva do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$, após a primeira inflexão. Nos dois casos, a última etapa é atribuída à saída de iodeto de cádmio.

4.2.3. Adutos de Mercúrio

Os adutos de mercúrio estudados, fornecem curvas termogravimétricas muito parecidas entre si. Nos dois casos são verificadas duas etapas de perda de massa. Para o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$, a primeira etapa se verifica entre 77 e 98°C e corresponde à saída parcial do ligante. Depois a massa continua

a diminuir lentamente e entre 150 e 177°C, ocorre a segunda etapa rápida, que é atribuída a saída do sal. Com o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$ a primeira etapa ocorre entre 55 e 77°C e a segunda entre 147 e 170°C.

As diminuições lentas nas massas das amostras observadas nas curvas termogravimétricas após a saída parcial do ligante nos adutos de iodeto de zinco, iodeto de cádmio, cloreto e brometo de mercúrio, provavelmente são causadas pela saída de compostos intermediários ou de misturas formadas durante a obtenção das curvas (84).

Quantitativamente os resultados obtidos não são muito bons, em virtude da natureza das reações e também de outros fatores inerentes ao método (85). Porém, de um modo geral os valores obtidos ratificaram as estequiometrias indicadas pelas análises elementares.

4.3. Intervalos de "Fusão"

Os intervalos de temperatura em que aparentemente ocorre fusão dos adutos são apresentados na tabela 4.2 ao lado dos resultados de termogravimetria. Para decidir-se estes intervalos são realmente determinados por processos de fusão, é necessário compará-los com as faixas de temperatura em que ocorre decomposição dos adutos.

Em primeiro lugar, podemos verificar que os intervalos de "fusão" detectados estão contidos dentro dos intervalos de decomposição encontrados por termogravimetria, exceto para os adutos de zinco de estequiometria 1:1. Em segundo lugar, para os adutos $\text{Cd}(\text{DMF})_n\text{Cl}_2$ ($X = \text{Cl}$ e Br), nenhuma fusão

foi observada até 340°C , mas suas decomposições ocorrem em temperaturas inferiores a esta. Por último, quando se repete o processo de fusão para os adutos, em nenhum dos casos os resultados se reproduzem.

Estes dados indicam portanto que, para os adutos preparados neste trabalho, não existe propriamente uma temperatura de fusão e os processos de liquefação que observamos correspondem à decomposição dos adutos.

4.4. Espectros de Massa

O espectro de massa do ligante apresentou o pico molecular ($m/e = 73$), além de diversos outros correspondentes ao fracionamento da molécula. Dos fragmentos detectados, os principais resultam da clivagem na ligação entre o nitrogênio e o carbono do grupo carbonila (86).

Os resultados obtidos indicaram, para a DMF a 35°C , as seguintes relações (m/e) para os picos observados:

73 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 58 CH_3NCOH , 57 CH_3NCO , 45 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, 44 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, 44 CH_3COH , 43 CH_3CO e 42 CH_2CO .

Com relação aos espectros de massa dos adutos, em nenhum caso foi observado o respectivo pico molecular. Para os compostos de zinco e de cádmio, os picos observados são os mesmos encontrados nos espectros do ligante livre. Nos espectros dos compostos de mercúrio, além dos picos correspondentes à DMF e aos seus fragmentos, também aparecem picos representativos de isótopos dos haletos, do mercúrio e de combinações entre estes.

Como ilustração, apresentamos os resultados obtidos pa

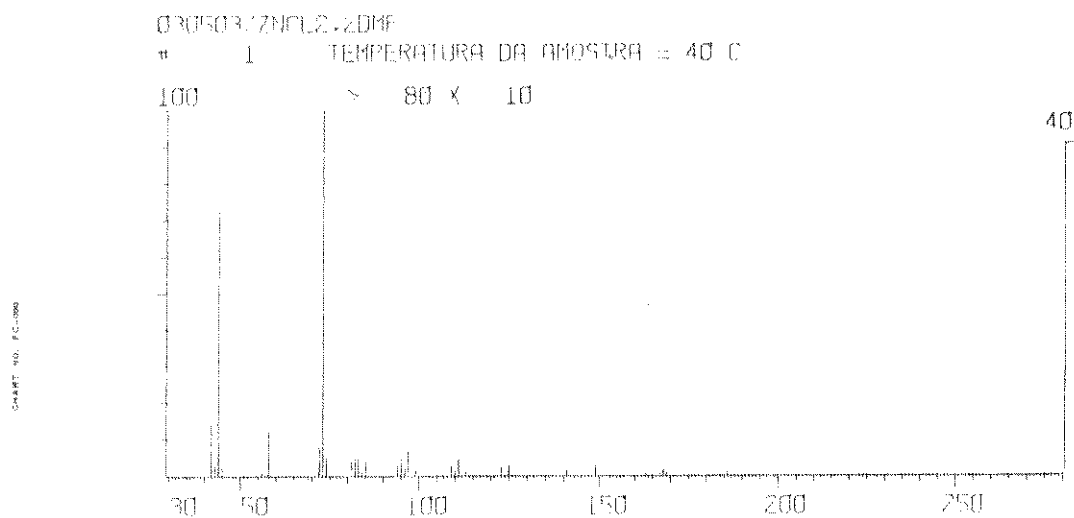


Figura 4.4. Espectro de massa do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$.

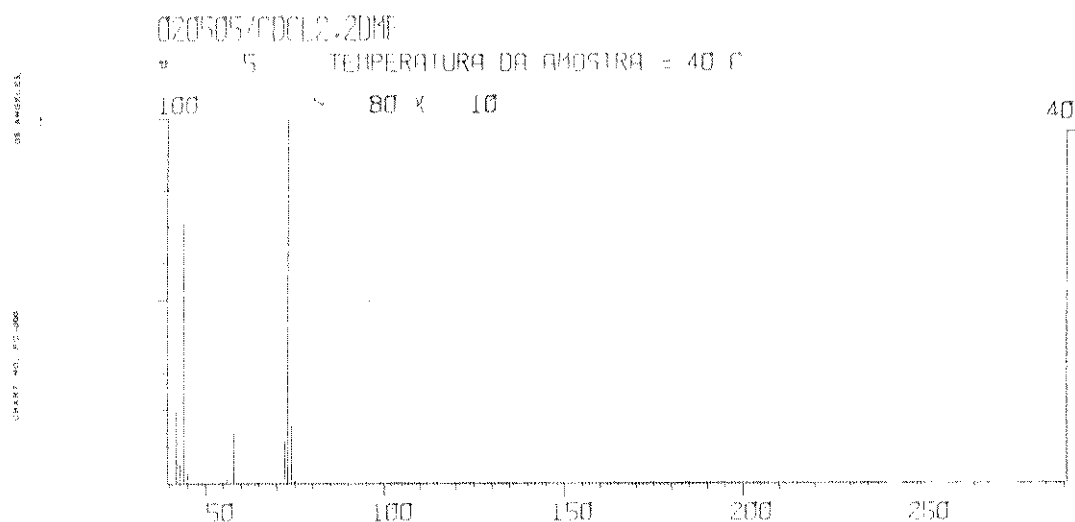


Figura 4.5. Espectro de massa do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$.

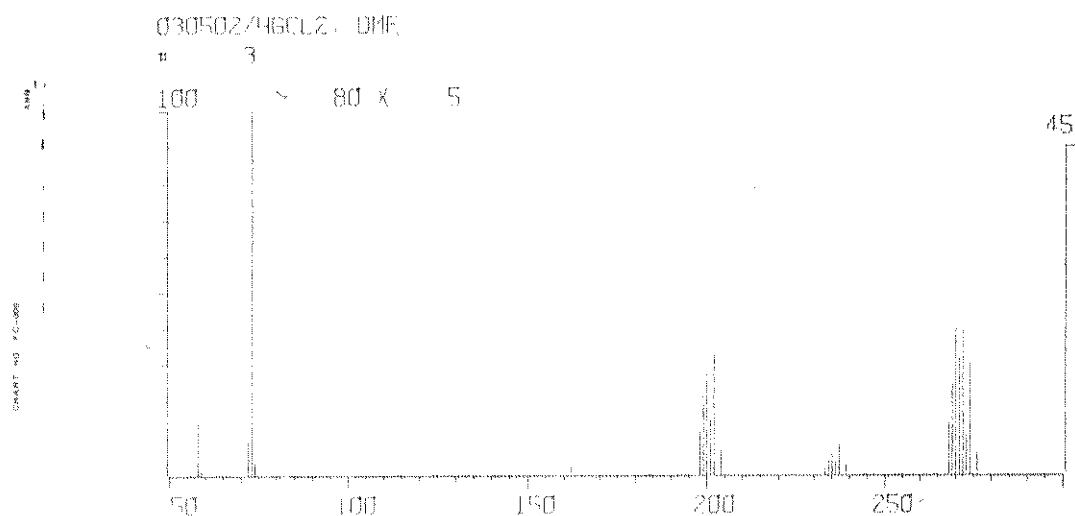


Figura 4.6. Espectro de massa do $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$.

ra os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$, cujos espectros de massa são mostrados nas figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

Para o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ nos espectros obtidos a 40°C , as relações (m/e) observadas para os picos foram:

73 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 57 CH_3NCO , 44 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$, 44 CH_3COH e 42 CH_2CO .

Para o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ também a 40°C as relações (m/e) para os picos observados foram:

73 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 57 CH_3NCO e mais um conjunto de picos em torno de 200 Hg, outro em torno de 236 HgCl e outro em torno de 271 HgCl_2 .

O fato de não aparecerem picos moleculares dos adutos nos espectros de massa, reforça a hipótese de que os adutos não existem no estado gasoso.

Comportamento semelhante foi observado para adutos de zinco, cádmio e mercúrio com N,N-dimetilacetamida (47), N-(2-piridil)acetamida (87), fosfinóxidos (88,89) e uréias (51) em trabalhos realizados anteriormente neste Instituto.

4.5. Determinações das Condutâncias Molares

Os solventes utilizados em medidas de condutividade, segundo Geary (91), devem apresentar alta constante dielétrica, baixa viscosidade, baixa condutividade específica, fácil purificação e fraca capacidade doadora perante íons metálicos. Um solvente com estas características, é praticamente impossível de ser conseguido. Porém, o nitrometano é um dos que apresenta propriedades físicas e químicas que mais se aproxima destas, possibilitando boas medidas de condutividade.

Em nosso trabalho, por problema de solubilidade, o nitrometano só pode ser usado para as medidas de condutividade específica relativas aos adutos de zinco e mercúrio. Para os adutos de cádmio estas medidas foram feitas em etanol.

Além do nitrometano e do etanol, procuramos utilizar acetona na determinação das condutâncias molares das soluções dos adutos, mas para os adutos de cloreto de cádmio isto não foi possível, também por problema de solubilidade.

Nos adutos aqui estudados, além da DMF, os haletos tam**~** estão coordenados ao metal (ver capítulo 1). Assim, nas soluções, é possível ocorrer substituição da DMF por moléculas do solvente e/ou ionização de $M-X$, dependendo da donicidade do solvente. Além disto, se o solvente apresenta alta constante dielétrica, pode ocorrer ainda a dissociação do par iônico $M^{n+} S X^-$ (90). Esta dissociação é evidenciada experimentalmente pelas condutâncias molares das soluções.

Geary (91), baseado em dados existentes na literatura, estabeleceu faixas de valores de condutâncias molares caracteriísticas de cada tipo de eletrólito possível de existir em soluções milimolar, nos solventes de uso mais frequente e, estes valores para o nitrometano, etanol e acetona, são apresentados na tabela 4.3.

Os dados obtidos neste trabalho estão relacionados na tabela 4.4 e como pode ser visto, por comparação com a tabela 4.3, todos os valores de condutância molar dos adutos, estão dentro da faixa de não eletrólitos. Podemos concluir portanto, que nas soluções dos adutos estudadas, os haletos permanecem coordenados ao metal apesar das interações com os solu

Tabela 4.3. Faixas de condutâncias molares para cada tipo de eletrólito em nitrometano, etanol e acetona (90).

Tipo de eletrólito	Nitrometano $\Lambda_{M/B}$	Etanol $\Lambda_{M/B}$	Acetona $\Lambda_{M/B}$
não eletrólito	<75	<35	<100
1:1	75-95	35-45	100-140
1:2	150-180	70-90	160-200
1:3	220-260	120?	270?
1:4	290-330	160?	360

Tabela 4.4. Condutância dos adutos nos solventes utilizados.

	Nitrometano		Acetona		Etanol	
	C/A	$\Lambda_{M/B}$	C/A	$\Lambda_{M/B}$	C/A	$\Lambda_{M/B}$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	1,00	3,95	1,08	9,86		
Zn(DMF)Cl ₂	0,86	4,08	0,96	10,45		
Zn(DMF) ₂ Br ₂	0,66	5,29	0,90	1,67		
Zn(DMF)Br ₂	1,02	4,12	0,81	2,07		
Zn(DMF) ₂ I ₂	1,00	4,52	0,71	2,00		
Zn(DMF)I ₂	0,85	5,17	0,61	2,53		
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	-	-	-	-	0,86	5,88
Cd(DMF)Cl ₂	-	-	-	-	1,22	4,39
Cd(DMF)Br ₂	-	-	0,63	11,55	0,95	3,82
Cd(DMF) ₂ I ₂	-	-	0,52	10,65	1,18	2,05
Cd(DMF)I ₂	-	-	0,73	10,43	0,88	1,90
Hg(DMF)Cl ₂	0,67	3,00	0,71	2,31		
Hg(DMF)Br ₂	0,66	1,32	0,81	1,86		

A = mmol.dm⁻³ B = ohm⁻¹.cm².mol⁻¹. C = concentração.
 Λ_M = condutância molar.

ventes, como já foi observado em soluções de adutos semelhantes (47,51,92).

As possíveis substituições da DMF por moléculas de solventes serão estudadas adiante através de ressonância magnética nuclear protônica e calorimetria de solução.

4.6. Diagramas de Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram feitos com o objetivo de verificar a existência de isomorfismo entre os adutos, para facilitar a interpretação dos espectros vibracionais e dos parâmetros termoquímicos obtidos.

Na análise dos resultados, a conversão dos ângulos de difração em distâncias interplanares, foi feita através de tabela já existente (93) e as intensidades relativas das linhas observadas nos difratogramas, foram estabelecidas atribuindo-se o valor numérico 10 para a linha de maior intensidade em cada difratograma. Os dados obtidos são apresentados nas tabelas 4.5, 4.6 e 4.7 respectivamente para os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$, $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e I), $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br e I) e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br).

Os dados da tabela 4.5 mostram que o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ difere estruturalmente dos adutos de cádmio, e que estes também parecem ser diferentes entre si. O polimorfismo verificado entre o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ e os adutos de cádmio, já era esperado, pois em geral o zinco forma compostos de coordenação tetraédricos, enquanto que entre os compostos de cádmio predomina a geometria octaédrica (1,2,5,94).

A diferença estrutural entre o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e o

$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ talvez possa ser explicada pela diferença volumétrica entre o cloreto e o iodeto, o que possibilitaria a formação de estrutura octaédricas com diferentes distorções para cada caso.

Para os adutos $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I) os dados da tabela 4.6 sugerem a existência de isomorfismo para os adutos de cloreto e brometo, enquanto o aduto de iodeto seria estruturalmente diferente. Esta diferença talvez seja determinada por uma distorção estrutural do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$ em relação aos outros dois compostos de cádmio de mesma estequiometria, como foi sugerido no caso anterior.

Por último, os dados relativos aos adutos de mercúrio (tabela 4.7), como era de se esperar com base em diversos trabalhos já realizados sobre compostos semelhantes (91,95), indicam que o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$ são isomórficos.

Tabela 4.5. Dados relativos aos difratogramas de raios-X dos adutos $\text{Zn(DMF)}_2\text{I}_2$ e $\text{Cd(DMF)}_2\text{X}_2$ (X = Cl e I).

$\text{Zn(DMF)}_2\text{I}_2$		$\text{Cd(DMF)}_2\text{Cl}_2$		$\text{Cd(DMF)}_2\text{I}_2$	
I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$
1,6	9,02	0,3	10,16	10,0	10,20
2,4	8,60	10,0	9,20	1,8	9,82
1,5	8,11	1,4	8,45	1,6	7,62
8,2	7,32	1,0	6,70	0,6	7,02
2,8	7,22	3,1	6,38	2,5	6,42
1,9	6,78	0,1	5,47	1,7	6,26
1,8	6,69	0,3	5,42	0,8	5,95
3,0	6,51	0,7	5,03	1,1	5,52
8,0	6,15	0,5	4,79	0,2	5,33
10,0	6,07	1,4	4,64	0,2	5,13
1,3	5,16	1,0	4,23	0,3	3,95
2,5	4,90	1,7	4,07	0,4	3,90
0,8	4,71	0,2	3,93	1,7	3,86
6,9	4,54	0,7	3,88	2,8	3,80
3,0	4,41	0,5	3,62	1,7	3,77
3,2	4,30	0,2	3,57	1,1	3,71
6,3	4,15	0,5	3,44	3,8	3,56
8,6	4,00	0,1	3,36	0,9	3,48
7,5	3,96	0,3	3,19	0,4	3,10
4,0	3,90	0,3	3,07	0,3	3,07
4,0	3,85	0,7	3,89	0,3	2,88
5,6	3,67	0,9	2,85	0,4	2,86
2,0	3,56	0,9	2,75	0,8	2,85
3,8	3,53	0,2	2,63	0,4	2,60
4,2	3,44	0,2	2,57	0,2	2,51
5,1	3,41	0,1	2,52	0,2	2,24
2,7	3,18	0,3	2,49	0,2	2,21
1,3	3,06	0,4	2,47	0,2	2,19

Tabela 4.6. Dados relativos aos difratogramas de raios-X dos adutos $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br e I}$).

$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$		$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$		$\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$	
I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$
3,9	9,77	7,0	9,19	5,3	9,40
9,0	9,15	10,0	8,66	10,0	9,02
10,0	8,47	0,6	6,75	1,9	4,74
1,7	6,70	0,3	5,43	0,4	4,53
0,8	6,35	2,4	5,12	2,0	4,10
0,8	5,33	2,9	4,64	1,2	3,67
4,3	5,02	2,2	4,35	3,5	3,52
2,5	4,59	2,7	3,97	1,5	3,46
0,7	4,29	2,9	3,42	1,1	3,44
1,9	4,25	0,8	3,35	5,0	3,37
1,5	3,93	0,7	3,09	1,3	3,25
0,6	3,56	2,5	2,98	0,9	3,19
0,7	3,42	0,5	2,82	2,0	3,05
0,8	3,36	1,6	2,60	0,6	2,86
0,5	3,28	2,6	2,53	0,4	2,78
0,9	3,20	0,8	2,33	0,8	2,67
1,2	3,08	1,5	2,28	1,0	2,60
0,7	2,99	0,6	2,16	0,7	2,47
0,7	2,90	0,7	2,07	0,6	2,40
1,0	2,83	0,6	2,01	0,6	2,32
0,6	2,67			0,4	2,24
0,4	2,62			0,7	2,01
1,4	2,49				
1,1	2,26				
0,9	2,14				
0,6	1,96				

Tabela 4.7. Dados relativos aos difratogramas de raios-X dos adutos $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$.

$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$		$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$	
I/I_0	$d/\text{\AA}$	I/I_0	$d/\text{\AA}$
10,0	10,57	10,0	10,52
1,6	6,02	1,2	6,10
1,3	5,23	0,9	5,25
0,6	5,04	-	-
0,4	4,44	1,6	4,52
0,6	4,37	0,8	4,33
0,5	4,30	-	-
1,9	4,25	-	-
0,4	4,04	0,5	4,11
0,4	3,88	0,4	3,97
0,6	3,20	1,8	3,26
0,6	3,14	0,3	3,13
0,3	3,05	0,5	3,06
0,3	3,00	-	-
-	-	0,4	2,80
0,3	2,74	-	-
-	-	0,3	2,58
0,3	2,51	0,3	2,51
0,2	2,36	0,3	2,35
-	-	1,0	2,26
0,3	2,10	0,4	2,15

4.7. Ressonância Magnética Nuclear Protônica

Nos experimentos de RMN são determinadas as frequências correspondentes às transições de spin dos núcleos. As transições entre dois níveis quânticos, dependem do ambiente magnético em que os núcleos se encontram e, conseqüentemente, os resultados experimentais refletem as condições deste ambiente.

Nos aparelhos de RMN em geral, existe um campo magnético estático, cuja função é a de promover a separação entre os níveis quânticos dos spins nucleares (efeito Zeeman) da substância em estudo. Após esta separação, um campo magnético oscilante (rádio frequência) é aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático, com a finalidade de fornecer as frequências capazes de satisfazer as condições de ressonância (96).

A frequência de ressonância característica de cada núcleo depende da blindagem magnética que lhe é conferida pelos elétrons (97). Esta blindagem faz com que o campo efetivo sobre o núcleo seja diferente do campo aplicado sobre a amostra, como expressa a equação:

$$H_n = H_o (1 - \sigma) \quad (\text{eq. 4.1})$$

onde $H_n \equiv$ campo efetivo sobre o núcleo

$H_o \equiv$ campo aplicado sobre a amostra

$\sigma \equiv$ constante de blindagem.

Existem diversos fatores ligados ao envolvimento eletrônico que influem sobre a blindagem magnética dos núcleos e, destes fatores, dependem os valores das respectivas constantes de blindagem (97,98).

Para a N,N-dimetilformamida, em virtude do caráter de dupla ligação em C-N (vide item 1.2), cada grupo de prótons a apresenta constante de blindagem diferente e, em consequência disto, nos espectros de RMP aparece um singlete em 492 cps e um dublete em 171 e 181 cps, causados respectivamente pelos hi drogênios da carbonila e dos grupos metílicos cis e trans (17, 18).

Os solventes utilizados em trabalhos de RMP devem ser quimicamente o mais inerte possível e possuir distribuição eletrônica simétrica para não interagir com o soluto (97). Assim, o tetracloreto de carbono por apresentar estas características e ainda por não possuir nenhum próton, seria o solvente ideal, seguido pelo deuteroclorofórmio e pelo dissulfeto de carbono. Porém, por problema de solubilidade dos adutos preparados, não foi possível utilizar estes solventes e então usamos o cloreto de metileno que também fornece resultados satisfatórios (18).

Neste trabalho, além dos espectros de RMP do ligante e dos adutos de cloreto de zinco que já foram estudados em outros trabalhos (17,18), também foram obtidos os espectros dos adutos de brometo e iodeto de zinco. Estes espectros são mostrados nas figuras de 4.7 a 4.13, e os dados correspondentes estão relacionados na tabela 4.8.

Como pode ser observado, nos espectros dos adutos os picos correspondentes aos prótons metílicos do ligante permanecem separados em solução. Este fato já foi constatado em espectros de RMP de outros compostos com DMF (18,99,100) e indica que o caráter parcial da dupla ligação CN também existe nas soluções dos adutos, sugerindo que a coordenação metal-ligante

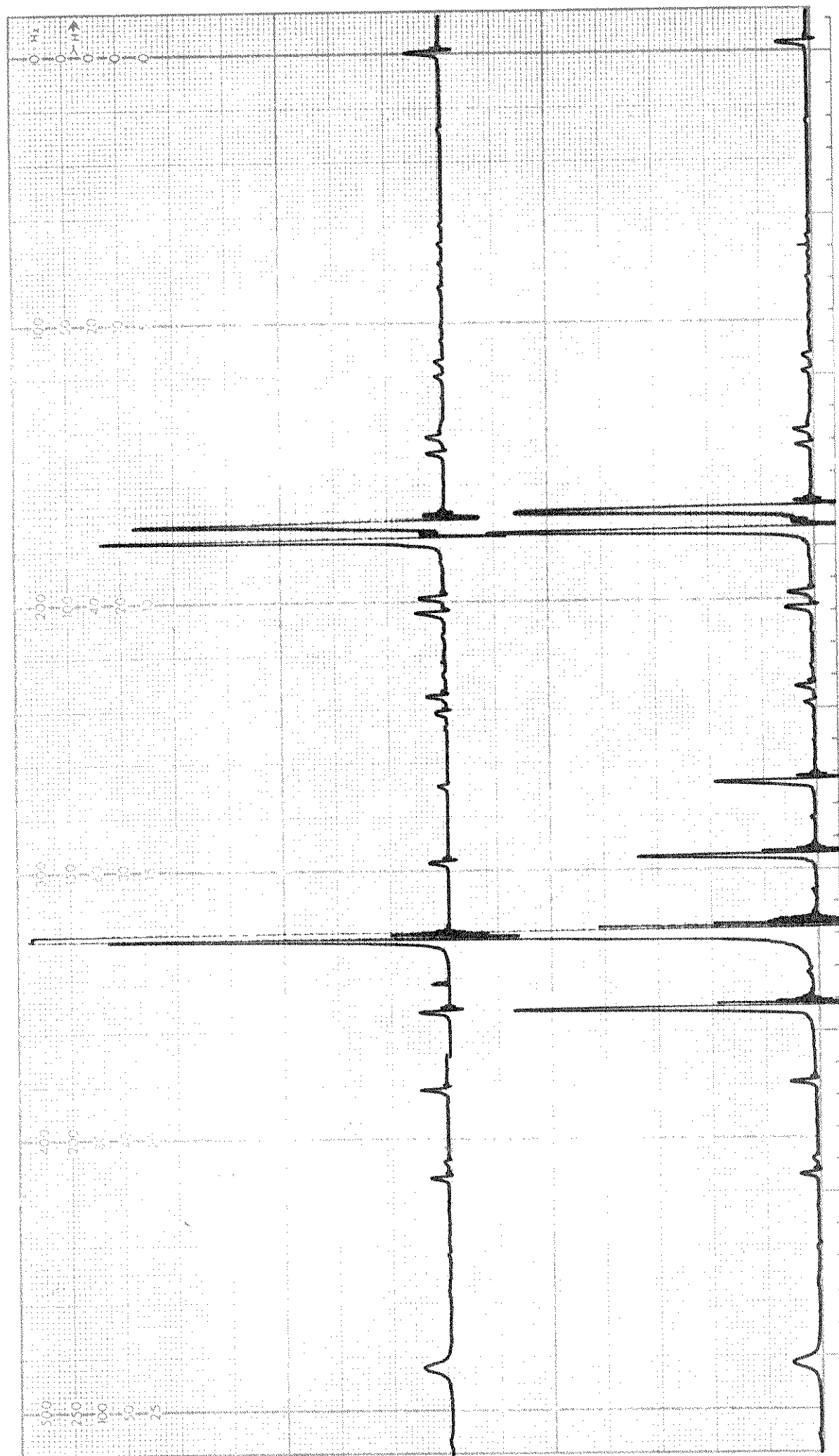


Figura 4.7. Espectro de RMP da DMF.

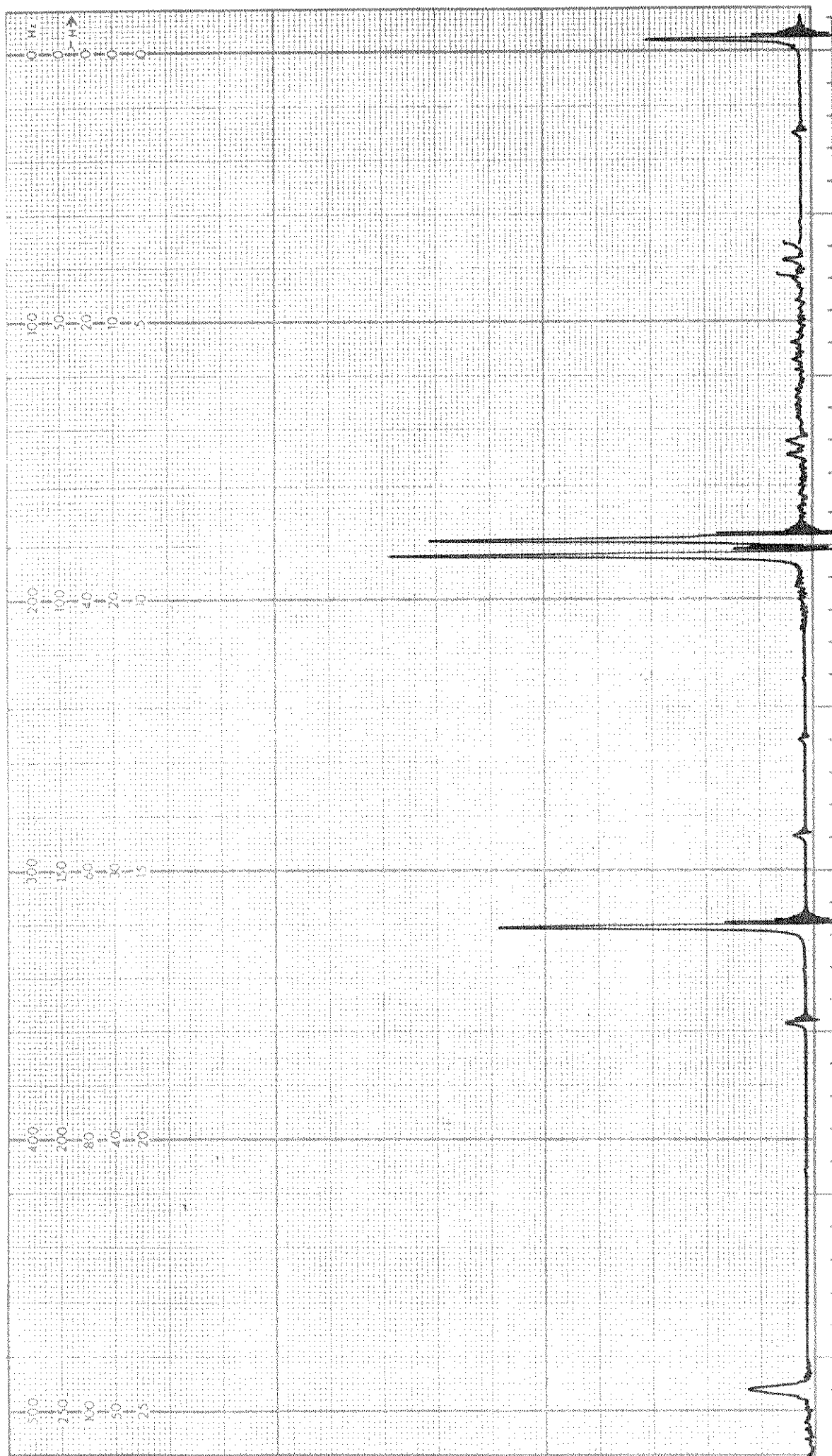


Figura 4.8. Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$.

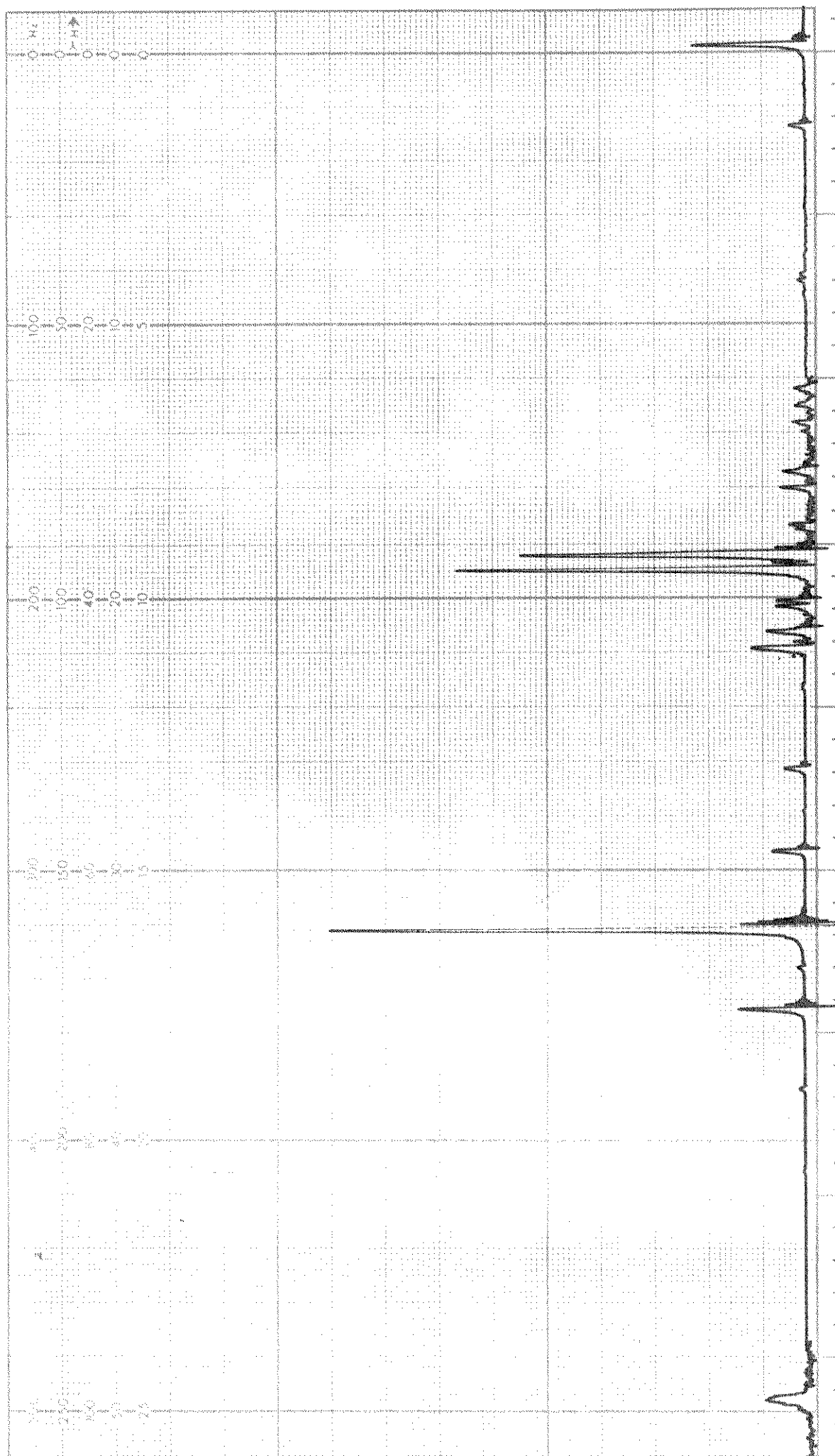


Figura 4.9. Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$.

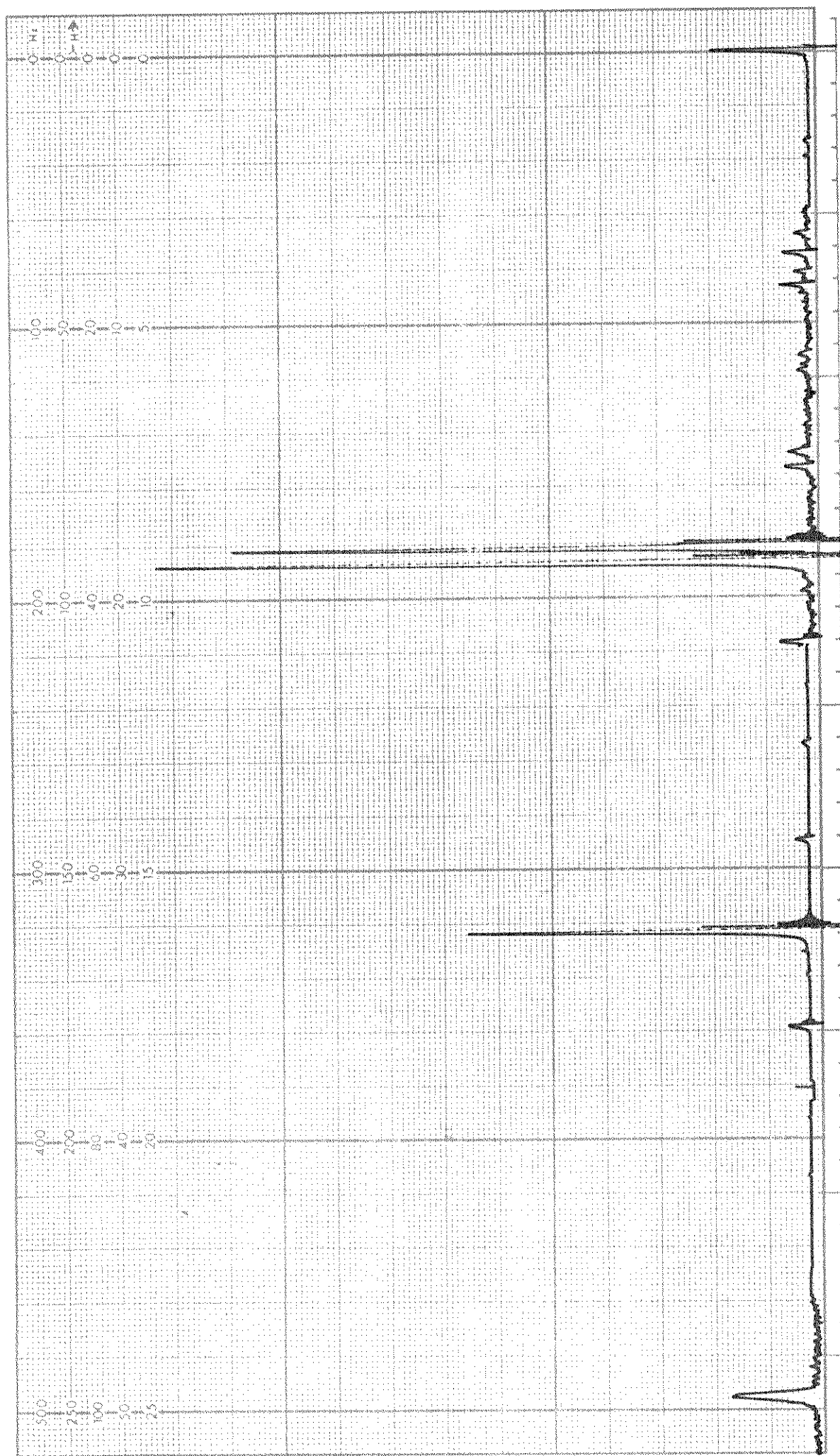


Figura 4.10. Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$.

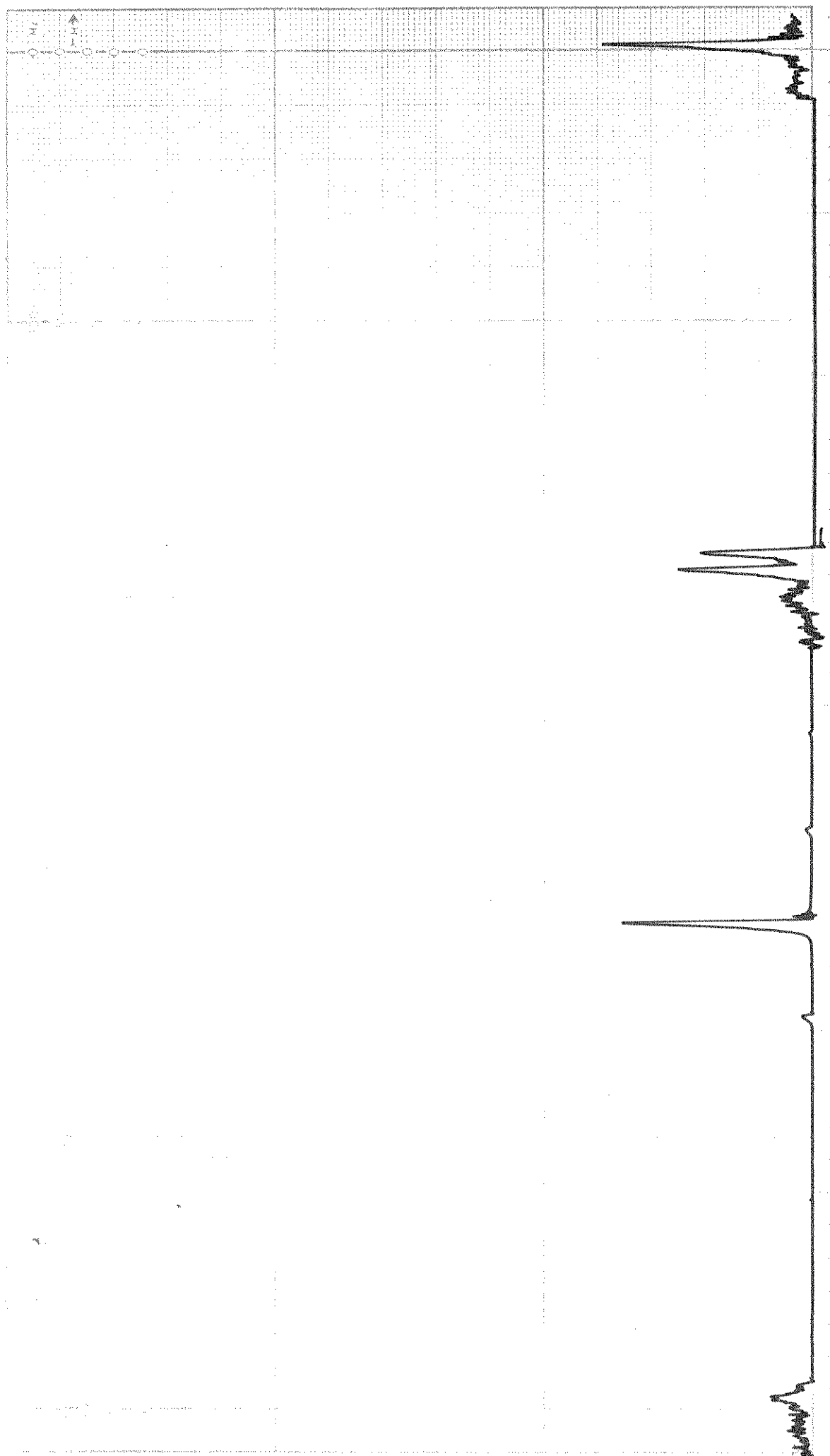


Figura 4.11. Espectro de RMP do $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2$.

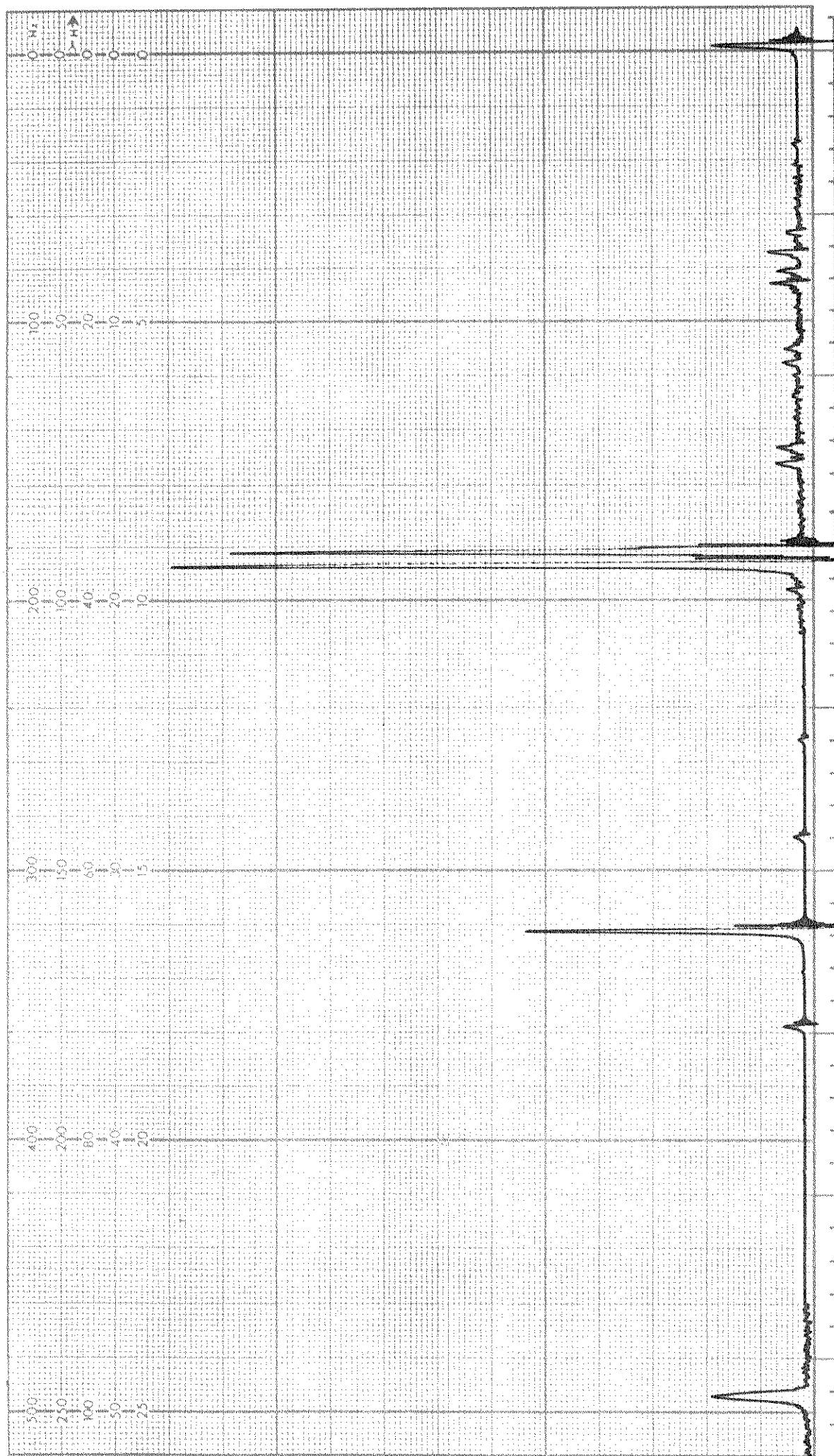


Figura 4.12. Espectro de RMP do $\text{Zn(DMF)}_2\text{I}_2$.

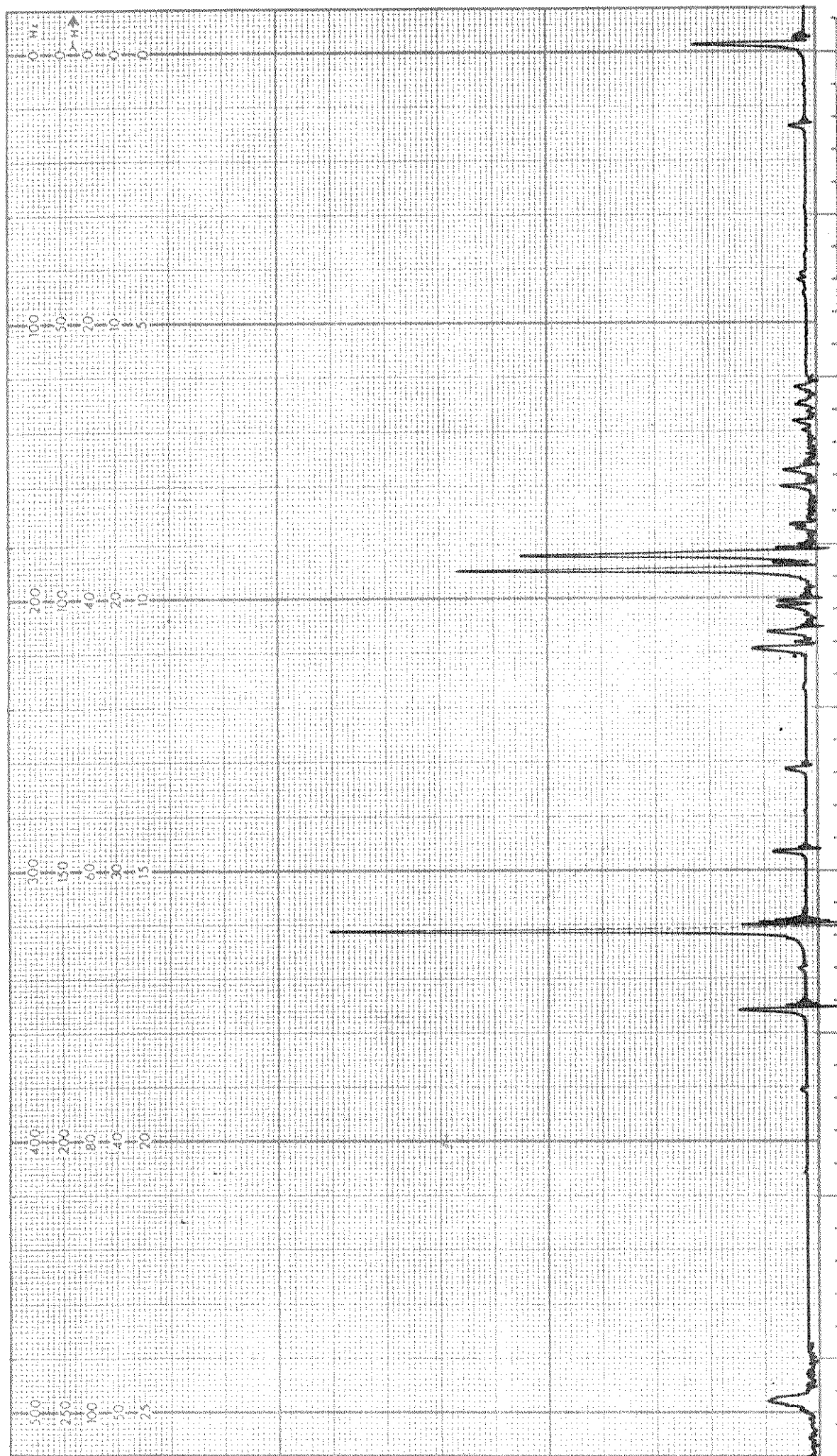


Figura 4.13. Espectro de RMP do $\text{Zn(DMF)}\text{I}_2$.

te é feita pelo oxigênio da carbonila.

Tabela 4.8. Deslocamentos químicos para a DMF e os adutos em solução de cloreto de metileno.

Composto	I/cps	II/cps	III/cps
DMF (pura)	171	181	492
DMF	175	180	486
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	182	188	496
Zn(DMF)Cl ₂	188	192	498
Zn(DMF) ₂ Br ₂	184	190	496
Zn(DMF)Br ₂	186	192	498
Zn(DMF) ₂ I ₂	184	191	496
Zn(DMF)I ₂	187	192	498

I = prótons metílicos cis. II = prótons metílicos trans. III = próton aldeídico.

Outra observação feita, é que nos espectros dos adutos todos os picos sofrem pequenos deslocamentos para campo mais baixo em relação ao ligante livre. Isto pode ser explicado pelo efeito retirador de elétrons exercido pelo metal sobre o ligante e ratifica que a coordenação da DMF ao metal existe em solução de cloreto de metileno, sendo feita através da carbonila.

Além disto, também pode ser visto que para os adutos de estequiometria 1:1, os deslocamentos são maiores do que nos de estequiometria 1:2. Este fato talvez se deva à maior força de interação metal-ligante existente nos adutos de menores estequiometris, indicada pelos parâmetros termoquímicos (item 4.9).

4.8. Espectroscopia Vibracional

Na química de coordenação, a espectroscopia vibracional é utilizada para fornecer informações sobre a estrutura dos compostos e sobre as ligações entre as espécies coordenantes. Estas informações consistem nas frequências de vibração observadas nos espectros dos ligantes, dos sais e dos adutos formados entre estes.

As atribuições das frequências correspondentes a cada vibração podem ser feitas de várias maneiras, como análise de coordenadas normais, substituição isotópica, correlação empírica, etc. Porém, quando se deseja apenas identificar o(s) sítio(s) de ligação metal-ligante, em geral basta comparar o espectro do ligante coordenado com o do ligante livre (101). Este procedimento, apesar de nem sempre poder ser utilizado (102, 103), na maioria dos casos apresenta resultados satisfatórios.

Neste trabalho, tentaremos fazer algumas atribuições para as diversas bandas observadas nos espectros infravermelho, na faixa de 4000 a 160 cm^{-1} e nos espectros Raman abaixo de 450 cm^{-1} , usando para isto comparações com dados da literatura. Com estas atribuições, objetivamos um melhor esclarecimento sobre o sítio de coordenação metal-ligante, bem como sobre as possíveis estruturas dos adutos formados pelos haletos de zinco, cádmio e mercúrio com DMF.

4.8.1. Espectros Infravermelho na Faixa de 4000 a 400 cm^{-1}

Os espectros infravermelho do ligante e dos adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ são mostrados nas

figuras de 4.14 à 4.17 e os dados relativos a todos os espectros, nas tabelas de 4.9 à 4.12. Os símbolos encontrados ao lado das frequências, representam uma avaliação das suas intensidades relativas e recebem as denominações seguintes: vs - muito forte, s - forte, m - média, w - fraca, vw - muito fraca, sh - ombro e b - larga.

As bandas correspondentes às diversas frequências observadas no espectro da DMF, já foram atribuídas anteriormente por Kaufmann (23) e Durgaprasad (22). Estas atribuições são apresentadas na tabela 4.9, onde os símbolos ν , ρ e δ significam respectivamente estiramento, "rocking" e outras deformações, e os índices s e a, significam simétrico e assimétrico.

Para os adutos, apesar de alguns serem higroscópicos, em nenhum dos seus espectros foi verificada a existência de banda larga em 3600 cm^{-1} que seria indicativa da presença de água (101).

Comparando-se o espectro da DMF com os espectros dos adutos, pode-se verificar que a banda amida I, que é formada principalmente pelo estiramento CO e que aparece em 1678 cm^{-1} no ligante livre, em todos os adutos é deslocada para frequências mais baixas, sendo este fato coerente com coordenação através do oxigênio da carbonila (34,35,104).

Admitindo-se que esta hipótese seja correta, é de se esperar que todas as frequências dependentes deste grupo sofram alterações. Sendo assim, deveria ocorrer um aumento na frequência de vibração da banda amida II, que aparece em 1490 cm^{-1} no ligante livre, em virtude do aumento do caráter de dupla ligação em CN (35,104), cujo estiramento é o princi-

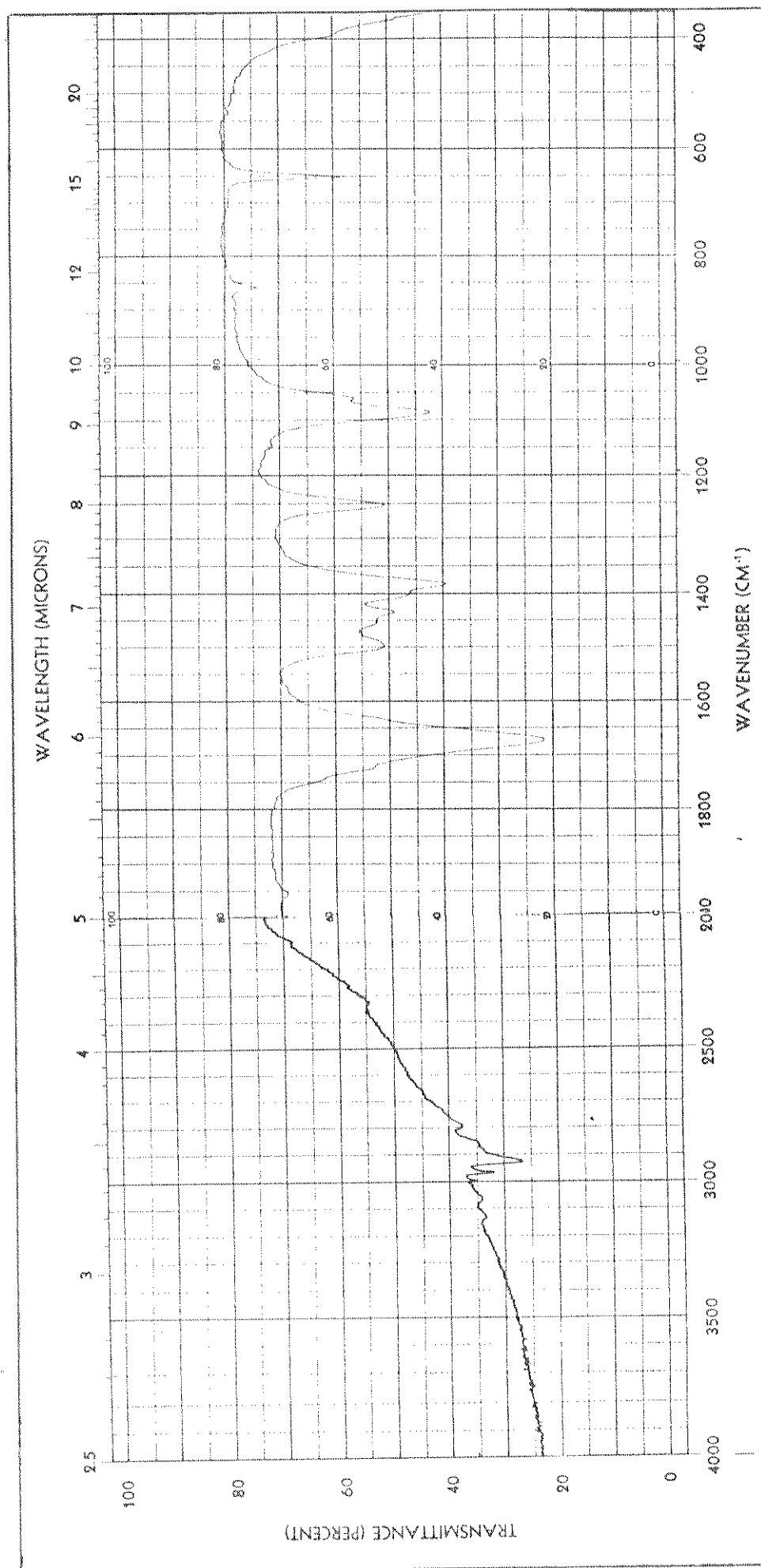


Figura 4.14. Espectro de infravermelho da DMF.

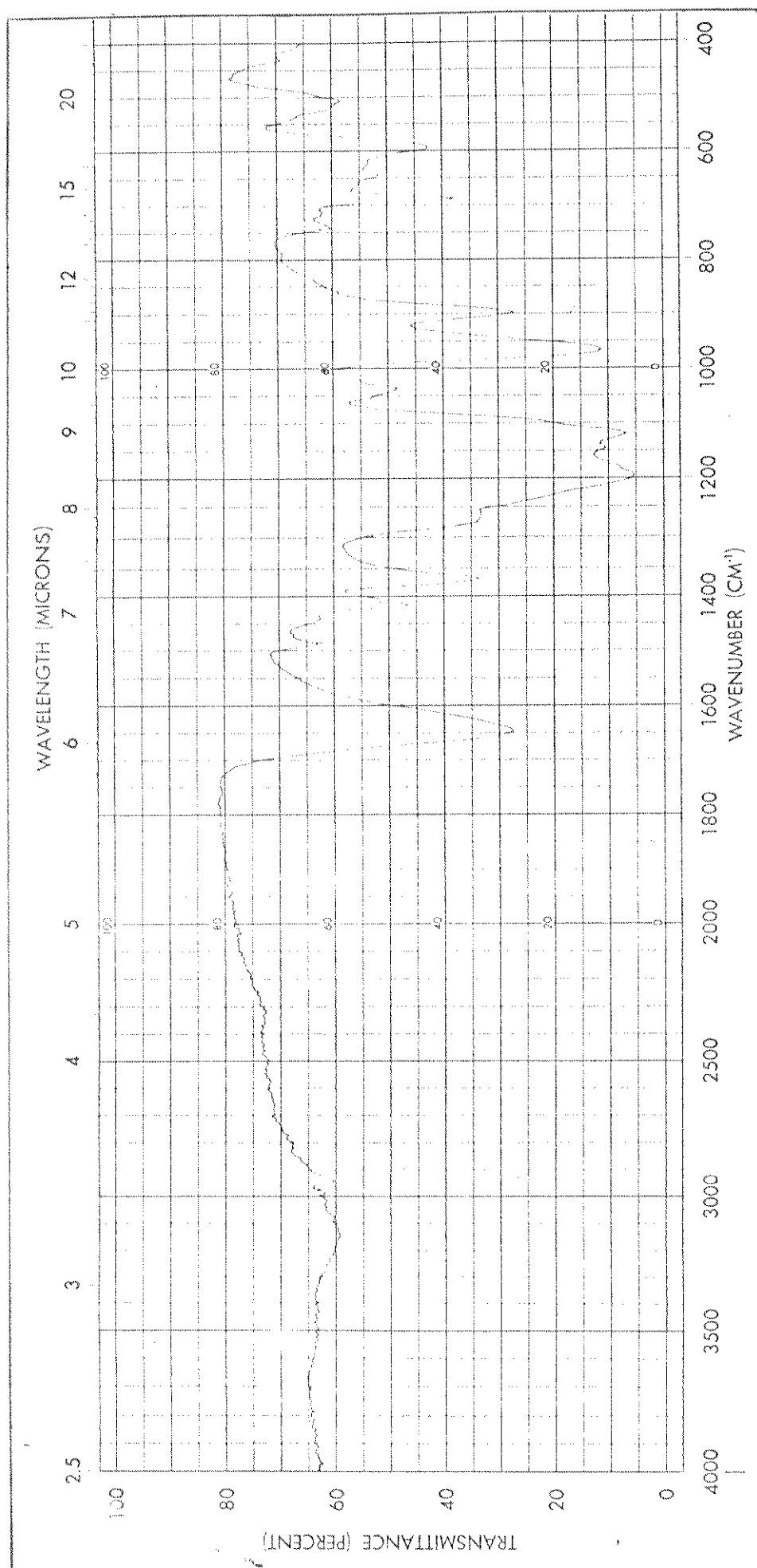


Figura 4.15. Espectro de infravermelho do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$.

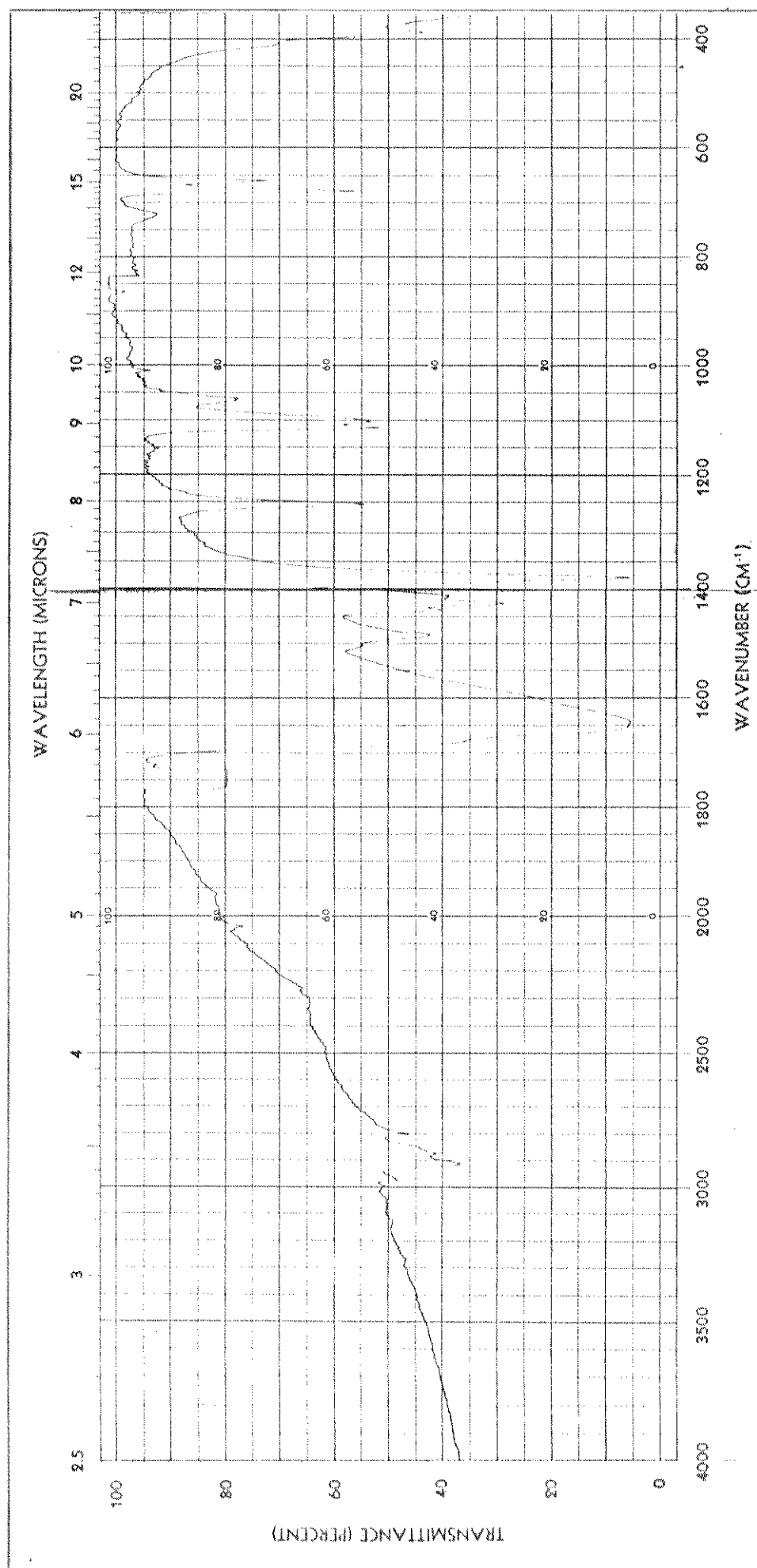


Figura 4.16. Espectro de infravermelho do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$.

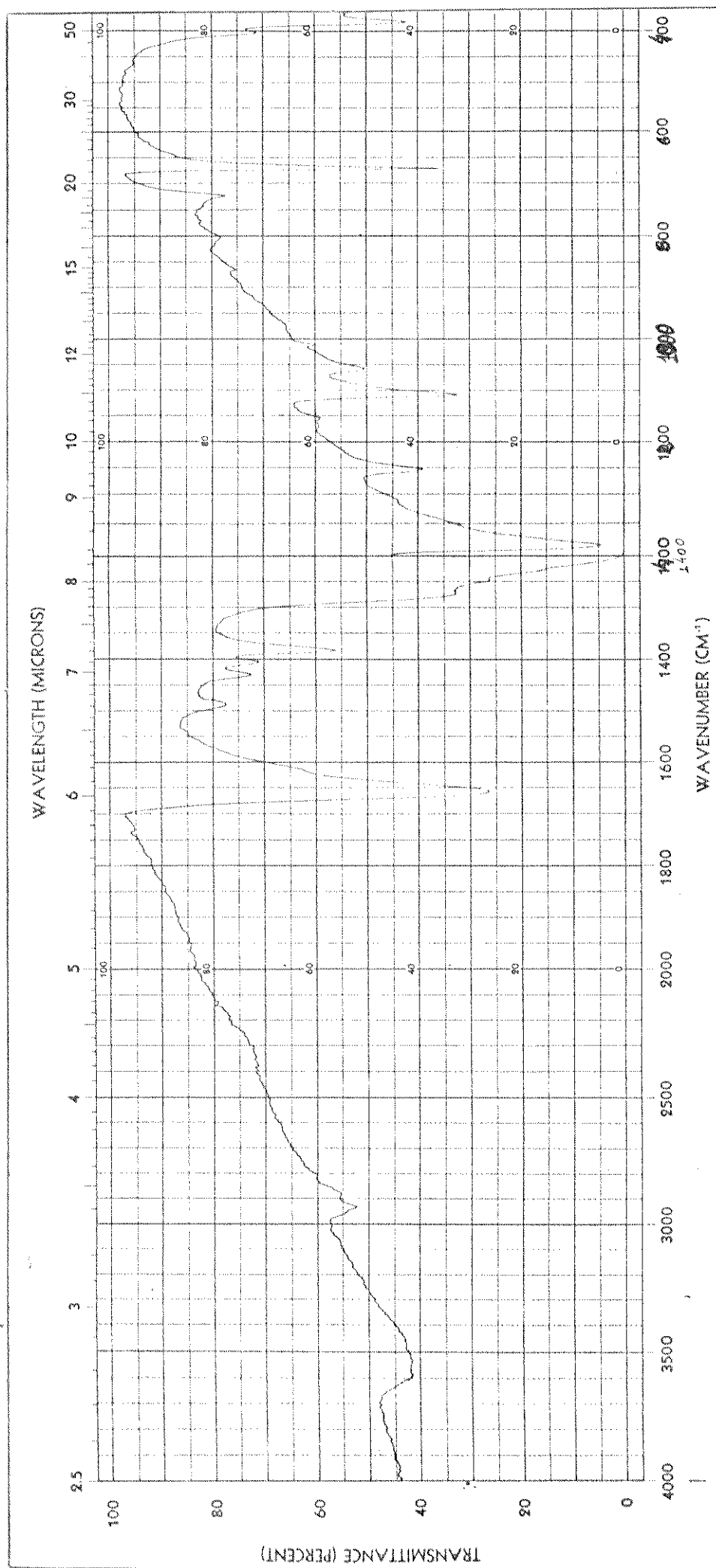


Figura 4.17. Espectro de infravermelho do $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$.

pal componente desta banda. Isto porém, só foi observado nos espectros do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$, fato este que pode ser explicado em função da complexidade da banda amida II, que também tem participação do estiramento CO e da deformação CN (22, 23).

Tabela 4.9. Frequências de vibração observadas e atribuições feitas no espectro da DMF.

Freq. observada/ cm^{-1}	Atribuição
2926 m	$\nu(\text{CH})$
2860 m	$\nu_s(\text{CH}_3)$
1678 vs	$\nu(\text{CO})\nu(\text{CN})\delta(\text{CH})$ Amida I
1490 m	$\nu(\text{CH})\nu(\text{CO})\delta(\text{CH})$ Amida II
1460 m	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1442 m	$\delta_a(\text{CH}_3)$
1408 m	$\delta_s(\text{H}_3)$
1390 s	$\delta(\text{CH})\nu(\text{CO})\nu(\text{CN})$ Amida III
1250 s	$\delta_a(\text{CH}_3\text{-N-CH}_3)$
1095 s	$\rho(\text{CH}_3)$
1067 m	$\rho(\text{CH}_3)$
865 w	$\nu_s(\text{CH}_3\text{-N-CH}_3)$
660 s	$\delta(\text{OCN})$ Amida IV
404 m	$\delta(\text{CH}_3\text{-N-CH}_3)$
353 s	$\delta(\text{CH}_3\text{-N-C})$
321 m	$\rho(\text{CH}_3\text{-N-CH}_3)\delta(\text{OCN})$

Nota: As denominações banda amida I, II, III e IV não constam nos trabalhos (22,23) em que foram feitas as atribuições aqui relacionadas.

A banda amida III, que no ligante livre aparece em 1390 cm^{-1} , nos adutos se desloca para frequências entre

Tabela 4.10. Frequências de vibração em cm^{-1} , observadas nos espectros infravermelho dos adutos de zinco.

$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$	$\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2$	$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	$\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2$
2990 vw	2988 vw	2980 vw	2980 vw	2972 vw	2974 vw
2935 vw	2935 vw	2938 vw	2926 vw	2937 vw	2922 vw
1750 vw	1750 w	2868 vw	2890 vw	2860 vw	2888 vw
1646 vs	1643 vs	1644 vs	1762 vw	1763 vw	1766 vw
1488 m	1486 m	1484 w	1652 vs	1648 vs	1647 vs
1443 m	1430 s	1443 vw	1484 m	1484 m	1482 m
1418 s	1420 vs	1438 vw	1435 vw	1451	1438 w
1373 vs	1402 sh	1414 m	1422 m	1438 sh	1416 s
1247 s	1375 s	1376 vs	1410 m	1416 s	1406 sh
1150 vw	1363 s	1248 s	1395 sh	1388 sh	1385 vw
1116 vs	1308 sh	1149 w	1360 vs	1368 vs	1366 vs
1057 m	1246 s	1114 vs	1244 s	1246 s	1246 s
1016 vw	1166 vw	1054 m	1150 w	1156 w	1152 vw
864 w	1118 s	1018 vw	1117 vs	1116 vs	1113 vs
722 vw	1057 m	1012 vw	1054 m	1060 m	1058 s
690 vs	1018 vw	970 vw	1018 vw	1018 vw	1014 w
415 s	970 vw	865 vw	970 vw	859 vw	970 vw
	885 vw	860 vw	872 vw	753 w	863 w
	858 vw	720 vw	842 w	712 vw	720 vw
	716 sh	690 vs	683 vs	683 vs	693 vs
	698 vs	412 s	415 s	411 s	665 sh
	420 s				414

1373 e 1380 cm^{-1} . Este abaixamento possivelmente reflete a participação do estiramento CO na coordenação.

Tabela 4.11. Frequências de vibração em cm^{-1} , observadas nos espectros infravermelho dos adutos de cádmio.

$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$	$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	$\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$
2974 vw	2938 vw	2970 vw	2964 vw	2970 vw
2916 w	2812 vw	2930 vw	2930 vw	2920 vw
2877 w	1752 vw	2875 vw	2865 vw	2886 vw
1649 vs	1658 vs	1722 vw	1648 s	1640 vs
1487 w	1493 w	1646 vs	1487 w	1480 w
1441 m	1449 m	1610 sh	1430 w	1435 sh
1430 s	1436 m	1487 w	1407 vw	1423 m
1417 m	1424 w	1430 s	1380 s	1410 sh
1376 vs	1392 sh	1418 sh	1255 w	1375 vs
1251 s	1380 s	1373 vs	1173 vw	1248 m
1111	1256 w	1256 s	1157 vw	1148 vw
1097 s	1172 vw	1158 w	1105 m	1108 s
1060 w	1117 m	1121 s	1063 vw	1058 w
1007 vw	1067 w	1056 m	1023 vw	1008 w
860 vw	1013 vw	1018 vw	741 sh	859 vw
717 vw	973 w	859 vw	677 m	719 vw
675 s	848 vw	713 vw	663 m	674 vs
406 sh	724 m	686 vs	407 vs	404 sh
	684 vs	411 m		
	404 s			

A banda amida IV, que corresponde principalmente à deformação OCN e no ligante livre aparece em 660 cm^{-1} , nos adutos assume valores entre 672 e 698 cm^{-1} , exceto no $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$ onde praticamente não se altera.

Tabela 4.12. Frequências de vibração em cm^{-1} , observadas nos espectros infravermelho dos adutos de mercúrio.

Hg(DMF)Cl ₂	Hg(DMF)Br ₂
2970 vw	2950 vw
2935 vw	2918 vw
2885 vw	2860 vw
1742 vw	2798 vw
1665 vs	1652 sh
1497 w	1620 vs
1437 w	1480 w
1414 w	1425 s
1380 s	1410 m
1252 m	1373 vs
1172 vw	1253 s
1152 vw	1152 vw
1107 s	1101 s
1057 w	1092 s
1010 vw	1059 m
971 vw	1016 sh
864 vw	865 m
722 vw	723 w
672 vs	661 vs
407 m	407 m

Todos estes resultados parecem indicar que a ordem de ligação diminui em CO e aumenta em CN, indicando que nos compostos estudados o oxigênio funciona como átomo doador. Além disto, um comportamento semelhante é muito comum em adutos formados com outros ligantes para os quais se atribui o grupo carbonila como doador (34,35,48,105,106). Consequentemente, parece não haver dúvida de que nos adutos preparados,

a coordenação metal-ligante se faz através da carbonila, como já havia sido indicado pelos espectros de ressonância magnética protônica.

4.8.2. Espectros Infravermelho e Raman em Região de Baixa Frequência

O uso de espectros Raman ao lado de espectros infravermelho é de grande utilidade no estudo das estruturas dos compostos, por causa das diferentes regras de seleção obtidas em cada método (107).

Nas duas últimas décadas, com o aparecimento de espectrofotômetros de duplo feixe, que são capazes de alcançar frequências menores do que 200 cm^{-1} e com a introdução do laser como fonte de excitação na obtenção de espectros Raman (108), tornou-se possível localizar as frequências de vibração metal-haleto bem como outras vibrações que ocorrem à baixas frequências.

Os primeiros estudos realizados com o objetivo de estabelecer as frequências de vibração M-X, foram feitos sobre sistemas do tipo MX_4^{n-} onde M = Mn, Fe, Co e Zn e X = haletos (109,110,111). Posteriormente, como uma continuação natural destes trabalhos, muitos pesquisadores começaram a realizar estudos sobre os espectros infravermelho e Raman em baixa frequência de compostos do tipo ML_mX_n (112,113,114).

De acordo com Ferraro (108), em geral as frequências de estiramento metal-haleto dentro de uma série de compostos de um mesmo metal, podem ser determinadas com precisão. Neste caso, observa-se uma diminuição da frequência com

o aumento da massa do haleto. Por exemplo, para as frequências de vibração observadas dentro da série MX_4^{n-} onde $X = Cl, Br$ e I , as relações entre as frequências de cada espécie são as seguintes: $\nu(M-Br)/\nu(M-Cl) \approx 0,77$ e $\nu(M-I)/\nu(M-Cl) \approx 0,64$ (108,114). Isto porém, só se verifica quando não existem diferenças estruturais entre os compostos, pois estas diferenças fazem aparecer outros fatores que neutralizam o efeito de massa (108).

Em compostos onde existem halogênios em ponte, as atribuições se tornam mais difíceis, pois pelo fato do halogênio ficar dividido entre dois átomos metálicos, a ligação $M-X$ torna-se mais fraca e conseqüentemente a respectiva frequência de vibração diminui em relação à frequência de $M-X$ terminal. Outros fatores, como a estereoquímica e o número de coordenação do átomo central, também contribuem para determinar a posição em que a frequência de vibração estará localizada (108).

As bandas de estiramento metal-oxigênio muitas vezes são intensas e largas no infravermelho e fracas no Raman, encontrando-se principalmente entre 500 e 200 cm^{-1} , podendo no entanto, alcançar até 1100 cm^{-1} , dependendo da massa atômica do metal e da natureza da ligação (108). As atribuições destas bandas nem sempre é uma tarefa fácil de ser executada, porque frequentemente (como ocorreu nos espectros dos compostos aqui estudados) podem aparecer próximas às outras vibrações, confundindo-se com estas.

Alguns dos espectros infravermelho e Raman em baixa frequência obtidos neste trabalho são mostrados nas figuras de 4.18 a 4.20 e na tabela 4.13 estão relacionadas to-

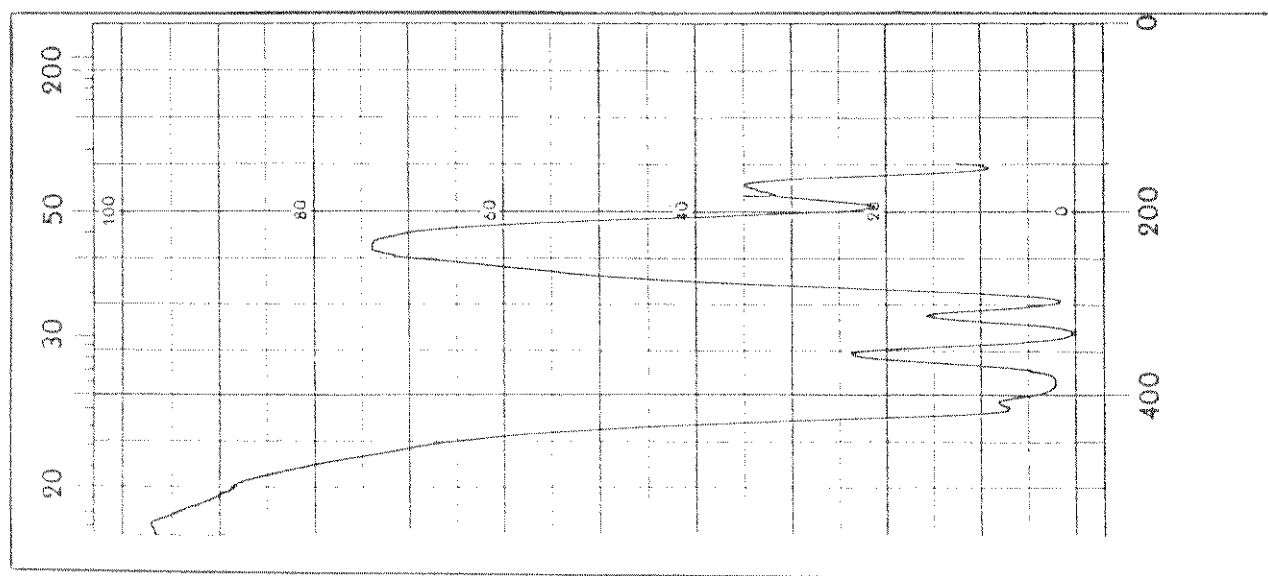
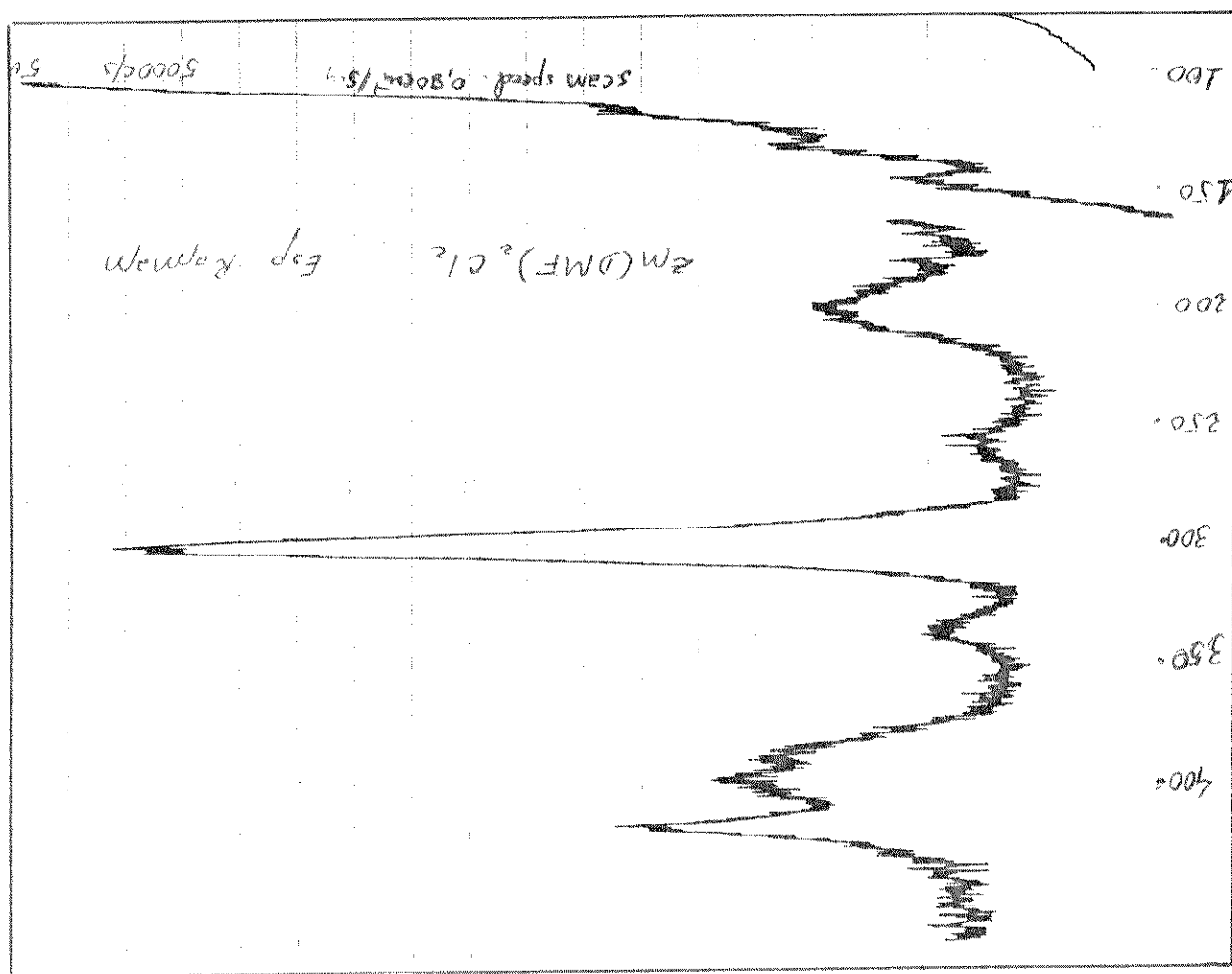


Figura 4.18. Espectros infravermelho e Raman do $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ em região de baixa frequência.

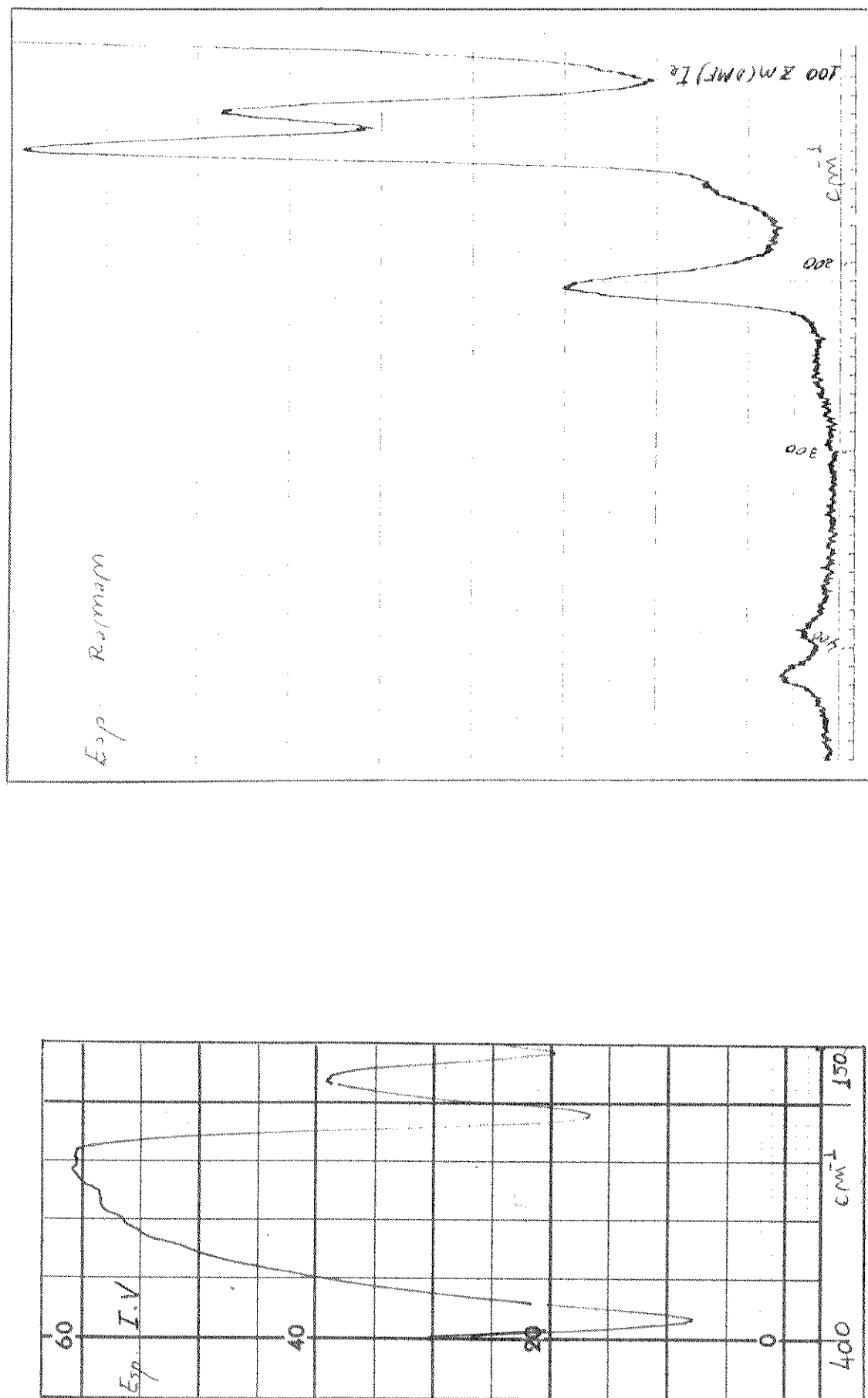


Figura 4.19. Espectros infravermelho e Raman do $\text{Zn(DMF)}\text{I}_2$ em região de baixa frequência.

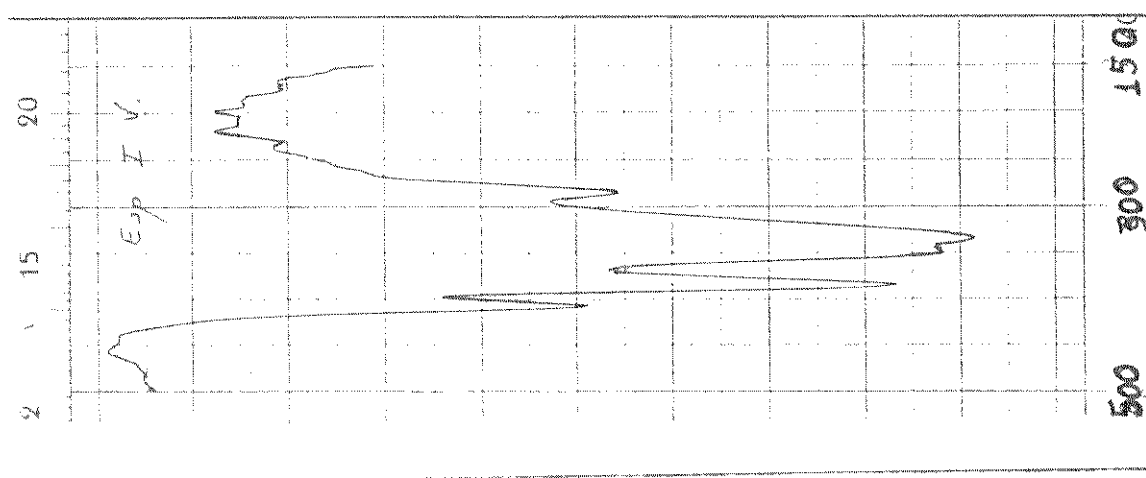
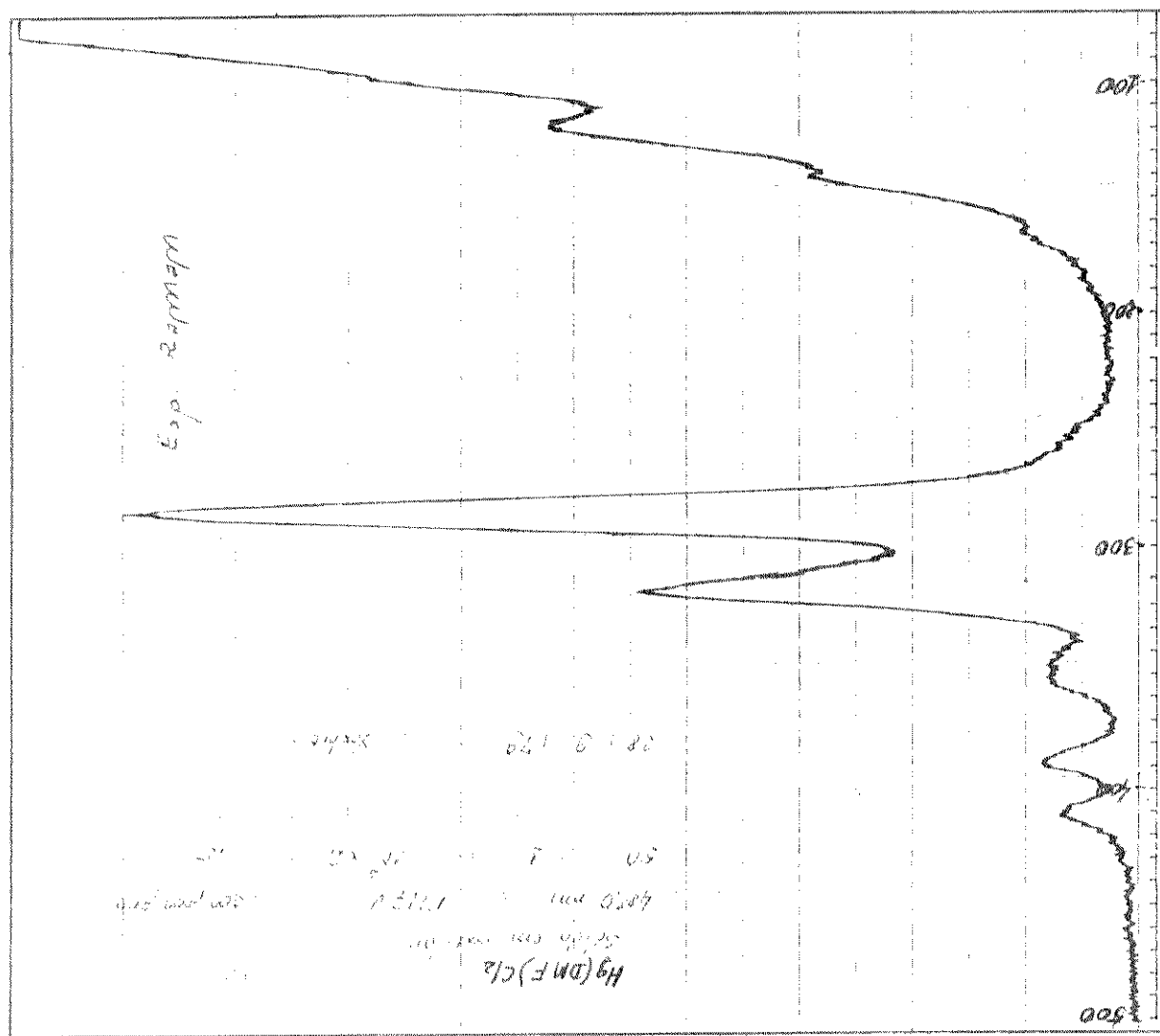


Figura 4.20. Espectros infravermelho e Raman do Hg(DMF)Cl_2 em região de baixa frequência.

das as atribuições de bandas realizadas. Estas atribuições foram feitas através de comparações dos espectros do ligante e dos adutos com espectros de compostos semelhantes descritos na literatura.

Tabela 4.13. Atribuições de bandas feitas para o estiramento metal-haleto e metal-oxigênio.

Composto	$\nu(M-X)/\text{cm}^{-1}$				$\nu(M-O)/\text{cm}^{-1}$	
	Infravermelho		Raman		Infravermelho	Raman
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	332vs,	297vs	338w,	300s	415s	418m
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	338vs,	244vs	340w,	250w	420s	420w
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$	254s,	222s	256w,	216m	412s	415m
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2$	250vs,	185s 172s	255w,	164m	415s	—
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	215s,	157m	216w,	153s	414s	415w
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2$	211s,	153m	213m,	160sh	414s	415w
$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	198s,	176s	195w,	—	371vs	374vw
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	205sh,	180s	204sh,	182vw	—	362vw
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$	178sh,	—	182vw,	—	—	367vw
$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	170s,	—	168w,	153w	368s,b	364vw
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$	170s,	—	173w,	127sh	—	360vw
$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	285w,	—	285s,	162sh	335vs	—
$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$	245s,	—	245w,	142w	—	—

a) Atribuições feitas para o estiramento
Metal-Oxigênio

Nos espectros infravermelho dos compostos de zinco existe uma banda forte na faixa de 412 a 420 cm^{-1} que pode ser causada pelo estiramento Zn-O ou pela deformação $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$. Porém, em alguns dos espectros Raman destes adu-

tos, podemos observar uma banda que aparece entre 415 e 420 cm^{-1} e outra entre 400 e 407 cm^{-1} . Esta última faixa de frequências é onde aparece a banda de deformação $\text{CH}_3\text{-N-CH}_3$ no ligante livre e nos demais adutos estudados. Por este motivo, atribuímos a banda que aparece na faixa de 412 a 420 cm^{-1} ao estiramento Zn-O.

No caso dos compostos de cádmio, apenas $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ apresentaram bandas ativas no infravermelho, respectivamente em 371 e 360 cm^{-1} , que foram atribuídas ao estiramento Cd-O. Por outro lado, nos espectros Raman, além destes compostos os de estequiometria 1:1 ($\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$) também apresentam bandas, entre 362 e 374 cm^{-1} , as quais atribuímos ao estiramento Cd-O, pois aparecem numa faixa onde não se observa nenhuma banda nos espectros do ligante livre ou dos adutos dos outros metais em estudo.

Para os compostos de mercúrio, a única banda que podemos atribuir ao estiramento Hg-O, apareceu em 335 cm^{-1} no espectro infravermelho do $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$.

b) Atribuições feitas para o estiramento metal-haleto.

Adutos de fórmula $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{X}_2$

Nos espectros infravermelho de cada um dos adutos de fórmula $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{X}_2$ são observadas (entre outras) duas bandas fortes em 332 e 297, 254 e 222, 215 e 157 cm^{-1} , as quais nos espectros Raman aparecem em 338 e 300, 256 e 216, 213 e 153 cm^{-1} , respectivamente nos adutos de cloreto, brometo e iodeto. As relações de massas entre estas frequências,

indicam que elas correspondem ao estiramento metal-haleto. Além disto, os seus valores estão dentro da faixa de frequências que normalmente são atribuídas ao estiramento Zn-X em compostos semelhantes (94,114,115,116). Portanto, parece bastante razoável atribuir as bandas citadas acima, ao estiramento Zn-X nos respectivos adutos.

Das frequências atribuídas ao estiramento metal-haleto, a mais alta deve corresponder ao estiramento simétrico e a mais baixa ao estiramento assimétrico. Como ambas são ativas tanto no infravermelho como no Raman, as regras de seleção indicam que os adutos que as produzem apresentam simetria C_{2v} com geometria tetraédrica ou cis-planar (107,114). A definição correta para a geometria poderia ser obtida através de difração de raios-X o que, no entanto, não pode ser feito. Porém, como existem muitos trabalhos sobre estruturas em adutos de zinco de composição semelhante (46,91,109,116) em que o metal apresenta coordenação tetraédrica, sugerimos para os adutos $Zn(DMF)_2X_2$ uma geometria tetraédrica como mostra a figura 4.21.a.

Adutos de Fórmula $Zn(DMF)_2X_2$

Do mesmo modo que no caso anterior, para estes adutos também foram atribuídas duas bandas para os estiramentos Zn-X. Nos espectros infravermelho estas bandas apareceram em 338 e 244, 250 e 185 e/ou 172, 211 e 153 cm^{-1} e nos espectros Raman em 340 e 250, 255 e 164, 213 e 160 cm^{-1} , respectivamente nos adutos de cloreto, brometo e iodeto. Como pode ser visto, as frequências mais altas quase não mudaram, mas

as de valores mais baixos, nos adutos de cloreto e brometo, são bem menores do que aquelas observadas nos espectros de $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$. Com base nestes dados, podemos sugerir que o $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e o $\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2$ possivelmente apresentem estrutura dimérica com pontes de haletos entre os átomos de zinco onde a frequência mais alta corresponde ao estiramento Zn-X terminal e a mais baixa, ao estiramento Zn-X em ponte (108,117).

Com relação ao $\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2$, as frequências atribuídas aos estiramentos Zn-I , são praticamente as mesmas encontradas em $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$. Isto talvez aconteça em virtude do grande volume atômico do iodo, o que possibilitaria a formação de pontes sem enfraquecer significativamente a ligação.

Os dados relativos aos adutos $\text{Zn}(\text{DMF})\text{X}_2$, mostram ainda que as bandas atribuídas ao estiramento Zn-X em ponte apresentam no infravermelho, frequências diferentes das observadas no Raman, o que nos leva a pensar que a simetria destes adutos seja C_{2h} (12,107) como ilustra a figura 4.21.b.

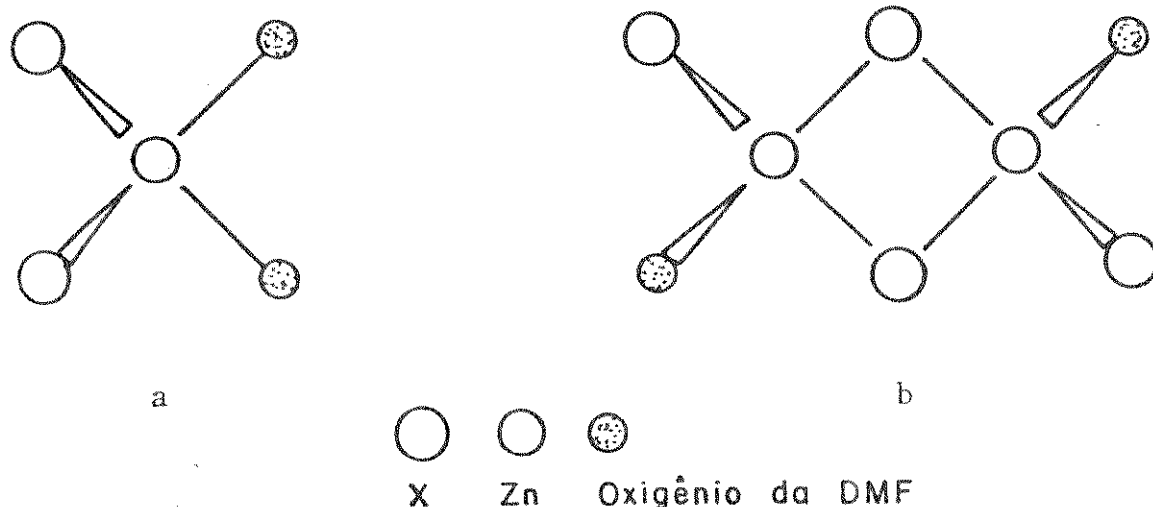


Figura 4.21. Estruturas propostas para os adutos:
a) $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{X}_2$; b) $\text{Zn}(\text{DMF})\text{X}_2$
(X = Cl, Br e I).

Adutos de Fórmula $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{X}_2$

A interpretação dos espectros vibracionais destes compostos visando fazer atribuições para as bandas correspondentes ao estiramento Cd-X, foi dificultada pelo fato destas bandas, na maioria dos casos, se localizarem abaixo de 200 cm^{-1} , além de não apresentarem as características usuais desta vibração, ao contrario do que ocorreu nos espectros dos compostos de zinco.

No espectro infravermelho do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ apareceram duas bandas fortes e largas respectivamente em 198 e 176 cm^{-1} , as quais foram atribuídas ao estiramento Cd-Cl. O espectro Raman deste composto, apresentou bastante ruído e, como consequência, destas duas bandas, apenas a de frequência mais alta foi observada em 195 cm^{-1} . Para o caso do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$, o espectro infravermelho apresentou uma banda forte em 170 cm^{-1} , enquanto o espectro Raman apresentou duas bandas fracas, situadas em 168 e 153 cm^{-1} , que foram atribuídas ao estiramento Cd-I. Esta última banda talvez exista no espectro infravermelho, não sendo observada devido ao alcance do aparelho. Considerando que isto seja verdade, vamos fazer algumas especulações sobre a estereoquímica destes compostos.

Os adutos de haletos de cádmio com ligantes monodentados, de fórmula CdL_2X_2 , podem apresentar estrutura tetraédrica (95), mas na maioria dos casos suas estruturas são octaédricas, poliméricas com pontes de haletos entre os átomos de cádmio (114,118,119). Para um envolvimento tetraédrico, as frequências de estiramento Cd-Cl, devem ser maiores do que 200 cm^{-1} (94,118,120). Porém, neste trabalho, as bandas atribuí-

das ao estiramento Cd-Cl foram 198 e 176 cm^{-1} , o que sugere, para o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, uma estrutura octaédrica, polimérica, com pontes de cloreto entre os átomos de cádmio, como mostra a figura 4.22.a. Este octaedro deve no entanto, apresentar distorção estrutural. Um reforço para esta idéia, é o fato do $\text{Cd}(\text{FA})_2\text{Cl}_2$, onde FA = formamida, apresentar este tipo de estrutura (6) e como a formamida é muito parecida com a N,N-dimetilformamida, é de se esperar que as estruturas dos adutos de mesma estequiometria por eles formados sejam iguais.

Por analogia, sugerimos que o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$ tam bém apresente estrutura octaédrica porém, como indicam os difratogramas de raios-X (item 4.6), com um grau de distorção diferente daquele apresentado pelo $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$.

Adutos de Fórmula $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$

Para estes adutos, as atribuições de bandas foram ainda mais difíceis, porque além dos problemas observados no caso anterior, nos espectros Raman apareceram bandas muito fortes na região onde são encontradas as bandas correspondentes ao estiramento Cd-X, que geralmente são fracas.

No espectro infravermelho do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$, foram observadas duas bandas, respectivamente em 205 e 180 cm^{-1} , que no espectro Raman apareceram em 204 e 182 cm^{-1} , as quais foram atribuídas ao estiramento Cd-Cl.

Já no espectro infravermelho do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$, apareceu uma banda em 178 cm^{-1} e outra por volta de 150 cm^{-1} , sendo que a segunda não foi definida por se achar fora do alcance do aparelho. Estas bandas devem corresponder ao estira

mento Cd-Br. No espectro Raman a primeira apareceu em 182 cm^{-1} , mas a segunda, se for ativa no Raman, está encoberta por uma banda muito forte que apareceu em 141 cm^{-1} .

Por último, no espectro infravermelho do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$, apareceu apenas uma banda característica do estiramento Cd-I, em 170 cm^{-1} e é possível que exista outra, mas em região fora do alcance do aparelho por nós utilizado. No espectro Raman, a banda atribuída ao estiramento Cd-I observada no infravermelho, apareceu em 173 cm^{-1} . Em 127 cm^{-1} apareceu outra banda que também pode ser atribuída a este tipo de vibração.

Com relação às estruturas, estes compostos também podem ser tetraédricos, com haletos em ponte e terminal (91,121) ou octaédricos poliméricos, com todos os haletos em ponte (7,122,123).

Como ocorreu para o $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, as bandas atribuídas ao estiramento Cd-Cl no $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$, também indicam a não existência de haletos terminais neste composto e, em função disto, sugerimos para o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ uma estrutura octaédrica bastante distorcida, polimérica, com os átomos de cádmio envolvidos por cinco cloretos e uma molécula do ligante.

Como um suporte para esta proposição, temos o fato de que este tipo de estrutura já foi estabelecido anteriormente, através de difração de raios-X para o $\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2$, onde MU = metilureia (7). Considerando as semelhanças entre MU e DMF, achamos bastante razoável que os adutos formados por estes ligantes numa mesma estequiometria sejam isoestruturais e que portanto, a estereoquímica do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ seja realmente octaédrica.

Sobre os outros dois adutos da série, os dados de difração de raios-X (Ítem 4.6) indicaram que o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$ é isoestrutural ao $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e que o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$ tem estrutura semelhante aos outros dois porém, com um grau de distorção diferente. Sendo assim, os três adutos de cádmio de estequiometria 1:1, devem ser octaédricos, como ilustra a figura 4.22.b.

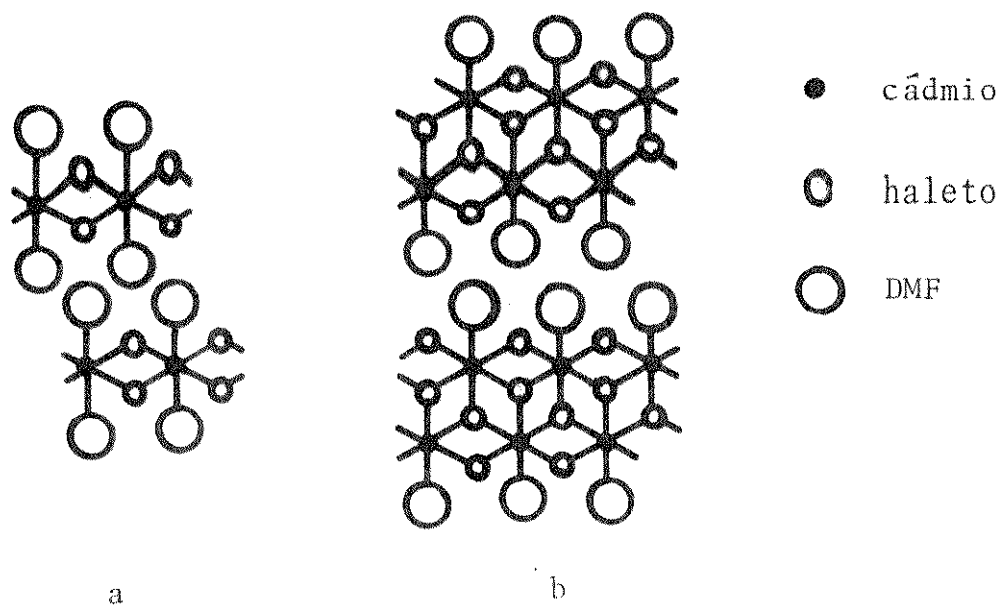


Figura 4.22. Estruturas propostas para os adutos:

- (a) $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{X}_2$ com $\text{X} = \text{Cl}$ e I e
 (b) $\text{Cd}(\text{DMF})\text{X}_2$ com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I .

Adutos de Fórmula $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$

Examinando os espectros infravermelho destes adutos, conseguimos atribuir apenas uma banda para o estiramento Hg-X . Esta banda apareceu em 285 cm^{-1} no aduto de cloreto e em 245 cm^{-1} no de brometo. Nos espectros Raman, além destas bandas, observamos outras, em 162 (no cloreto) e 142 cm^{-1} (brometo), que também foram atribuídas ao estiramento Hg-X . Pelos seus valores, as duas mais altas provavelmente

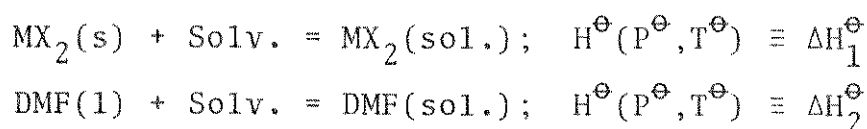
te correspondem a estiramento Hg-X terminal e as duas mais baixas a Hg-X em ponte (12,97). Estes dados sugerem o mesmo tipo de estrutura para os dois compostos, ratificando o que foi indicado pelos dados de difração de raios-X (ítem 4.6). Com base nestes resultados, sugerimos para os adutos $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$ (X= Cl e Br) uma estrutura dimérica, tetraédrica com pontes de haletos entre os átomos de mercúrio e simetria C_{2v} ou C_{2h} .

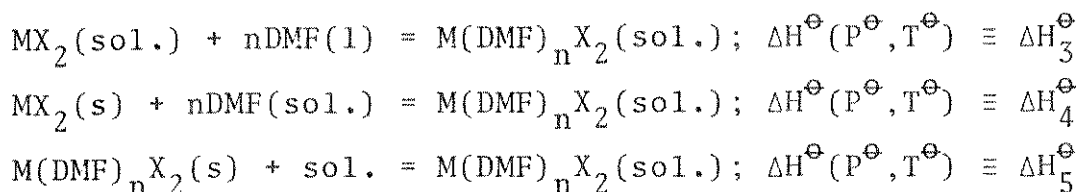
Com os dados disponíveis não é possível definir o tipo de simetria, pois as bandas correspondentes ao estiramento Hg-X em ponte não apareceram no infravermelho, possivelmente por se acharem fora do alcance do aparelho utilizado na obtenção dos espectros. Porém, como em geral os adutos do tipo HgLX_2 apresentam estrutura dimérica, transtetraédrica com simetria C_{2h} (12,91,95), sugerimos que isto também ocorra para o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e para o $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$.

4.9. Parâmetros Termoquímicos

4.9.1. Entalpia Padrão de Dissolução

A entalpia padrão de dissolução ($\Delta H_i^\ominus$) é definida como a variação de entalpia produzida pela dissolução de um dado soluto num solvente, na faixa de concentração usada nos experimentos (cerca de 10^{-5} M) e nas condições estabelecidas para a pressão e a temperatura padrão ($P^\ominus = 101325$ Pa e $T^\ominus = 298,15$ K) (68). Neste trabalho, este parâmetro foi obtido para os seguintes processos:





Os métodos por nós utilizados na determinação dos valores de $\Delta H_1^\ominus$ já foram discutidos no item 3.13, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.14. Sobre estes resultados alguns aspectos precisam ser destacados.

Em primeiro lugar, podemos observar que os valores de $\Delta H_4^\ominus$ (entalpias padrão de dissolução dos haletos metálicos nas soluções de DMF) são praticamente iguais aos valores de $\Delta H_1^\ominus$ (entalpias padrão de dissolução dos haletos metálicos nos solventes puros). Isto indica que não deve existir interação apreciável entre os haletos metálicos e a DMF em solução.

Esta hipótese é ratificada pelas entalpias padrão de dissolução dos adutos ($\Delta H_5^\ominus$), que em todos os casos apresentam valores maiores do que os de $\Delta H_1^\ominus$, sugerindo a existência de uma etapa endotérmica adicional na dissolução dos adutos em relação à dissolução dos haletos metálicos. Esta etapa possivelmente corresponde a quebra da ligação metal-ligante.

Determinações quantitativas sobre interação metal-ligante nas soluções usadas nas medidas calorimétricas serão feitas no item seguinte.

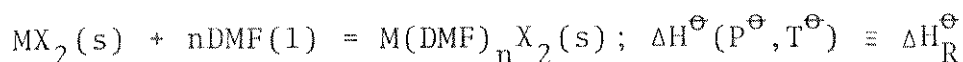
Observamos ainda que a entalpia de dissolução do cloreto de cádmio em metanol é cerca de duas vezes maior que no etanol e isto provavelmente reflete a maior donicidade do primeiro em relação ao segundo.

Tabela 4.14. Entalpias padrão de dissolução obtidos por calorimetria de solução.

Equações	$\Delta H_i^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnCl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-43,10 \pm 0,60$
$\text{ZnBr}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnBr}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-47,69 \pm 0,37(87)$
$\text{ZnI}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnI}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-52,88 \pm 0,35(87)$
$\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{CdCl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-7,20 \pm 0,10$
$\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{MeOH} = \text{CdCl}_2(\text{MeOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-18,30 \pm 0,15$
$\text{CdBr}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{CdBr}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-5,85 \pm 0,05(87)$
$\text{CdI}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{CdI}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$-15,48 \pm 0,19(87)$
$\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{DCE} = \text{HgCl}_2(\text{DCE}); \Delta H_1^\ominus$	$+13,40 \pm 0,30(87)$
$\text{HgBr}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{HgBr}_2(\text{EtOH}); \Delta H_1^\ominus$	$+3,14 \pm 0,03(51)$
$\text{DMF}(\text{l}) + \text{EtOH} = \text{DMF}(\text{EtOH}); \Delta H_2^\ominus$	$+0,89 \pm 0,01$
$\text{ZnCl}_2(\text{EtOH}) + 2\text{DMF}(\text{l}) = \text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_3^\ominus$	$+6,00 \pm 0,07$
$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-44,57 \pm 0,41$
$\text{ZnBr}_2(\text{s}) + 2\text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-49,97 \pm 0,33$
$\text{ZnBr}_2(\text{s}) + \text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-51,25 \pm 0,57$
$\text{ZnI}_2(\text{s}) + 2\text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-52,07 \pm 0,72$
$\text{ZnI}_2(\text{s}) + \text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-52,63 \pm 0,27$
$\text{CdCl}_2(\text{EtOH}) + 2\text{DMF}(\text{p}) = \text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_3^\ominus$	$+1,07 \pm 0,04$
$\text{CdCl}_2(\text{MeOH}) + \text{DMF}(\text{l}) = \text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{MeOH}); \Delta H_3^\ominus$	$+0,36 \pm 0,01$
$\text{CdBr}_2(\text{s}) + \text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-6,69 \pm 0,05$
$\text{CdI}_2(\text{s}) + 2\text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-13,20 \pm 0,07$
$\text{CdI}_2(\text{s}) + \text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$-15,54 \pm 0,09$
$\text{HgCl}_2(\text{DCE}) + \text{DMF}(\text{l}) = \text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{DCE}); \Delta H_3^\ominus$	$-2,32 \pm 0,04$
$\text{HgBr}_2(\text{s}) + \text{DMF}(\text{EtOH}) = \text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_4^\ominus$	$+4,25 \pm 0,05$
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+44,27 \pm 0,48$
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+8,71 \pm 0,05$
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+42,60 \pm 0,35$
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+3,42 \pm 0,04$
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+36,27 \pm 0,18$
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+5,76 \pm 0,06$
$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+35,26 \pm 0,52$
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{MeOH} = \text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{MeOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+8,90 \pm 0,10$
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+29,81 \pm 0,36$
$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+43,97 \pm 0,26$
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+16,07 \pm 0,15$
$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{DCE} = \text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2(\text{DCE}); \Delta H_5^\ominus$	$+38,81 \pm 0,29$
$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2(\text{EtOH}); \Delta H_5^\ominus$	$+24,16 \pm 0,18$

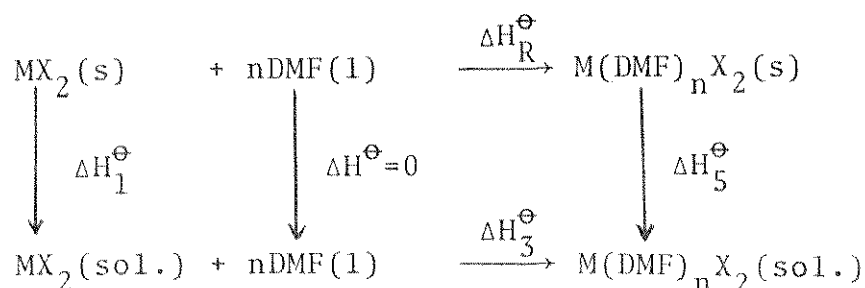
4.9.2. Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base

A entalpia padrão de reação ácido-base ($\Delta H_R^\ominus$) é definida como a variação de entalpia produzida pela interação dos ácidos com as bases de Lewis nas condições estabelecidas para $P^\ominus$ (101325 P_a) e $T^\ominus$ (298,15 K). No caso presente, $\Delta H_R^\ominus$ é definido pela equação:

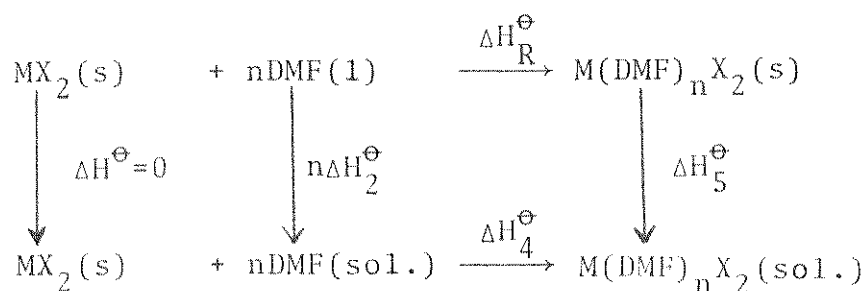


As determinações dos valores de $\Delta H_R^\ominus$, foram feitas a partir das equações de dissolução dos haletos metálicos, do ligante e dos adutos (tabela 4.14), com as quais montamos os seguintes ciclos termodinâmicos:

Ciclo I



Ciclo II



O ciclo I é usado nas determinações em que o ligante é dissolvido nas soluções dos sais e o ciclo II nas determinações em que os sais são dissolvidos nas soluções do li

gante. Aplicando as propriedades de função de estado (lei de Hess) a estes ciclos, obtemos as equações:

$$\Delta H_R^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_3^\ominus - \Delta H_5^\ominus \quad (\text{eq. 4.2})$$

$$\text{e } \Delta H_R^\ominus = n\Delta H_2^\ominus + \Delta H_4^\ominus - \Delta H_5^\ominus \quad (\text{eq. 4.3})$$

A escolha entre os dois ciclos para a obtenção dos valores de $\Delta H_R^\ominus$, depende da higroscopicidade e solubilidade dos solutos, bem como da magnitude dos efeitos térmicos das dissoluções. A natureza do solvente não influi sobre os resultados, desde que o mesmo seja mantido nas diversas etapas do ciclo.

Neste trabalho, usamos o ciclo I no cálculo dos valores de $\Delta H_R^\ominus$ para os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e o ciclo II nos demais casos.

Para ilustrar estes cálculos, consideremos a determinação do valor de $\Delta H_R^\ominus$ para o $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, que foi feita através do ciclo I, isto é: $\Delta H_R^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_3^\ominus - \Delta H_5^\ominus$.

Na tabela 4.14 temos os valores de $\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_3^\ominus$ e $\Delta H_5^\ominus$ que são respectivamente $-43,10 \pm 0,60$, $6,00 \pm 0,07$ e $44,27 \pm 0,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Todos os valores apresentam um certo desvio médio, e no cálculo de $\Delta H_R^\ominus$, estes desvios são combinados através da expressão (76):

$$\left[\Delta(\Delta H_R^\ominus) \right]^2 = \left[\Delta(\Delta H_1^\ominus) \right]^2 + \left[\Delta(\Delta H_3^\ominus) \right]^2 + \left[\Delta(\Delta H_5^\ominus) \right]^2 \quad (\text{eq. 4.4})$$

Com isto obtemos: $\Delta H_R^\ominus = -81,37 \pm 0,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

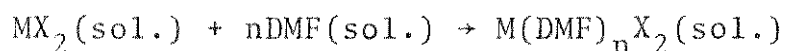
Os valores de $\Delta H_R^\ominus$ obtidos neste trabalho, juntamente com valores de $\Delta H_R^\ominus$ para adutos de haletos de zinco,

Tabela 4.15. Entalpia padrão de reação ácido-base dos adutos.

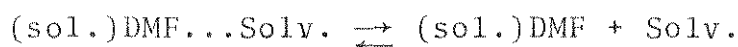
Aduto	$\Delta H_R^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Aduto (47,48)	$\Delta H_R^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Aduto (51)	$\Delta H_R^\ominus/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	$-81,37 \pm 0,77$	$\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$	$-84,21 \pm 1,55$	$\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$	$-83,13 \pm 0,96$
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	$-52,39 \pm 0,41$				
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$	$-90,79 \pm 0,48$	$\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2$	$-96,03 \pm 0,61$	$\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Br}_2$	$-88,68 \pm 2,12$
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Br}_2$	$-53,78 \pm 0,57$				
$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	$-86,56 \pm 0,74$	$\text{Zn}(\text{DMA})\text{I}_2$	$-96,94 \pm 1,02$	$\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{I}_2$	$-127,83 \pm 2,87$
$\text{Zn}(\text{DMF})\text{I}_2$	$-57,50 \pm 0,28$				
$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	$-41,39 \pm 0,53$				
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	$-26,84 \pm 0,18$	$\text{Cd}(\text{DMA})\text{Cl}_2$	$-29,20 \pm 0,23$	$\text{Cd}(\text{TMU})\text{Cl}_2$	$-44,68 \pm 0,62$
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$	$-35,61 \pm 0,36$	$\text{Cd}(\text{DMA})\text{Br}_2$	$-36,47 \pm 0,42$	$\text{Cd}(\text{TMU})\text{Br}_2$	$-32,09 \pm 0,29$
$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{I}_2$	$-54,39 \pm 0,27$	$\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{I}_2$	$-62,15 \pm 0,55$	$\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$	$-62,96 \pm 0,66$
$\text{Cd}(\text{DMF})\text{I}_2$	$-30,72 \pm 0,18$	$\text{Cd}(\text{DMA})\text{I}_2$	$-25,15 \pm 0,66$		
$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	$-23,09 \pm 0,42$	$\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$	$-24,93 \pm 0,33$	$\text{Hg}(\text{TMU})\text{Cl}_2$	$-36,52 \pm 0,47$
$\text{Hg}(\text{DMF})\text{Br}_2$	$-19,02 \pm 0,19$	$\text{Hg}(\text{DMA})\text{Br}_2$	$-22,00 \pm 0,24$	$\text{Hg}(\text{TMU})\text{Br}_2$	$-29,38 \pm 0,23$

cádmio e mercúrio com DMA e TMU, obtidos por Simone (47,48) e Assunção (51) são apresentados na tabela 4.15. Sobre estes resultados passaremos a fazer algumas considerações.

Em primeiro lugar, usando apenas os resultados obtidos neste trabalho, vamos procurar esclarecer se existe interação metal-ligante nas soluções onde as medidas calorimétricas foram feitas. Para isto vamos determinar a variação de entalpia, que denominaremos de $\Delta H_6^\ominus$, correspondente ao processo:



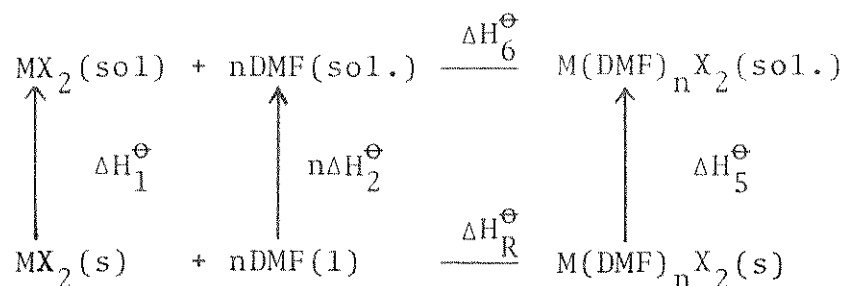
Podemos interpretar este processo como sendo uma troca de moléculas de solvente por moléculas de ligante em torno do haleto metálico de um lado e, de outro, a troca de moléculas de solvente pelo haleto metálico em volta do ligante. Ou seja:



Para solventes de alta donicidade como o etanol, é de se esperar pouca interação metal-ligante na solução e consequentemente baixos valores para $\Delta H_6^\ominus$.

Para calcular os valores de $\Delta H_6^\ominus$, utilizamos o seguinte ciclo termodinâmico:

Ciclo III



As propriedades de função de estado nos dão para este ciclo a equação:

$$\Delta H_6^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_1^\ominus - n\Delta H_2^\ominus + \Delta H_5^\ominus \quad (\text{eq. 4.5})$$

Introduzindo dados das tabelas 4.14 e 4.15 na equação 4.5, obtemos os valores de $\Delta H_6^\ominus$, os quais são listados na tabela 4.16. Os resultados obtidos, em geral, são praticamente nulos, sugerindo a não existência de interação metal-ligante nas soluções em que foram feitas as medidas calorimétricas. Porém, o parâmetro termoquímico que define se uma reação ocorre ou não, é a variação de energia livre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) (124). Consequentemente, apesar dos valores de $\Delta H_6^\ominus$, é possível que existam interações entre a DMF e os haletos metálicos nas soluções citadas, como indicaram os espectros de RMP (ítem 4.7) dos adutos em cloreto de metileno. Estas interações, se existirem nas soluções das medidas calorimétricas, devem ser determinadas pelo fator entrópico.

Um outro aspecto a ser discutido relacionado às entalpias padrão de reação ácido-base, diz respeito a sua utilização na determinação da "força de interação" metal-ligante.

Gutmann e colaboradores fizeram medidas de $\Delta H_R^\ominus$, usando SbCl_5 como receptor de referência e vários compostos orgânicos neutros como doadores (125,126). Estas medidas, mos-

traram uma relação linear com a constante de formação dos adutos. Com base nestes dados, Gutmann definiu o "número doador", como sendo a quantidade numérica do valor de $\Delta H_R^\ominus$, que nos seus trabalhos é representado por $\Delta H_{D.SbCl_5}$ (127).

$$D_{N.SbCl_5} \equiv -\Delta H_{D.SbCl_5}$$

Tabela 4.16. Variações de entalpia padrão calculadas para o processo $MX_2(sol.) + nDMF(sol.) = M(DMF)_nX_2(sol.)$; $\Delta H_6^\ominus$.

Equação	$\Delta H_6^\ominus / kJ.mol^{-1}$
$ZnCl_2(EtOH) + 2DMF(EtOH) = Zn(DMF)_2Cl_2(EtOH)$	$+4,22 \pm 1,09$
$ZnCl_2(EtOH) + DMF(EtOH) = Zn(DMF)Cl_2(EtOH)$	$-1,47 \pm 0,73$
$ZnBr_2(EtOH) + 2DMF(EtOH) = Zn(DMF)_2Br_2(EtOH)$	$-2,28 \pm 0,70$
$ZnBr_2(EtOH) + DMF(EtOH) = Zn(DMF)Br_2(EtOH)$	$-3,56 \pm 0,69$
$ZnI_2(EtOH) + 2DMF(EtOH) = Zn(DMF)_2I_2(EtOH)$	$+0,81 \pm 0,84$
$ZnI_2(EtOH) + DMF(EtOH) = Zn(DMF)I_2(EtOH)$	$+0,25 \pm 0,45$
$CdCl_2(EtOH) + 2DMF(EtOH) = Cd(DMF)_2Cl_2(EtOH)$	$-0,71 \pm 0,75$
$CdBr_2(EtOH) + DMF(EtOH) = Cd(DMF)Br_2(EtOH)$	$-0,84 \pm 0,51$
$CdI_2(EtOH) + 2DMF(EtOH) = Cd(DMF)_2I_2(EtOH)$	$+3,28 \pm 0,37$
$CdI_2(EtOH) + DMF(EtOH) = Cd(DMF)I_2(EtOH)$	$-0,06 \pm 0,30$
$HgBr_2(EtOH) + DMF(EtOH) = Hg(DMF)Br_2(EtOH)$	$+1,11 \pm 0,26$

De acordo com Gutmann, o "número doador" é aproximadamente uma propriedade molecular do doador (127) e expressa a força total de interação do receptor com o doador, incluindo as contribuições dipolo-dipolo, ãon-dipolo e ainda a interação causada pela disponibilidade dos pares de elêtrons

livres.

Os valores de D_N para DMF, DMA e TMU são respectivamente 26,6, 27,8 e 29,6 (128). Consequentemente, os valores de $\Delta H_R^\ominus$ para os adutos de um dado ácido de Lewis com estes ligantes numa mesma estequiometria, devem crescer na ordem: DMF < DMA < TMU. Os dados da tabela 4.15 mostram que na maioria dos compostos aqui estudados, esta sequência é obedecida, especialmente quando se compara os adutos de DMF e DMA. Os casos em que esta sequência não é obedecida, talvez possam ser explicados em função de possíveis diferenças estruturais dentro da série.

As entalpias padrão de reação ácido-base podem ser usadas ainda para estabelecer a acidez relativa dos receptores (geralmente metais) e a basicidade relativa dos doadores (ligantes). A acidez relativa dos receptores, é obtida comparando-se os valores de $\Delta H_R^\ominus$ dentro de uma série de adutos de mesma estequiometria, onde apenas os receptores variam. Para obter a basicidade relativa dos doadores, a comparação é feita dentro de uma série de adutos onde apenas os doadores são diferentes.

Comparando os dados da tabela 4.15 na forma indicada, observamos que em todos os casos a ordem de acidez encontrada é:



Sobre a basicidade relativa dos ligantes, em geral encontramos a mesma ordem observada anteriormente por Airoldi (34) em compostos formados com SbCl_3 e BiCl_3 , isto é:



É necessário dizer porém, que tivemos exceções a este comportamento. Nos adutos ZnL_2Br_2 por exemplo, a basicidade parece crescer na sequência $\text{TMU} < \text{DMF} < \text{DMA}$.

4.9.3. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos

A entalpia padrão de formação dos adutos ($\Delta H_f^\ominus$), é definida como a variação de entalpia produzida pela reação de formação destes adutos a partir dos seus elementos constituintes nas condições estabelecidas para $P^\ominus(101325 \text{ P}_a)$ e $T^\ominus(298,15 \text{ K})$.

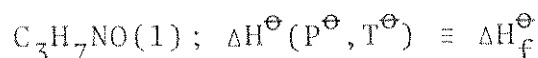
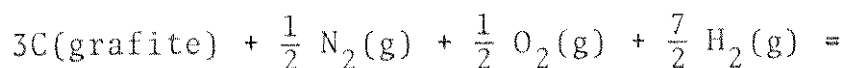
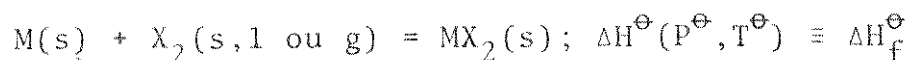
Neste trabalho, as determinações de $\Delta H_f^\ominus$ foram feitas aplicando a primeira lei da termodinâmica à equação seguinte:



Com isto obtemos

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\ominus(\text{aduto}, \text{s}, P^\ominus, T^\ominus) &= \Delta H_f^\ominus(\text{MX}_2, \text{s}, P^\ominus, T^\ominus) + \\ &+ n\Delta H_f^\ominus(\text{DMF}, \text{l}, P^\ominus, T^\ominus) + \\ &+ \Delta H_R^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) \end{aligned} \quad (\text{eq. 4.6})$$

As entalpias padrão de formação dos haletos metálicos e da DMF são encontrados na literatura e são definidas respectivamente pelas equações:



Na tabela 4.17 estão relacionados os valores das entalpias padrão de formação da DMF e dos haletos metálicos usados nos cálculos das entalpias padrão de formação dos adutos. Por sua vez, os valores de $\Delta H_f^\ominus$ obtidos para os adutos com DMF e mais aqueles determinados por Simoni (47,48) e Assunção (51), são apresentados na tabela 4.18.

Tabela 4.17. a) Entalpia padrão de formação ($\Delta H_f^\ominus$) das amidas e dos haletos metálicos. b) Entalpia padrão de vaporização ($\Delta H_v^\ominus$) das amidas e de sublimação ($\Delta H_s^\ominus$) dos haletos metálicos.

Substância	a		b	
	$\Delta H_f^\ominus/I$	Referência	$\Delta H_v^\ominus$ ou $\Delta H_s^\ominus/I$	Referência
DMF	-239,37±1,21	(129)	47,57±1,26	(131)
DMA	-278,32±1,51	(129)	50,10±0,20	(73)
TMU	-254,7	(74)	51,12±0,73	(51)
ZnCl ₂	-415,1	(130)	149	(130)
ZnBr ₂	-328,7	(130)	131	(132)
ZnI ₂	-208,0	(130)	120	(132)
CdCl ₂	-391,5	(130)	181,2	(133)
CdBr ₂	-316,2	(130)	151,5	(132)
CdI ₂	-203,3	(130)	137,7	(132)
HgCl ₂	-224,3	(130)	82,8	(134)
HgBr ₂	-170,7	(130)	84,1	(134)

$$I = \text{kJ.mol}^{-1}$$

Por uma questão de coerência com os valores de $\Delta H_f^\ominus$ dos haletos metálicos citados na literatura, as entalpias padrão de formação dos adutos são apresentadas sem indicação dos desvios e apenas com uma casa decimal.

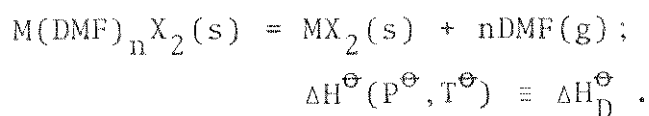
Tabela 4.18. Entalpia padrão de formação dos adutos.

Aduto	$\Delta H_f^\ominus/I$	Aduto (47,48)	$\Delta H_f^\ominus/I$	Aduto (51)	$\Delta H_f^\ominus/I$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	-975,2	Zn(DMA) ₂ Cl ₂	-1055,5	Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-1007,0
Zn(DMF)Cl ₂	-706,9				
Zn(DMF) ₂ Br ₂	-898,2	Zn(DMA) ₂ Br ₂	-980,9	Zn(TMU) ₂ Br ₂	-926,2
Zn(DMF)Br ₂	-621,3				
Zn(DMF) ₂ I ₂	-773,3	Zn(DMA) ₂ I ₂	-861,4	Zn(TMU) ₂ I ₂	-844,6
Zn(DMF)I ₂	-504,9				
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	-911,6				
Cd(DMF)Cl ₂	-657,7	Cd(DMA)Cl ₂	-698,8	Cd(TMU)Cl ₂	-690,6
Cd(DMF)Br ₂	-591,2	Cd(DMA)Br ₂	-630,8	Cd(TMU)Br ₂	-602,7
Cd(DMF) ₂ I ₂	-736,4	Cd(DMA) ₂ I ₂	-821,7	Cd(TMU) ₂ I ₂	-775,0
Cd(DMF)I ₂	-473,3				
Hg(DMF)Cl ₂	-486,8	Hg(DMA)Cl ₂	-527,3	Hg(TMU)Cl ₂	-515,0
Hg(DMF)Br ₂	-429,1	Hg(DMA)Br ₂	-470,8	Hg(TMU)Br ₂	-454,5

I = kJ.mol⁻¹

4.9.4. Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos

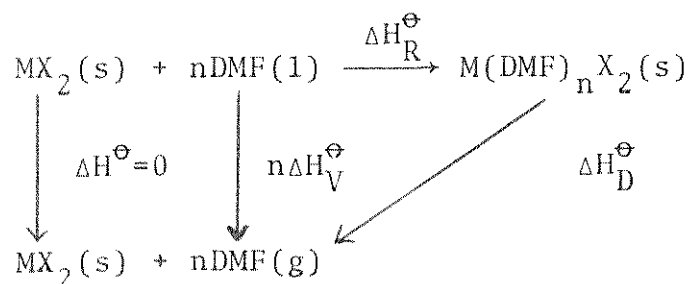
Este parâmetro termoquímico é definido como sendo a variação de entalpia envolvida no processo:



Esta equação indica que o valor de $\Delta H_D^\ominus$ reflete a variação de entalpia envolvida na quebra da ligação metal-ligante bem como nos rearranjos que devem ocorrer na estrutura de MX_2 para tomar sua forma original.

A determinação dos valores de $\Delta H_D^\ominus$ foi feita através do ciclo termodinâmico seguinte:

Ciclo IV



Com este ciclo obtemos:

$$\Delta H_{\text{D}}^{\ominus} = n\Delta H_{\text{V}}^{\ominus} - \Delta H_{\text{R}}^{\ominus} \quad (\text{eq. 4.7})$$

onde $\Delta H_{\text{V}}^{\ominus}$ é a entalpia padrão de vaporização da DMF e o seu valor é apresentado, juntamente com as entalpias de sublimação dos haletos metálicos ($\Delta H_{\text{S}}^{\ominus}$), na tabela 4.17.

Tabela 4.19. Entalpia padrão de decomposição dos adutos.

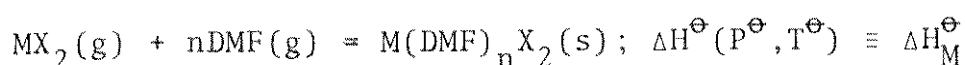
Aduto	$\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}/\text{I}$	Aduto (47,48)	$\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}/\text{I}$	Aduto (51)	$\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}/\text{I}$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	176,5	Zn(DMA) ₂ Cl ₂	175,4	Zn(TMU) ₂ Cl ₂	185,4
Zn(DMF)Cl ₂	100,0				
Zn(DMF) ₂ Br ₂	185,9	Zn(DMA) ₂ Br ₂	187,2	Zn(TMU) ₂ Br ₂	191,0
Zn(DMF)Br ₂	100,8				
Zn(DMF) ₂ I ₂	181,7	Zn(DMA) ₂ I ₂	188,2	Zn(TMU) ₂ I ₂	230,0
Zn(DMF)I ₂	105,1				
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	136,5				
Cd(DMF)Cl ₂	74,4	Cd(DMA)Cl ₂	74,8	Cd(TMU)Cl ₂	95,8
Cd(DMF)Br ₂	83,2	Cd(DMA)Br ₂	82,1	Cd(TMU)Br ₂	83,2
Cd(DMF) ₂ I ₂	149,5	Cd(DMA) ₂ I ₂	153,4	Cd(TMU) ₂ I ₂	165,2
Cd(DMF)I ₂	78,3				
Hg(DMF)Cl ₂	70,7	Hg(DMA)Cl ₂	70,5	Hg(TMU)Cl ₂	87,6
Hg(DMF)Br ₂	66,6	Hg(DMA)Br ₂	67,6	Hg(TMU)Br ₂	80,5

I = kJ.mol⁻¹

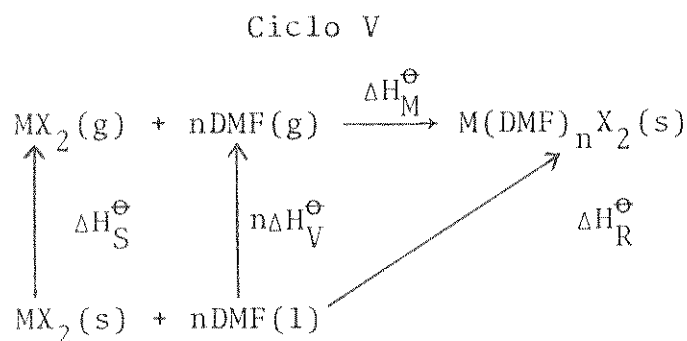
Os valores de $\Delta H_D^\ominus$ para os adutos formados pelos haletos com DMF, DMA (47,48) e TMU (51), são listados na tabela 4.19.

4.9.5. Entalpia Reticular dos Adutos

A entalpia reticular dos adutos é definida para o seguinte processo:



Este parâmetro termoquímico reflete além da interação metal-ligante, outros fatores ligados à formação do retículo cristalino dos adutos. Para a determinação dos seus valores, usamos o seguinte ciclo termodinâmico:



Aplicando as propriedades das funções de estado a este ciclo obtemos:

$$\Delta H_M^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_S^\ominus - n\Delta H_V^\ominus \quad (\text{eq. 4.8})$$

Usando os valores de $\Delta H_R^\ominus$, $\Delta H_V^\ominus$ e $\Delta H_S^\ominus$ (tabelas 4.15 e 4.17), obtemos as entalpias reticulares dos adutos, que são apresentadas na tabela 4.20, ao lado dos resultados obtidos para este parâmetro em adutos com DMA (47,48) e TMU (51).

Tabela 4.20. Entalpia reticular dos adutos.

Aduto	$\Delta H_M^\ominus/I$	Aduto (47,48)	$\Delta H_M^\ominus/I$	Aduto (51)	$\Delta H_M^\ominus/I$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	-325,5	Zn(DMA) ₂ Cl ₂	-324,4	Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-334,4
Zn(DMF)Cl ₂	-249,0				
Zn(DMF) ₂ Br ₂	-316,9	Zn(DMA) ₂ Br ₂	-318,3	Zn(TMU) ₂ Br ₂	-322,0
Zn(DMF)Br ₂	-231,8				
Zn(DMF) ₂ I ₂	-301,7	Zn(DMA) ₂ I ₂	-308,2	Zn(TMU) ₂ I ₂	-350,0
Zn(DMF)I ₂	-225,1				
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	-317,7				
Cd(DMF)Cl ₂	-255,6	Cd(DMA)Cl ₂	-256,0	Cd(TMU)Cl ₂	-277,0
Cd(DMF)Br ₂	-234,7	Cd(DMA)Br ₂	-233,6	Cd(TMU)Br ₂	-234,7
Cd(DMF) ₂ I ₂	-287,2	Cd(DMA) ₂ I ₂	-291,1	Cd(TMU) ₂ I	-303,0
Cd(DMF)I ₂	-216,0				
Hg(DMF)Cl ₂	-153,5	Hg(DMA)Cl ₂	-151,7	Hg(TMU)Cl ₂	-170,4
Hg(DMF)Br ₂	-148,7	Hg(DMA)Br ₂	-151,7	Hg(TMU)Br ₂	-164,6

$$I = \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Vamos agora procurar estabelecer a ordem de estabilidade termodinâmica para os adutos formados por haletos de zinco, cádmio e mercúrio com DMF, DMA (47,48) e TMU (51), usando para isto os valores de $\Delta H_f^\ominus$, $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$.

A estabilidade termodinâmica de um composto com relação a uma determinada transformação, é caracterizada pelo valor da variação de energia livre padrão $\Delta G^\ominus (= \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus)$ ou da constante de equilíbrio $K (= e^{-\Delta G^\ominus/RT})$ correspondente a esta transformação (135). Como vemos, estes parâmetros dependem da variação de entropia. Porém, em reações de formação ou decomposição de compostos de coordenação do tipo que estamos discutindo, as variações de entropia são aproximadamente constantes. Consequentemente, as variações de entalpia podem ser u-

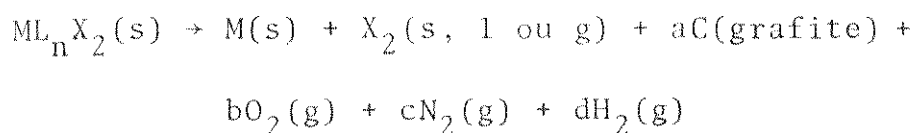
sadas no estabelecimento das ordens de estabilidade termodinâmicas dos adutos.

Tomando como exemplo os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$, cujas entalpias padrão de formação são respectivamente -975,2, -1055,5 e -1007,0 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, podemos dizer que as suas estabilidades termodinâmicas obedecem à sequência: $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2 < \text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2 < \text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$. Os dados da tabela 4.18 mostram que, para todos os conjuntos constituídos por adutos em que apenas os ligantes diferem, a estabilidade termodinâmica varia na ordem:



Podemos observar também que para adutos em que apenas o metal varia, a estabilidade termodinâmica diminui do zinco para o mercúrio.

Vale ressaltar porém, que os valores de $\Delta H_f^\ominus$ se referem à formação dos adutos a partir dos seus elementos constituintes e portanto, expressam a estabilidade termodinâmica com relação à reação de decomposição dos adutos para a produção dos seus constituintes isolados, na forma seguinte:



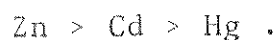
onde a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos da reação.

Com respeito às reações de decomposição simplesmente para liberar total ou parcialmente os ligantes, as entalpias padrão de formação dos adutos nem sempre oferecem indicações corretas. Isto se verifica porque os seus valores dependem muito mais das entalpias de formação dos receptores e

doadores isolados do que das energias envolvidas nas interações entre estes ($\Delta H_R^\ominus$). Para os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$ por exemplo, os valores de $\Delta H_R^\ominus$ são $-81,37 \pm 0,48$, $-84,21 \pm 1,55$ (47,48) e $-83,13 \pm 0,63$ kJ.mol^{-1} (51) e portanto, têm pouca influência sobre as diferenças nos valores de $\Delta H_f^\ominus$.

A entalpia padrão de decomposição e a entalpia reticular, são bons parâmetros para expressar a estabilidade termodinâmica dos adutos. Os valores de $\Delta H_D^\ominus$ podem ser obtidos experimentalmente por calorimetria exploratória diferencial (136,137) e por pressão de vapor (138). Porém, por calorimetria em solução, como fizemos, em geral os resultados são mais precisos. Estes valores tem sido considerados como uma medida da força de ligação metal-ligante (135), apesar de, possivelmente, serem influenciados por fatores ligados a rearranjos estruturais das espécies reagentes. Os valores de $\Delta H_M^\ominus$ são sempre obtidos através de cálculos e, como este parâmetro é definido para os reagentes no estado gasoso, deve expressar com razoável correção a interação metal-ligante.

Os dados relativos a $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$ (tabelas 4.19 e 4.20) mostram que para todos os conjuntos de adutos do tipo ML_nX_2 onde apenas o metal varia, a estabilidade termodinâmica obedece à sequência:



Esta sequência já foi observada em adutos com outros ligantes, através estudos semelhantes feitos anteriormente (48,51,89, 139,140,141) e também através de medidas de constante de equilíbrio em reações de formação de compostos de coordenação em solução com piridina, 4-metilpiridina (136) e ainda com aldeído salicílico (142).

Os valores de $\Delta H_D^\ominus$ e $\Delta H_M^\ominus$ mostram ainda que em um conjunto de adutos em que apenas os ligantes são diferentes, a estabilidade termodinâmica aumenta na ordem:



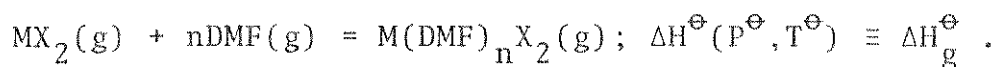
Esta sequência também já foi observada anteriormente em adutos com SbCl_3 e BiCl_3 (34).

Todos os parâmetros termoquímicos discutidos até agora, incluem outros fatores além da interação metal-ligante. Destes parâmetros, Ormont (144) considera que a entalpia padrão de reação em fase condensada (ΔH_R), é o que expressa de forma mais apropriada a interação doador-receptor.

A determinação da entalpia envolvida apenas na ligação entre o ácido e a base (sem outros fatores), teria sido feita se fosse possível obter a variação de entalpia da reação de formação dos adutos, com reagentes e produtos no estado gasoso. Para os compostos aqui estudados, não é possível determinar este parâmetro. Podemos no entanto, fazer uma estimativa para os seus valores, como veremos nos itens seguintes.

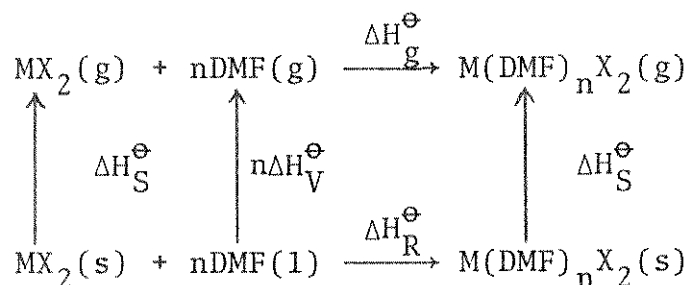
4.9.6. Entalpia Padrão de Reação em Fase Gasosa

A entalpia padrão de reação em fase gasosa ($\Delta H_g^\ominus$), corresponde à variação de entalpia do processo:



O cálculo deste parâmetro pode ser feito através do seguinte ciclo:

Ciclo VI



Deste ciclo obtemos a equação:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{g}}^{\ominus} = & \Delta H_{\text{R}}^{\ominus} - \Delta H_{\text{S}}^{\ominus}(\text{MX}_2) - n\Delta H_{\text{V}}^{\ominus}(\text{DMF}) + \\
 & + \Delta H_{\text{S}}^{\ominus}(\text{M}(\text{DMF})_n\text{X}_2) \quad (\text{eq. 4.9})
 \end{aligned}$$

Com esta equação, aparece um problema para a determinação do valor de $\Delta H_{\text{g}}^{\ominus}$, pois como vimos anteriormente a través dos dados de intervalo de fusão, termogravimetria e es pectrometria de massa, é pouco provável que os adutos em estu do existam no estado gasoso. Assim, é impossível determinar suas entalpias de sublimação. Porém, foi verificado que em a dutos que sublimam, como os do tipo $\text{M}(\text{TU})_4\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg e $\text{TU} = \text{tiouréia}$)(145), os valores das entalpias de sublimação destes adutos são bem próximos entre si e também da entalpia de sublimação do ligante. Esta aproximação tem sido estendida, em trabalhos realizados no IQ-UNICAMP, a adutos de $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Sb}(\text{III})$ e $\text{Bi}(\text{III})$ com vários ligantes, objetivando estimar os valores de $\Delta H_{\text{g}}^{\ominus}$.

Neste trabalho, admitimos que as entalpias de sublimação dos adutos sejam aproximadamente iguais à entalpia molar de vaporização da DMF e assim, a equação 4.9 fica:

$$\Delta H_{\text{g}}^{\ominus} = \Delta H_{\text{R}}^{\ominus} - \Delta H_{\text{S}}^{\ominus}(\text{MX}_2) - (n-1)\Delta H_{\text{V}}^{\ominus}(\text{DMF}) \quad (\text{eq. 4.10})$$

Os resultados obtidos com base nesta equação são apresentados na tabela 4.21 e mostram que, em todos os casos, os valores de $\Delta H_g^\ominus$ são negativos, indicando que os adutos na forma gasosa, deveriam ser estáveis no estado termodinâmico padrão. Como isto parece não ocorrer, então estas reações devem ser acompanhadas por grandes diminuições de entropia.

Tabela 4.21. Entalpia padrão de reação em fase condensada.

Adutos	$\Delta H_g^\ominus/I$	Adutos (47,48)	$\Delta H_g^\ominus/I$	Adutos (51)	$\Delta H_g^\ominus/I$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	-278	Zn(DMA) ₂ Cl ₂	-278	Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-284
Zn(DMF)Cl ₂	-201				
Zn(DMF) ₂ Br ₂	-269	Zn(DMA) ₂ Br ₂	-272	Zn(TMU) ₂ Br ₂	-270
Zn(DMF)Br ₂	-184				
Zn(DMF) ₂ I ₂	-254	Zn(DMA) ₂ I ₂	-262	Zn(TMU) ₂ I ₂	-298
Zn(DMF)I ₂	-178				
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	-270				
Cd(DMF)Cl ₂	-208	Cd(DMA)Cl ₂	-210	Cd(TMU)Cl ₂	-226
Cd(DMF)Br ₂	-187	Cd(DMA)Br ₂	-188	Cd(TMU)Br ₂	-184
Cd(DMF) ₂ I ₂	-240	Cd(DMA) ₂ I ₂	-244	Cd(TMU) ₂ I ₂	-252
Cd(DMF)I ₂	-168				
Hg(DMF)Cl ₂	-106	Hg(DMA)Cl ₂	-106	Hg(TMU)Cl ₂	-119
Hg(DMF)Br ₂	-103	Hg(DMA)Br ₂	-106	Hg(TMU)Br ₂	-113

$$I = \text{kJ.mol}^{-1}$$

4.9.7. Entalpia Padrão de Ligação Metal-Oxigênio

Considerando que a ligação doador-receptor seja feita apenas através do oxigênio, podemos expressar a entalpia padrão de ligação metal-oxigênio ($\Delta H_{M-O}^\ominus$) pela equação:

$$\Delta H_{M-O}^\ominus = - \frac{\Delta H_g^\ominus}{n} \quad (\text{eq. 4.11})$$

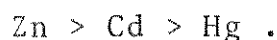
Os valores estimados para $\Delta H_{M-O}^{\oplus}$ em adutos com DMF, DMA (47,48) e TMU (51) são apresentados na tabela 4.22.

Tabela 4.22. Entalpia padrão de ligação metal-oxigênio.

Aduto	$\Delta H_{M-O}^{\oplus}/I$	Aduto (47,48)	$\Delta H_{M-O}^{\oplus}/I$	Aduto (51)	$\Delta H_{M-O}^{\oplus}/I$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	139	Zn(DMA) ₂ Cl ₂	139	Zn(TMU) ₂ Cl ₂	142
Zn(DMF)Cl ₂	201				
Zn(DMF) ₂ Br ₂	135	Zn(DMA) ₂ Br ₂	136	Zn(TMU) ₂ Br ₂	135
Zn(DMF)Br ₂	184				
Zn(DMF) ₂ I ₂	127	Zn(DMA) ₂ I ₂	131	Zn(TMU) ₂ I ₂	149
Zn(DMF)I ₂	178				
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	135				
Cd(DMF)Cl ₂	208	Cd(DMA)Cl ₂	210	Cd(TMU)Cl ₂	226
Cd(DMF)Br ₂	187	Cd(DMA)Br ₂	188	Cd(TMU)Br ₂	184
Cd(DMF) ₂ I ₂	120	Cd(DMA) ₂ I ₂	122	Cd(TMU) ₂ I ₂	126
Cd(DMF)I ₂	168				
Hg(DMF)Cl ₂	106	Hg(DMA)Cl ₂	106	Hg(TMU)Cl ₂	119
Hg(DMF)Br ₂	103	Hg(DMA)Br ₂	106	Hg(TMU)Br ₂	113

$$I = \text{kJ.mol}^{-1}$$

As boas concordâncias existentes entre estes valores, dentro de um conjunto de adutos onde apenas os ligantes são diferentes, constituem um bom argumento para que as aproximações feitas, entre as entalpias molares de sublimação dos adutos e de vaporização do ligante, sejam aceitas como sendo corretas. Além disto, as indicações de estabilidade mostradas pelos valores de $\Delta H_{M-O}^{\oplus}$, na maioria dos casos, coincidem com aquelas fornecidas por $\Delta H_D^{\oplus}$ e $\Delta H_M^{\oplus}$. Assim, em um conjunto de adutos em que apenas os metais são diferentes, a estabilidade relativa varia na sequência:



Quando comparamos os valores de $\Delta H_{\text{M-O}}^{\oplus}$ em conjuntos de adutos de diferentes ligantes a ordem de estabilidade predominante é:

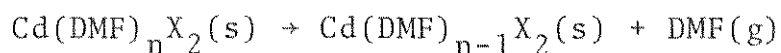


Este parâmetro indica ainda que nas séries de adutos em que só os haletos são diferentes, a estabilidade termodinâmica diminui do cloreto para o iodeto.

4.10. Parâmetros Cinéticos

O uso dos métodos térmicos na determinação de parâmetros cinéticos em reações que se processam em fase condensada, sofre algumas restrições ditadas por fatores químicos e físicos. Em primeiro lugar, o modelo para o qual os métodos de cálculos existentes foram desenvolvidos, supõe as reações ocorrendo de forma homogênea e numa única etapa, mas isto nem sempre ocorre. Além disto, existem diferenças de temperatura entre a superfície e o interior das amostras e ainda, a capacidade calorífica e a condutividade térmica das amostras variam durante a reação (146).

Entre os compostos por nós estudados, os de cloreto e brometo de cádmio, parecem ser os únicos cujos parâmetros cinéticos relativos à reação de decomposição podem ser obtidos por métodos térmicos, pois, como vimos através das curvas termogravimétricas, suas decomposições parecem ocorrer de forma completa, numa só etapa, de acordo com a reação:

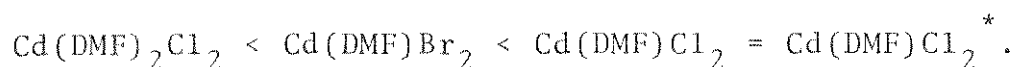


Provavelmente o passo determinante na velocidade de

decomposição térmica desses adutos, é a quebra da ligação cádmio-oxigênio, e se isto for verdade, então a energia de ativação (E) será um parâmetro muito bom para expressar a força de interação metal-ligante.

Na tabela 4.23 são apresentados todos os dados relativos aos entalpogramas, bem como os parâmetros cinéticos obtidos nas quatro decomposições estudadas.

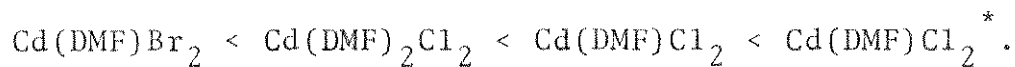
As energias de ativação encontradas nos processos de decomposição estudados, indicam que a estabilidade cinética dos adutos aumenta na ordem:



O $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ resulta da decomposição do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$, quando aquecido até 107°C sob corrente de nitrogênio.

O fato da energia de ativação ter o mesmo valor nas decomposições do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ e do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2^*$, indica que o passo determinante das respectivas velocidades de decomposição, correspondem a um mesmo processo, o qual, como já dissemos anteriormente, deve ser a quebra da ligação cádmio-oxigênio.

Sobre a ordem de reação, verificamos que os seus valores aumentam na sequência:



De acordo com Pope (146), para reações que se verificam em fase sólida, $n = 0,00$ quando a reação se verifica uniformemente sobre a superfície de um plano infinito. $n = 0,50$, é consistente com uma reação que ocorre sobre a superfície de um disco onde apenas a circunferência diminui. Finalmente, $n = 0,66$ deve ser encontrado em reações que se verifiquem uniformemente sobre a superfície de um cubo, de uma esfera ou de

Tabela 4.23. Dados relativos aos entalpogramas de decomposição dos adutos $\text{Cd}(\text{DMF})_n\text{X}_2$ e os respectivos parâmetros cinéticos obtidos.

Condições de trabalho e parâmetros cinéticos	$\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$	$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2^*$	$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$	$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Br}_2$
Massa inicial: m_0/mg	8,74	7,20	19,64	13,45
Velocidade de aquecimento: $B/\text{K.s}^{-1}$	0,0417	0,0833	0,0417	0,0417
Velocidade do papel/ mm.s^{-1}	0,6667	2,6667	0,6667	0,3333
Sensibilidade: mJ/s^{-1}	0,478	0,478	0,478	0,478
Temperatura inicial de decomposição: T_i/K	338,8 (65,8°C)	425,4 (152,4°C)	397,6 (124,6°C)	386,6 (113,6°C)
Temperatura final de decomposição: T_f/K	378,2 (105,2°C)	439,8 (166,8°C)	433,8 (160,8°C)	458,3 (185,3°C)
Interv. de temperatura entre cada medida: dT/K	1,25	0,3125 ou 0,625	0,625	1,25
Área sob o pico: $\alpha/\text{mm.s}$	38843	21169	48489	82419
Coeficiente angular: $\beta/\text{mol.K}^2.\text{s}^{-1}$	424,74	176,35	882,29	505,70
Coeficiente linear: $h/\text{mm}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$-6,04.10^{-6}$	$-2,35.10^{-5}$	$-5,18.10^{-6}$	$-2,11.10^{-6}$
Energia de ativação: $E/\text{kJ.mol}^{-1}$	85	176	176	101
Ordem de reação: n	0,23	0,50	0,25	0,17
Fator pré-exponencial: A/s^{-1}	$2,40 \times 10^9$	$2,54 \times 10^{19}$	$1,89 \times 10^{19}$	$1,07 \times 10^9$

$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2^*$: Composto produzido pela decomposição do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$ na "panela" do DSC. A obtenção do entalpograma do $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2^*$ foi feita imediatamente após a sua obtenção.

sólidos amorfos ou microcristalinos. De um modo geral, nas reações de decomposição, os sólidos apresentam superfícies intermediárias entre os casos citados e assim, n deve apresentar valores na faixa de 0,00 à 0,66.

Com base nisto, podemos admitir que para os adutos por nós estudados, a superfície sobre a qual ocorre a decomposição aumenta na ordem dos valores de n e que portanto, existem diferenças entre as macro ou microestruturas destes adutos.

Por último, verificamos que o fator pré-exponencial (A) aumenta na mesma sequência dos valores de n. Considerando que o fator pré-exponencial seja diretamente proporcional à superfície sobre a qual a decomposição se verifica (147), os resultados obtidos parecem ratificar a existência de possíveis diferenças na macro ou micro-estruturas dos adutos. Estas diferenças estruturais parecem existir mesmo entre o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2$ (preparado em solução) e o $\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2^*$ (obtido por decomposição parcial do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2$), pois a ordem de reação, o fator pré-exponencial e mesmo a temperatura inicial de decomposição destes adutos são diferentes.

5. CONCLUSÕES

As reações dos haletos de zinco, cádmio e mercúrio com N,N-dimetilformamida, conduziram à formação de adutos cujas análises elementares indicaram as seguintes fórmulas: $\text{Zn(DMF)}_n\text{X}_2$ ($n = 1$ e 2 , $\text{X} = \text{Cl}$, Br e I), $\text{Cd(DMF)}_2\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e I), $\text{Cd(DMF)}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$, Br e I) e $\text{Hg(DMF)}\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br). As estequiometrias da maioria destes compostos foram ratificadas através de análise termogravimétrica.

Os dados de termogravimetria ao lado dos intervalos de "fusão" obtidos, mostraram que os adutos preparados se decompõem quando aquecidos e que somente os de zinco na estequiometria 1:1 talvez existam no estado líquido. Estes dados juntamente com aqueles obtidos por espectrometria de massa, indicaram que nenhum dos adutos estudados existe no estado gasoso.

As medidas de condutância mostraram que todos os adutos preparados são não condutores nos solventes usados nestas medidas, e que portanto, os íons haleto estão coordenados aos íons metálicos.

Os espectros de ressonância magnética protônica, aliados aos espectros vibracionais evidenciaram que a coordenação da DMF aos íons metálicos foi feita através do oxigênio da carbonila, em todos os adutos preparados.

Através da utilização de espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman) em região de baixa frequência e espectroscopia de difração de raios-X (método do pó), nos foi possível propor estruturas para os diversos adutos. Assim, sugerimos uma estrutura tetraédrica com simetria C_{2v} para os adu-

tos $\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{X}_2$, e dimérica trans-tetraédrica com simetria C_{2h} para os adutos $\text{Zn}(\text{DMF})\text{X}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMF})\text{X}_2$. Já os compostos de cádmio parecem apresentar uma estrutura polimérica, octaédrica com todos os haletos formando pontes entre os átomos de cádmio, sendo que nos adutos de estequiometria 1:2, existem quatro haletos e dois ligantes em torno de cada átomo metálico e nos de estequiometria 1:1, existem cinco haletos e um ligante envolvendo cada átomo de cádmio.

Os resultados obtidos através de medidas calorimétricas em solução, juntamente com dados existentes na literatura, nos possibilitaram estabelecer diversos parâmetros termoquímicos, referentes aos adutos. Estes parâmetros foram usados nas discussões sobre a força de interação metal-ligante, a acidez ou basicidade relativas das espécies coordenantes e sobre a estabilidade termodinâmica dos compostos formados.

Com as entalpias padrão de dissolução e de reação ácido-base em fase condensada, calculamos a entalpia de interação metal-ligante em solução ($\Delta H_0^\ominus$), cujos valores indicaram que esta interação parece não existir nos solventes usados nas medidas, e se existir deve ser causada pelo fator entrópico.

Usando os valores de $\Delta H_R^\ominus$ dos adutos preparados neste trabalho, ao lado dos valores obtidos para adutos com DMA (47, 48) e TMU (51), sugerimos que a acidez relativa dos elementos do grupo II-B obedece a sequência $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$, e que a ordem de basicidade relativa dos ligantes é $\text{DMF} < \text{DMA} < \text{TMU}$. Os valores de $\Delta H_R^\ominus$ foram usados, junto com dados existentes na literatura, para calcular os parâmetros: $\Delta H_f^\ominus$, $\Delta H_D^\ominus$, $\Delta H_M^\ominus$, $\Delta H_g^\ominus$ e $\Delta H_{M-O}^\ominus$.

Os valores de $\Delta H_f^\ominus$ refletem muito mais as entalpias padrão de formação dos haletos metálicos e dos ligantes isolados.

dos, do que propriamente as dos adutos. Por isto, este parâmetro não é muito bom para expressar a estabilidade termodinâmica dos adutos.

Os demais parâmetros termoquímicos ($\Delta H_D^\ominus$, $\Delta H_M^\ominus$, $\Delta H_g^\ominus$ e $\Delta H_{M-O}^\ominus$), de um modo geral, indicam que para adutos semelhantes nos quais apenas os metais são diferentes, a estabilidade termodinâmica diminui do zinco para o mercúrio ($Zn > Cd > Hg$). Por outro lado, nos adutos de um mesmo haleto metálico numa mesma estequiometria, mas, com diferentes ligantes, a estabilidade termodinâmica aumenta na ordem $DMF < DMA < TMU$.

A tabela 5.1, apresenta um resumo dos parâmetros termoquímicos e dos deslocamentos na frequência de vibração CO dos adutos discutidos neste trabalho, em relação ao ligante livre. De um modo geral, verificamos que os deslocamentos na frequência CO provocados pela coordenação, apresentam uma certa tendência de concordância com os diversos parâmetros termoquímicos dos respectivos adutos de um mesmo ácido e de mesma estequiometria. Consequentemente, estes deslocamentos, talvez possam ser usados para expressar a afinidade dos ligantes pelos ácidos em compostos desta natureza.

Parâmetros cinéticos foram obtidos apenas para as reações de decomposição dos adutos de cloreto e brometo de cádmio e, com base nos resultados encontrados, podemos sugerir que o passo determinante da velocidade de decomposição, corresponde a um mesmo processo, que provavelmente é a quebra da ligação cádmio-oxigênio. Outra conclusão sugerida por estes resultados, é que a estrutura do $Cd(DMF)Cl_2$ depende deste aduto ter sido produzido em solução ou a partir da decomposição térmica do $Cd(DMF)_2Cl_2$.

Tabela 5.1. Parâmetros termoquímicos e deslocamentos da frequência CO.

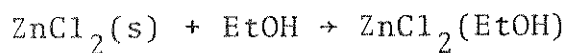
Adutos	$\Delta H_R^\ominus/I$	$\Delta H_D^\ominus/I$	$\Delta H_M^\ominus/I$	$\Delta H_{M-O}^\ominus/I$	$\Delta \nu(C=O)/cm^{-1}$
Zn(DMF) ₂ Cl ₂	-81,37±0,77	176,5	-325,5	139	32
Zn(DMA) ₂ Cl ₂	-84,21±1,55	175,4	-324,4	139	54
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-83,13±0,63	185,4	-334,4	142	90
Zn(DMF) ₂ Br ₂	-90,79±0,48	185,9	-316,9	135	34
Zn(DMA) ₂ Br ₂	-96,03±0,61	187,3	-318,3	136	50
Zn(TMU) ₂ Br ₂	-88,68±1,32	191,0	-322,0	135	95
Zn(DMF) ₂ I ₂	-86,56±0,74	181,7	-301,7	127	30
Zn(DMA) ₂ I ₂	-96,94±1,02	188,2	-308,2	131	41
Zn(TMU) ₂ I ₂	-127,83±1,92	230,0	-350,0	149	98
Zn(DMF)Cl ₂	-52,39±0,41	100,0	-249,0	201	35
Zn(DMF)Br ₂	-53,78±0,57	100,8	-231,8	184	26
Zn(DMF)I ₂	-57,50±0,28	105,1	-225,1	178	31
Cd(DMF) ₂ Cl ₂	-41,39±0,53	136,5	-317,7	135	29
Cd(DMF)Cl ₂	-26,84±0,18	74,4	-255,6	208	20
Cd(DMA)Cl ₂	-29,20±0,23	74,8	-256,0	210	43
Cd(TMU)Cl ₂	-44,68±0,43	95,8	-277,0	226	22
Cd(DMF)Br ₂	-35,61±0,36	83,2	-234,7	187	32
Cd(DMA)Br ₂	-36,47±0,42	82,1	-233,6	188	32
Cd(TMU)Br ₂	-32,09±0,18	83,2	-234,7	184	35
Cd(DMF) ₂ I ₂	-54,39±0,27	149,5	-287,2	120	30
Cd(DMA) ₂ I ₂	-62,15±0,55	153,4	-291,1	123	43
Cd(TMU) ₂ I ₂	-62,96±0,46	165,2	-303,0	126	105
Cd(DMF)I ₂	-30,72±0,18	78,3	-216,0	168	38
Hg(DMF)Cl ₂	-23,09±0,42	70,7	-153,5	106	13
Hg(DMA)Cl ₂	-24,93±0,33	70,5	-151,7	106	55
Hg(TMU)Cl ₂	-36,52±0,41	87,6	-170,4	119	65
Hg(DMF)Br ₂	-19,02±0,18	66,6	-148,7	103	26
Hg(DMA)Br ₂	-22,00±0,24	67,6	-151,7	106	44
Hg(TMU)Br ₂	-29,38±0,16	80,5	-164,6	113	120

De um modo geral, os dados já obtidos neste Instituto, juntamente com aqueles existentes na literatura sobre parâmetros termoquímicos em adutos de um mesmo haleto de elementos do grupo II-B, apresentam valores absolutos que variam na mesma sequência dos resultados obtidos neste trabalho, isto é: $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$.

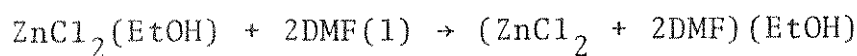
O conjunto destes resultados, já parece configurar uma tendência para o comportamento termoquímico destes elementos. Este comportamento poderá ficar melhor caracterizado com os dados a serem obtidos em outros trabalhos que estão sendo desenvolvidos neste Instituto.

6. APÊNDICE A

Resultados das Medidas Calorimétricas em Solução

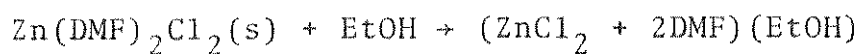
Tabela 1. Variação da entalpia do processo:

m/mg	n x 10 ⁴ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
19,90	1,46	-6,19
31,21	2,29	-9,43
42,11	3,09	-13,20
49,74	3,65	-14,88
65,00	4,77	-21,00
67,05	4,92	-21,72
$\Delta H_1^\ominus = -(43,10 \pm 0,60)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		

Tabela 2. Variação de entalpia do processo:

m/mg	n x 10 ⁴ /mol	$\Delta H_3^\ominus/\text{J}$
19,90	1,46	0,86
31,21	2,29	1,47
42,11	3,09	1,85
65,00	4,77	2,88
67,07	4,92	2,89
$\Delta H_3^\ominus = (5,99 \pm 0,07)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		

Tabela 3. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H_5^\ominus/\text{J}$
	1,54	0,78
	2,70	1,07
	3,07	1,42
	5,72	2,56
	8,01	3,64
	10,99	4,75
	12,20	5,43

$$\Delta H_5^\ominus = (44,27 \pm 0,48) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

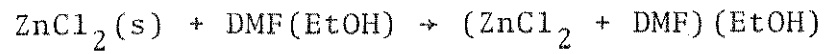
Tabela 4. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^4/\text{mol}$	$\Delta H_2^\ominus/\text{J}$
41,36	5,66	0,51
43,51	5,95	0,54
57,52	7,87	0,70
65,76	9,00	0,80
73,23	10,02	0,89
74,60	10,21	0,91

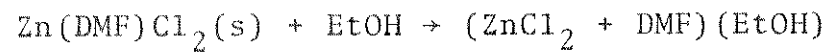
$$\Delta H_2^\ominus = 0,89 \pm 0,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 5. Variação de entalpia do processo:



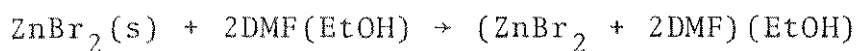
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
10,99	8,06	-3,43
13,64	10,01	-4,45
22,54	16,54	-7,41
28,81	21,14	-9,42
46,26	33,95	-14,70
59,73	43,83	-19,89
$\Delta H_4^\ominus = -(44,57 \pm 0,41) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 6. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
8,29	3,96	0,36
11,55	5,52	0,47
16,29	7,78	0,69
22,46	10,72	0,94
22,99	10,98	0,95
31,13	14,87	1,29
$\Delta H_5^\ominus = (8,71 \pm 0,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

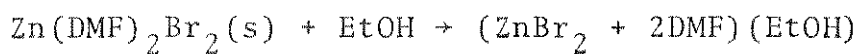
Tabela 7. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
20,93	9,29	-4,73
29,57	13,13	-6,78
34,43	15,29	-7,46
36,19	16,07	-7,96
47,03	20,88	-10,59
74,63	33,14	-16,47

$$\Delta H_4^\ominus = -(49,97 \pm 0,33) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

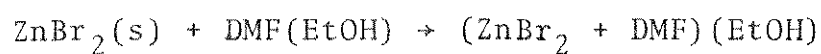
Tabela 8. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
7,66	2,06	0,82
12,45	3,35	1,49
18,71	5,04	2,17
24,55	6,61	2,87
32,60	8,78	3,74
37,41	10,07	4,17
41,85	11,27	4,86

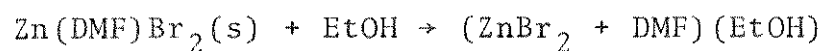
$$\Delta H_5^\ominus = (42,60 \pm 0,35) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 9. Variação de entalpia do processo:



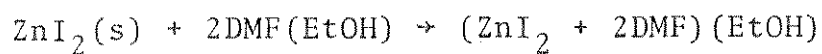
m/mg	$n \times 10^4/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
29,52	1,31	-7,19
46,93	2,08	-10,84
59,70	2,65	-13,37
61,74	2,74	-14,16
67,72	3,01	-15,17
$\Delta H_4^\ominus = -(51,25 \pm 0,57) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 10. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
11,00	3,69	0,13
26,31	8,82	0,29
27,13	9,10	0,32
29,02	9,73	0,34
30,55	10,24	0,36
39,38	13,20	0,44
$\Delta H_5^\ominus = (3,48 \pm 0,09) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 11. Variação de entalpia do processo:



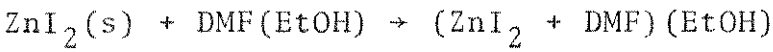
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus$ /J
22,93	7,18	-3,86
30,48	9,55	-5,08
41,89	13,12	-7,28
60,59	18,98	-9,43
69,12	21,66	-11,23
74,00	23,18	-12,15
$\Delta H_4^\ominus = -(52,07 \pm 0,72) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 12. Variação de entalpia do processo:



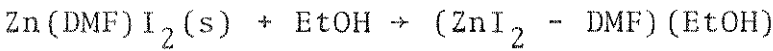
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus$ /J
14,54	3,12	1,11
29,29	6,29	2,26
39,97	8,59	3,04
48,47	10,42	3,84
60,85	13,08	4,78
81,68	17,55	6,35
$\Delta H_5^\ominus = (36,27 \pm 0,18) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 13. Variação de entalpia do processo:



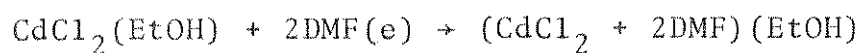
m/mg	n x 10 ⁴ /mol	$\Delta H^\ominus$ /J
53,94	1,69	-9,07
54,90	1,72	-8,85
56,17	1,76	-9,47
82,67	2,59	-13,70
87,14	2,73	-14,15
93,63	2,93	-15,55
105,40	3,30	-17,28
$\Delta H_4^\ominus = -(52,63 \pm 0,27) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 14. Variação de entalpia do processo:



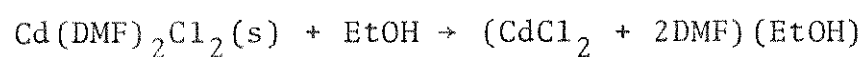
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus$ /J
33,04	8,42	0,47
45,23	11,53	0,67
55,40	14,12	0,79
70,02	17,85	1,05
73,47	18,73	1,08
$\Delta H_5^\ominus = (5,76 \pm 0,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 15. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
6,01	3,28	0,05
9,33	5,09	0,08
27,19	14,83	0,16
34,75	18,95	0,18
40,44	22,06	0,24
74,31	40,54	0,44
$\Delta H_3^\ominus = (1,07 \pm 0,04) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 16. Variação de entalpia do processo:



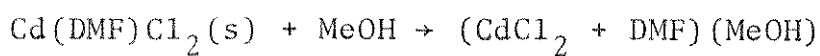
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
3,04	0,92	0,32
8,13	2,47	0,97
11,50	3,49	1,16
16,32	4,95	1,71
19,98	6,06	2,17
22,85	6,93	2,44
$\Delta H_5^\ominus = (35,26 \pm 0,52) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 17. Variação de entalpia do processo:



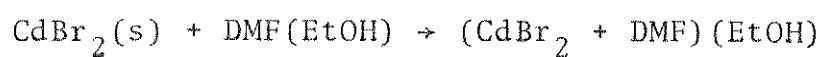
m/mg	$n \times 10^4/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
39,85	2,17	0,078
40,70	2,22	0,085
46,94	2,56	0,093
58,74	3,20	0,114
69,55	3,79	0,138
$\Delta H_3^0 = (0,36 \pm 0,01) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 18. Variação de entalpia do processo:



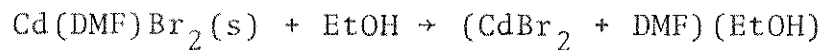
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
10,72	4,18	0,35
19,32	7,53	0,69
22,60	8,81	0,75
24,42	9,52	0,83
33,08	12,90	1,17
38,14	14,87	1,33
$\Delta H_5^\ominus = (8,90 \pm 0,10) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 19. Variação de entalpia do processo:



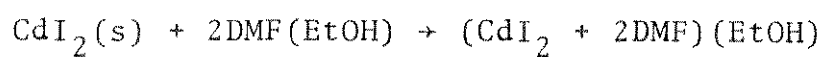
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
16,05	5,90	-0,40
17,08	6,27	-0,42
25,55	9,39	-0,62
28,12	10,33	-0,69
40,50	14,88	-1,02
49,08	18,03	-1,19
$\Delta H_4^\ominus = -(6,69 \pm 0,05) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 20. Variação de entalpia do processo:



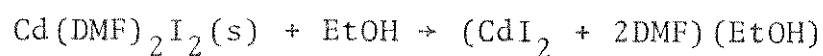
m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
4,56	1,32	0,37
8,99	2,60	0,79
14,96	4,33	1,19
20,87	6,04	1,74
26,85	7,77	2,31
43,96	12,73	3,86
$\Delta H_5^\ominus = (29,81 \pm 0,36) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 21. Variação de entalpia do processo:



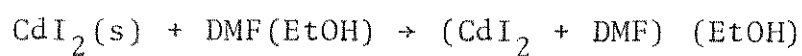
m/mg	$n \times 10^4/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
32,52	0,89	-1,21
37,71	1,03	-1,35
40,89	1,12	-1,48
46,10	1,26	-1,63
56,43	1,54	-2,04
66,06	1,80	-2,38
$\Delta H_4^\ominus = -(13,20 \pm 0,07) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 22. Variação de entalpia do processo:



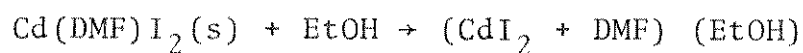
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
11,33	2,21	0,98
28,35	5,53	2,33
30,11	5,87	2,49
36,60	7,14	3,04
44,76	8,74	3,74
51,37	10,03	4,38
$\Delta H_5^\ominus = (42,97 \pm 0,26) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 23. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^{\text{O}}/\text{J}$
24,53	6,70	-0,97
37,15	10,14	-1,57
41,46	11,32	-1,79
48,90	13,35	-2,09
52,23	14,26	-2,21
62,62	17,10	-2,65
71,71	19,58	-3,05
$\Delta H_4^{\ominus} = -(15,54 \pm 0,09) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 24. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^{\text{O}}/\text{J}$
22,74	5,18	0,86
27,27	6,21	0,94
39,80	9,06	1,44
41,71	9,49	1,52
45,04	10,25	1,68
51,21	11,66	1,88
$\Delta H_5^{\ominus} = (16,07 \pm 0,15) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

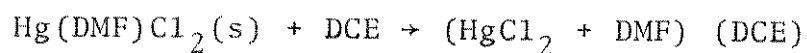
Tabela 25. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^4/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
37,33	1,37	0,31
39,98	1,47	0,33
47,52	1,75	0,41
54,60	2,01	0,45
59,45	2,19	0,53

$$\Delta H = (2,32 \pm 0,04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

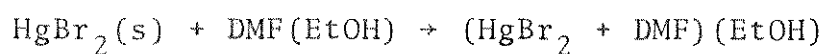
Tabela 26. Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
5,06	1,47	0,63
11,57	3,36	1,34
17,48	5,07	2,00
20,18	5,86	2,31
28,20	8,18	3,16
33,81	9,81	3,76

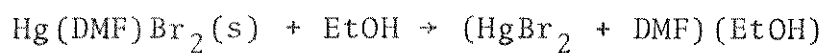
$$\Delta H_5^\ominus = (38,81 \pm 0,28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 27. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
32,59	9,04	0,41
40,91	11,35	0,49
55,46	15,39	0,66
62,13	17,23	0,72
65,57	18,19	0,76
$\Delta H_4^\ominus = (4,25 \pm 0,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

Tabela 28. Variação de entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
13,81	3,18	0,81
27,10	6,25	1,55
32,74	7,60	1,87
34,97	8,07	1,90
51,19	11,81	2,86
59,50	13,72	3,29
$\Delta H_5^\ominus = (24,16 \pm 0,17) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

7. Apêndice B

Parâmetros cinéticos obtidos através de calorimetria exploratória diferencial.

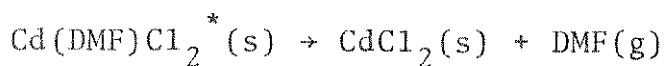
Dados relativos ao entalpograma da decomposição:



b_1/mm	b_2/mm	b/mm	$b'/\text{mm.s}^{-1}$	$S/\text{mm.s}$
139,1	157,7	148,40	4,960	1444
170,2	179,2	174,70	2,400	2674
179,1	186,1	182,60	1,867	3336
191,6	195,6	193,60	1,067	4742
195,6	199,0	197,30	0,907	5475
199,0	202,0	200,50	0,800	6249
202,0	204,0	203,00	0,533	6996
204,0	205,6	204,80	0,427	7755
205,6	206,6	206,10	0,267	8524
206,6	207,0	206,80	0,107	9311
207,1	207,1	207,10	0,000	10084
207,0	206,6	206,80	-0,107	10862
206,7	205,7	206,20	-0,267	11646
205,7	203,9	204,80	-0,480	12397
204,2	201,7	202,95	-0,667	13164
201,9	198,7	200,30	-0,853	13931
198,4	194,4	196,40	-1,066	14676
194,4	189,4	191,90	-1,333	15396
189,6	183,4	186,50	-1,653	16095
183,6	176,4	180,00	-1,920	16785
176,6	168,2	172,40	-2,240	17447
168,7	158,1	163,40	-2,827	18071
158,0	145,8	151,90	-3,253	18658
145,2	131,4	138,30	-3,680	19196
131,0	114,5	122,75	-4,400	19684
72,8	50,3	61,55	-6,000	20728
29,9	16,5	23,20	-3,573	21034
				21169

$\text{Cd}(\text{DMF})\text{Cl}_2^* (\text{s})$: Composto produzido pela decomposição térmica do $\text{Cd}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2(\text{s})$.

Continuação dos dados relativos ao entalpograma da decomposição:



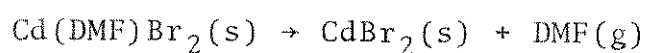
T/K	X	I	II	III
428,416	0,0682	3,42	209,86	6,93
429,045	0,1263	2,72	68,70	7,21
429,353	0,1576	2,50	47,17	7,33
429,978	0,2240	2,17	32,09	7,56
430,291	0,2586	2,03	17,27	7,66
430,603	0,2952	1,90	14,03	7,74
430,916	0,3305	1,78	8,66	7,82
431,228	0,3663	1,66	6,45	8,90
431,541	0,4027	1,56	3,75	7,93
431,853	0,4399	1,45	1,40	7,96
432,166	0,4763	1,35	0,00	7,97
432,478	0,5131	1,26	-1,22	7,96
432,791	0,5501	1,16	-2,83	7,93
433,103	0,5857	1,08	-4,74	7,88
433,416	0,6219	0,99	-6,12	7,80
433,728	0,6581	0,91	-7,27	7,69
434,041	0,6933	0,83	-8,48	7,57
434,353	0,7273	0,75	-9,87	7,36
434,666	0,7603	0,68	-11,39	7,15
434,978	0,7929	0,61	-12,27	6,88
435,291	0,8242	0,54	-13,25	6,57
435,603	0,8537	0,47	-15,49	6,20
435,916	0,8814	0,41	-16,72	5,78
436,228	0,9068	0,35	-17,93	5,31
436,541	0,9298	0,30	-20,50	4,77
437,478	0,9792	0,18	-32,94	2,88
431,103	0,9936	0,14	-42,48	2,14
438,416				

$$I = (1-x)/bT^2 \times 10^8 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}; \quad II = (1-x)b'/b^2 \times 10^6 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$III = \alpha(1-x)^n e^{-E/RT} \times 10^{18} \text{ mm} \cdot \text{s}.$$

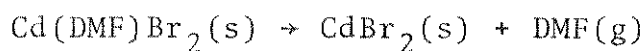
$$E = 176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad n = 0,50; \quad A = 2,54 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}.$$

Dados relativos ao entalpograma da decomposição:



b_1/mm	b_2/mm	b/mm	$b'/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$S/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
35,8	37,8	36,80	0,0667	11826
37,6	39,8	38,70	0,0733	12909
39,7	42,1	40,90	0,0800	14100
42,0	44,7	43,35	0,0900	15336
44,7	47,7	46,20	0,1000	16713
47,7	50,9	49,30	0,1067	18141
50,9	54,5	52,70	0,1200	19689
54,4	58,5	56,45	0,1367	21342
58,5	62,9	60,70	0,1467	23097
62,8	67,6	65,20	0,1600	24972
67,4	72,4	69,90	0,1667	26985
72,3	77,6	74,95	0,1767	29136
77,4	82,8	80,10	0,1800	31476
82,6	88,6	85,60	0,2000	33918
88,6	95,1	91,85	0,2167	36585
95,2	101,8	98,50	0,2200	39459
101,8	108,6	105,20	0,2267	42468
108,6	115,8	112,20	0,2400	45738
115,8	122,9	119,35	0,2367	49179
122,9	130,0	126,45	0,2367	52911
130,0	136,8	133,40	0,2267	56784
149,2	149,2	149,20	0	69636
149,4	144,3	146,85	-0,1700	74073
146,1	125,5	135,80	-0,6867	78375
123,9	22,2	73,05	-3,3900	81783
				82419

Continuação dos dados relativos ao entalpograma da decomposição:



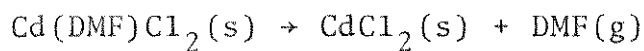
T/K	X	I	II	III
424,125	0,1435	12,94	4,22	2,88
425,375	0,1566	12,04	4,13	3,12
426,625	0,1711	11,13	3,96	3,39
427,875	0,1861	10,26	3,90	3,67
429,125	0,2028	9,37	3,73	3,97
430,375	0,2201	8,54	3,42	4,29
431,625	0,2389	7,75	3,29	4,64
432,875	0,2589	7,01	3,18	5,01
434,125	0,2802	6,29	2,87	5,41
435,375	0,3030	5,64	2,62	5,83
436,625	0,3274	5,05	2,29	6,27
437,875	0,3535	4,50	2,03	6,75
439,125	0,3819	4,00	1,73	7,25
440,375	0,4115	3,54	1,61	7,77
441,625	0,4439	3,10	1,43	8,33
442,875	0,4788	2,70	1,18	8,90
444,125	0,5153	2,34	0,99	9,50
445,375	0,5549	2,00	0,85	10,11
446,625	0,5967	1,69	0,67	10,73
447,875	0,6420	1,41	0,53	11,34
449,125	0,6890	1,16	0,40	11,94
452,875	0,8449	0,51	0	13,28
454,124	0,8987	0,33	-0,08	13,29
455,375	0,9509	0,17	-0,18	7,01
456,625	0,9923	0,05	-261,03	7,93

$$I = (1-x)/bT^2 \times 10^8 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}; \quad II = (1-x)b'/b^2 \times 10^5 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$III = \alpha(1-x)^n e^{-E/RT} \times 10^{18} / \text{mm} \cdot \text{s}$$

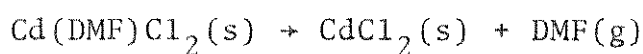
$$E = 176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad n = 0,25; \quad A = 1,89 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}.$$

Dados relativos ao entalpograma da decomposição:



b_1/mm	b_2/mm	b/mm	$b'/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$S/\text{mm} \cdot \text{s}$
33,6	36,4	35,00	0,1867	4060
36,4	39,3	37,85	0,1933	4593
39,0	42,0	40,50	0,2000	5163
42,0	45,2	43,60	0,2133	5778
45,0	48,5	46,75	0,2333	6445
48,2	51,9	50,05	0,2467	7166
51,7	55,6	53,65	0,2600	7956
55,6	59,7	57,65	0,2733	8793
59,5	63,8	61,65	0,2867	9663
63,4	67,9	65,65	0,3000	10608
67,4	72,2	69,80	0,3200	11606
71,8	76,8	74,30	0,3333	12693
76,6	81,9	79,25	0,3533	13841
81,4	87,0	84,20	0,3733	15056
86,9	93,0	89,95	0,4067	16356
92,9	99,3	96,10	0,4267	17729
99,2	105,8	102,50	0,4400	19224
105,7	112,6	109,15	0,4600	20792
112,6	119,8	116,20	0,4800	22472
120,0	127,3	123,65	0,4867	24234
127,3	134,4	130,85	0,4733	26079
134,5	140,9	137,70	0,4267	28082
140,8	146,2	143,50	0,3600	30204
146,4	151,3	148,85	0,3267	32379
153,6	153,0	153,30	-0,0400	36947
153,2	148,0	150,60	-0,3467	39242
139,0	121,8	130,40	-1,1467	43377
95,6	64,8	80,20	-2,0533	46614
				48489

Continuação dos dados relativos ao entalpograma da decomposição:



T/K	X	I	II	III
410,062	0,0837	15,57	13,97	1,76
410,687	0,0947	14,18	12,21	1,90
411,312	0,1065	13,04	10,89	2,05
411,937	0,1192	11,90	9,88	2,20
412,562	0,1329	10,90	9,26	2,37
413,187	0,1478	9,97	8,39	2,55
413,812	0,1641	9,10	7,55	2,75
414,437	0,1813	8,27	6,73	2,95
415,062	0,1993	7,54	6,04	3,17
415,687	0,2188	6,89	5,44	3,40
416,312	0,2393	6,29	5,00	3,65
416,937	0,2618	5,73	4,46	3,91
417,562	0,2854	5,17	4,02	4,18
418,187	0,3105	4,68	3,63	4,47
418,812	0,3377	4,20	3,33	4,77
419,437	0,3656	3,75	2,93	5,09
420,062	0,3965	3,34	2,53	5,42
420,687	0,4288	2,96	2,21	5,76
421,312	0,4634	2,60	1,91	6,11
421,937	0,4998	2,27	1,59	6,47
422,562	0,5378	1,98	1,28	6,83
423,187	0,5791	1,71	0,95	7,19
423,812	0,6229	1,46	0,66	7,52
424,437	0,6678	1,24	0,49	7,84
425,687	0,7620	0,86	-0,04	8,37
426,312	0,8093	0,70	-0,29	8,51
427,562	0,8946	0,44	-0,71	8,48
428,812	0,9613	0,26	-1,24	7,63
430,062				

$$\text{I} = (1-x)/bT^2 \times 10^8 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}; \quad \text{II} = (1-x)b'/b^2 \times 10^5 / \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{III} = \alpha(1-x)^n e^{-E/RT} \times 10^8 / \text{mm} \cdot \text{s}.$$

$$E = 101 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad n = 0,17; \quad A = 1,07 \times 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

8. BIBLIOGRAFIA

- 1) B.Y. Aylett, "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury", Oxford, Pergamon Press, (1973).
- 2) F.D. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", London, Interscience Publishers 3a. ed. (1973), Cap. 18.
- 3) A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Oxford, Clarendon, (1975), 4a. ed.
- 4) J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers (1972), p. 225.
- 5) I. Lindqvist, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-compounds", Berlim, Springer-Verlag (1963).
- 6) R. Weiss, A. Mitschler e J. Fischer, Bull. Soc. Chim. France, 1001 (1966).
- 7) M. Nardelli, L. Coghi e G. Azzoni, Gazz. Chim. Ital. 88, 235 (1958).
- 8) M. Goldstein e R.J. Hughes, Inorg. Chim. Acta, 37, 71 (1979).
- 9) F.W.B. Einstein e B.R. Penfold, Acta Crystallog., 20, 924 (1966).
- 10) E.F. Epstein e I. Bernal, J. Chem. Soc. A, 3628 (1971).
- 11) R.L. Carlin, J. Reitman, M. Damkleff e J.O. Edwards, Inorg. Chim. Acta, 1(1), 182 (1962).
- 12) E.C. Alyea, S.A. Dias, R.G. Goel e W.O. Ogini, Can. J. Chem., 55, 4227 (1977).
- 13) L.S.D. Glasser, L. Ingram, M.G. King e G.P. McQuillan, J. Chem. Soc. (A), 2501 (1969).

- 14) J.J. Lagowski, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", Academic Press, (1976), Vol. IV.
- 15) A. Luttringhauss and H.W. Dirksen, Angew. Chem. Internat. Edit., 3, 260 (1964).
- 16) J. Zabcky, "The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, London, (1970). Preface.
- 17) W.E. Stewart e T.H. Siddall, Chem. Rev., 70, 517 (1970).
- 18) S.J. Kuhn e J.S. McIntyre, Can. J. Chem., 43, 375 (1964).
- 19) J.D. Roberts e M.C. Casério, "Basic Principles of Organic Chemistry", New York, Benjamin, (1965), p. 647.
- 20) L.J. Belamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, 2a. Ed. (1966), 203.
- 21) T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizushima, J. Chem. Phys., 24, 408 (1956).
- 22) G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana e C.C. Patel, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 316 (1971).
- 23) G. Kaufman e M.J. Leroy, Bull. Soc. Chim. France, 402 (1967).
- 24) W.D. Phillips, J. Chem. Phys., 23, 1363 (1955).
- 25) H.S. Gutowski e C.H. Holm, J. Chem. Phys., 25, 1228 (1956).
- 26) E.W. Randall, C.M.S. Yoder e J.J. Zuckerman, Inorg. Chem. 5, 2240 (1966).
- 27) V.V. Chalapathi e K.V. Ramaiah, J. Mol. Spectroscop., 26, 444 (1968).
- 28) R.C. Paul, H. Singh e S.L. Chada, Indian J. Chem., 15A, 121 (1977).
- 29) M. Schafer e C. Curran, Inorg. Chem., 5, 265 (1966).

- 30) R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- 31) S.K. Madan, "Coordination Chemistry of Cyclic Amides",
Coordination Chemistry, Stanley Krischner Editor, Plenum
Press, N.Y., 139 (1969).
- 32) M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 15, 1785 (1961).
- 33) J. Archambault e R. Rivest, Can. J. Chem., 38, 1331
(1960).
- 34) C. Airoidi, "Adutos de Amidas com Tricloreto de Antimônio
e Bismuto: Síntese, Caracterização e Termoquímica",
Tese de Livre Docência. I.Q. - Unicamp (1979).
- 35) C.D. Schanulbach e R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 82,
4484 (1960).
- 36) R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran e J.V. Quagliano,
J. Am. Chem. Soc., 79, 1575 (1957).
- 37) Y. Okaya, "Abstr. of Paper of 4th International Congress
of the Union of Crystallography", Montreal (1957), p. 69 -
Citado por F.S. Dias, "Compostos de Adição entre Perclo-
ratos e Nitratos de alguns lantanídeos(III) e a N-(2-pi-
ridil)acetamida (AAPA), Tese de Mestrado - Unicamp (1977).
- 38) C.N.R. Rao, G.C. Chafuyved e R.K. Gosavi, J. Mol. Spec.,
28, 526 (1968).
- 39) M. Nardelli, L. Braibanti e I. Chierici, Gazz. Chim. Ital.
87, 1226 (1957).
- 40) I. Baxter e G.A. Swan, J. Chem. Soc., 3011 (1965).
- 41) R.C. Paul e B.R. Sreenathan, Ind. J. Chem., 4, 348 (1966).
- 42) R.C. Paul e B.R. Sreenathan, Ind. J. Chem., 4, 382 (1966).
- 43) A.M. Golub e V.I. Golovorushkin, Russ. J. Inorg. Chem.,
13, 1646 (1968).

- 44) D.N. Waters e Z. Kantarci, Chem. Abst., 87, 207500 e (1977) - J. Raman Spectrosc., 6(5), 251 (1977).
- 45) W.E. Bull, S.K. Madan e J.E. Willis, Inorg. Chem. 2, 303 (1963).
- 46) M. Herceg e J. Fischer, Acta Cryst., B30, 1289 (1974).
- 47) J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II" - Tese de Mestrado (1978).
- 48) J.A. Simoni, C. Airoidi e A.P. Chagas, J. Chem. Soc. Dalton, 156 (1980).
- 49) M. Schafer e C. Curran, Inorg. Chem., 5, 265 (1966).
- 50) M.N. Tkazuk e S.F. Lincol, Aust. J. Chem., 32(9), 1915 (1979).
- 51) 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 (1980).
- 52) R.T. Hamilton e J.A.V. Butler, J. Chem. Soc., 2283 (1932).
- 53) D. Christov, Comp. Rend. Acad. Bulgare Sci., 2(16), 177 (1963) - Chem. Abstr. 60, 1310g (1964).
- 54) H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, (1967), 2a. ed.
- 55) R.C. Paul, P.S. Guraya e B.R. Sreenathan, Ind. J. Chem., 1, 335 (1963).
- 56) G. Schwarzenbach e H.A. Flaschka, "Complexiometric Titration", Methuen e Co. Ltd. (1969).
- 57) J.A. Hunter e C.C. Miler, Analyst, 81, 79 (1956).
- 58) B. Zak, W.M. Hindman e E.S. Baginski, Anal. Chem., 28,

- 1661 (1956).
- 59) A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Oxford, Pergamon Press, (1973).
- 60) O.E.S. Godinho, Comunicação Pessoal citada na ref. 47.
- 61) W. Horwitz, P. Chichilo, P.A. Clifford e H. Reynolds, "Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemist", 10a. Ed. pg. 744 (1965).
- 62) C.L. Ogg, "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience Publishers, Vol. 11, pg. 486 (1965).
- 63) Manual da Termobalança TGS-1, Perkin-Elmer Co., Norwalk, Conecticut, U.S.A.
- 64) Manual do Sistema Calorimétrico LKB 8700, LKB-Produkter AB, Bromma, Suécia.
- 65) J.L.M. Costa, "Desenvolvimento de um Titulador Termométrico e sua Aplicação na Determinação de Azotetos Insolúveis", Tese de Mestrado, IQ-Unicamp (1977).
- 66) M.L. McGlashan, J. Chem. Educ., 43, 226 (1966).
- 67) I. Wadsø, The LKB Instrument J., 13, 33 (1966).
- 68) E.F.G. Henrington, Pure Appl. Chem., 40, 392 (1974).
- 69) P.L.O. Volpe, "Estudo Termoquímico da Interação de Ions Lantanídeos-III e Ânion Cloreto em N,N-dimetilacetamida", Tese de Doutorado, I.Q.-Unicamp (1978).
- 70) S. Sunner e I. Wadsø, Acta Chem. Scand., 13, 97 (1959).
- 71) H.C. Dickinson, Bull. Nat. Bur. Std. (USA), 11, 189 (1914) - Citado por S.R. Gunn, J. Chem. Thermodyn., 3, 19 (1971).
- 72) G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).
- 73) V.M. Petrov e L.E. Sandler, Russ. J. Phys. Chem., 49,

- 1649 (1975).
- 74) A. Luttringhaus e H.W. Dirksen, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3, 260 (1964).
- 75) R.N. Rogers e L.C. Smith, *Thermochim. Acta*, 1, 1 (1970).
- 76) R.S. Porter e J.F. Johnson, "Analytical Calorimetry", Plenum Press, New York, 1, 45 (1968).
- 77) C.T. Mortimer, J.L. McNaughton e R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1265 (1972).
- 78) J.L. McNaughton e C.T. Mortimer, "Differential Scanning Calorimeter", in *MTP International Serie in Physical Chemistry (Series TWO) - Thermochemistry and Thermodynamics*, 10(1), p. 1 (1975).
- 79) *Manual do Differential Scanning Calorimeter (DSC-2)*, Perkin-Elmer Corp., USA.
- 80) R.N. Rogers e E.D. Morris Jr., *Anal. Chem.*, 38(3), 412 (1966).
- 81) M.E. Brown e C.A.R. Philipotts, *J. Chem. Educ.*, 55(9), 556 (1978).
- 82) G.M. Barrow, "Physical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., 2a. Ed., (1966), p. 446.
- 83) G. Gyulay e E.J. Greenhow, *J. Thermal Anal.*, 6, 279 (1974).
- 84) R.A. Bailey e W.J. Tangredi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 2221 (1976).
- 85) W.M. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, (1974), p. 179.
- 86) A.G. London e K.S. Webb, *Org. Mass Spect.*, 12(5), 283 (1977).

- 87) 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, I.Q.-Unicamp (1976).
- 88) R.A. Jorge, "Thermoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Mestrado, I.Q.-Unicamp (1976).
- 89) J.C. Queiroz, "Thermoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trietilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)", Tese de Mestrado, I.Q.-Unicamp (1979).
- 90) L. Bass, Trans. Faraday Soc., 64, 2153 (1968).
- 91) W.J. Geary, Coordin. Chem. Rev., 7, 81 (1971).
- 92) A.J. Aarts, H.O. Desseyn e M.A. Herman, Bull. Soc. Chim. Belg., 86(5), 345 (1977).
- 93) Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing", Ed. National Bureau Standards, USA (1950).
- 94) G.E. Coates e D. Ridley, J. Chem. Soc., 166 (1964).
- 95) G. Marcotrigiano, G. Peyronel e R. Battistuzzi, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1675 (1975).
- 96) R.J. Myres, "Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy", New Jersey, Prentice-Hall, (1973), cap. 6.
- 97) R.S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", New York, Reinhold, (1965), p. 230.
- 98) L.M. Jackman e S. Sternhell, "Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry", 2a. Ed. Pergamon Press, (1969), cap. 2.
- 99) R.J. Gillespie e T. Birchall, Can. J. Chem., 41, 148 (1963).

- 100) W. Gerrard, M.F. Lappert e H. Pyszora, J. Chem. Soc., 2144 (1960).
- 101) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, 2a. Ed. (1970).
- 102) M. Zackrisson e K.I. Alden, Acta Chem. Scand., 14, 994 (1960).
- 103) P.O. Kinnel, I. Lindqvist e M. Zackrisson, Acta Chem. Scand., 13, 190 (1959).
- 104) G. Kaufmann, M.J.F. Leroy e R. Rohmer, Bull. Soc. Chim. France, 3, 900 (1967).
- 105) G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana, C.C. Patel, H.S. Randhawa, A. Goel e C.N.R. Rao, Spect. Acta, 82(A), 2311 (1972).
- 106) M. Zackrisson e I. Lindqvist, J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 69 (1961).
- 107) F.A. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory", New York, Wiley-Interscience, 2a. ed., (1971), p. 316.
- 108) J.R. Ferraro, "Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", New York, Plenum Press, (1971), p. 153.
- 109) R.J.H. Clarck e T.M. Dunn, J. Chem. Soc., 1198 (1963).
- 110) D.M. Adams, J. Chatt, J.M. Davidson e J. Gerrat, J. Chem. Soc., 2189 (1963).
- 111) A Sabatini e L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., 86, 17 (1964).
- 112) I.R. Beatie, G.P. McQuillan, L. Rule e M. Webster, J. Chem. Soc. A, 1514, 1519 (1963).
- 113) C. Postmus, J.R. Ferraro e W. Wozniak, Inorg. Chem., 6, 2030 (1967).

- 114) R.J. Clarck e C.S. Williams, *Inorg. Chem.*, 4, 350 (1964).
- 115) Y. Hase, C. Airolidi e Y. Gushikem, *Spectrosc. Letters*, 9(2), 105 (1976).
- 116) W.L. Steffen e G.J. Palenik, *Inorg. Chem.*, 16, 1119 (1977).
- 117) R.G. Goel e W.O. Ogini, *Inorg. Chem.*, 16, 1968 (1977).
- 118) I.S. Ahuja e P. Rastogi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2665 (1970).
- 119) R. Battistuzzi e G. Peyronel, *Spectrochim. Acta*, 36A, 113 (1980).
- 120) G.B. Deacon, J.H.S. Green e J. Harrison, *Spect. Acta*, 24A, 1921 (1968).
- 121) R.C. Cass, G.E. Coates e R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, 4007 (1955).
- 122) J.R. Allan, D.H. Brown, R.H. Nuttall e D.W. Sharp, *J. Chem. Soc. A*, 1031 (1966).
- 123) I.S. Ahuja, D.H. Brown, R.H. Nuttall e D.W. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1105, 1625 (1965).
- 124) C.T. Mortimer, "Reaction Heats and Bond Strengths", London Pergamon Press (1962), p. 1.
- 125) V. Gutmann, E. Wichera e F. Mairinger, *Monatsh. Chem.*, 97, 1265 (1966).
- 126) V. Gutmann, A. Steininger e E. Wichera, *Monatsh. Chem.*, 97, 460 (1966).
- 127) V. Gutmann e E. Wichera, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 2, 257 (1966).
- 128) V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions", Wien, Sping-Verlag (1968).

- 144) B.F. Omont, Russ. J. Phys. Chem., 51, 1101 (1977).
- 145) S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc. (A), 1020 (1970).
- 146) M.I. Pope, Comunicação Pessoal (julho de 1980).
- 147) B. Topley, Nature, 128, 115 (1931).

ERRATA

LOCAL	ONDE SE LÊ:	LEIA-SE:
Símbolos e abreviaturas	$d = \text{área do entalpograma}$	$\alpha = \text{área do entalpograma}$
p.35-3a linha	$R_t = \text{Termistor}$	$B = \text{Termistor}$
p.39-1a linha	$H = -0,5979 \text{ J x ...} =$ $0,693 \text{ J}$	$H = -0,5979 \text{ J x ...} =$ $0,69 \text{ J}$
p.134-tab.5.1	(acrescentar)	$I = \text{kJ mol}^{-1}$
p. 136 a 149 (apêndice A)	$(\text{ZnCl}_2 + 2\text{DMF}) (\text{EtOH})$ e formulas análogas.	$\text{Zn}(\text{DMF})_2\text{Cl}_2 (\text{EtOH})$ e a- nalogamente as outras formulas.
p. 137, 143, 144, 148	DMF (e)	DMF (l)

Unidade	BC
Proc	
Assinatura	
Assinatura	loayza
Data	9/3/81