

Síntese e Caracterização de Compostos
de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II),
com N-(2-piridil)acetamida, e Estudo
Termodinâmico dos Respectivos Haletos.

Afonso Sena Gonçalves

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Síntese e Caracterização de Compostos de Adição
de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com N-(2-piridil)
acetamida, e Estudo Termodinâmico dos Respeti-
vos Haletos.

Afonso Sena Gonçalves

Tese de Mestrado orientada pelo
Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1976

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais ("in memoriam")

A Maricel e Alessandro

A meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela amizade e pela segu
ra orientação;

À Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade ofe
recida;

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Es
tadual de Campinas, pelas facilidades concedidas para a realizaç
ção deste trabalho;

Ao Prof. José Wilson Campos Batista, da Universidade Fe
eral do Piauí, pela confiança, apoio e incentivo;

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Su
perior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida;

Ao Magnífico Reitor da Universidade Federal do Piauí ,
Prof. José Camilo da Silveira Filho, pela ajuda na obtenção da
bolsa da CAPES;

À Financiadora Nacional de Estudos e Projetos (FINEP) ,
pelo auxílio financeiro concedido;

Aos Profs. Drs. Oswaldo Sala e Yoshio Kawano, do Instit
tuto de Química da Universidade de São Paulo, e a Yoshiyuke Ha-
se, pela obtenção dos espectros Raman;

À Diretoria do Colégio Técnico Conselheiro Antonio Pra
do (COTICAP), pelo uso do calorímetro de combustão;

Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões;

Ao Sr. Lawrence T. Nielsen e à Srta. Cássia Regina Ri
goletto pelas curvas termogravimétricas;

Ao Sr. Rinaldo Teixeira de Moraes e Srta. Neusa Maria
Couto pelas purificações dos solventes;

Ao Sr. Roberto Siqueira Camargo pela obtenção dos espect
tros de massa;

Ao Sr. Nelson Jorge Nahas, pela ajuda na confecção da t
tese;

Aos colegas da Universidade Federal do Piauí, pelo in
centivo;

Aos colegas, funcionários e professores do Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas, que direta ou indir
etamente colaboraram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
Capítulo I - Introdução	1
Referências Bibliográficas	5

PARTE ESTRUTURAL

Capítulo II - Parte Experimental

II - 1. Purificações	7
II - 2. Sais Metálicos	7
II - 3. Ligante	8
II - 4. Adutos	9
II - 5. Métodos de Microanálises Utilizados	10
II - 6. Métodos Instrumentais	11
Referências Bibliográficas	12

Capítulo III - Resultados e Discussões

III - 1. Resultados Analíticos	14
III - 2. Características Gerais dos Compostos e Intervalos de Fusão	14
III - 3. Medidas de Condutância	14
III - 4. Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética Protônica	16
III - 5. Espectrometria de Massa	16
III - 6. Termogravimetria	19
III - 7. Espectroscopia Vibracional	27
Referências Bibliográficas	39

PARTE TERMOQUÍMICA

Capítulo IV - Introdução	42
Referências Bibliográficas	45

Capítulo V - Parte Experimental

V - 1. Preparações e Purificações	47
V - 2. Descrição dos Métodos Instrumentais	48
Referências Bibliográficas	58

Capítulo VI - Resultados, Cálculos e Discussões

VI - 1. Medidas dos Processos em Solução	59
VI - 2. Determinação da Entalpia Padrão de Combustão e da Entalpia Padrão de Formação da N-(2-piridil)acetamida	65
VI - 3. Determinação da Entalpia Padrão de Formação dos Adutos	71
VI - 4. Determinação da Entalpia Padrão de Sublimação da N-(2-piridil)acetamida	72
VI - 5. Determinação da "Entalpia Reticular de van der Waals	79
VI - 6. Determinação da "Entalpia Reticular Iônica . . .	81
VI - 7. Determinação da "Entalpia de Ligação"	82
VI - 8. Discussão	83
Referências Bibliográficas	85
Capítulo VII - Conclusões Gerais	87
Resumo	90
Abstract	91
Apêndice - Medidas em Solução: Determinação de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ e $\Delta_3 H$ para os processos não tabulados no capítulo VI	92

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

aapH	= N-(2-piridil)acetamida
Q_{OBS}	= Efeito Térmico Observado
R	= Constante dos Gases
C_p	= Capacidade Calorífica à Pressão Constante
ΔH	= Variação de Entalpia
$\Delta_f H^\circ$	= Entalpia Padrão de Formação
$\Delta_R H^\circ$	= Entalpia de Reação na Fase Sólida
$\Delta_I H^\circ$	= Entalpia Reticular Iônica
$\Delta_M H^\circ$	= Entalpia Reticular de van der Waals
$\Delta_L H^\circ$	= Entalpia de Ligação
$\Delta_s^s H^\circ$	= Entalpia de Sublimação
$\Delta_s^l H^\circ$	= Entalpia de Fusão
$\Delta_l^g H^\circ$	= Entalpia de Vaporização
e	= Designa Função Padrão

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Os metais Zinco, Cádmio e Mercúrio, situados no Grupo IIB da Tabela Periódica apresentam configuração eletrônica $3d^{10}4s^2$, $4d^{10}5s^2$ e $5d^{10}6s^2$ respectivamente. Formam geralmente íons com estado de oxidação (II) (1), adquirindo a configuração d^{10} . Nesta configuração, possuindo simetria esférica (2), ao formarem composto de coordenação não há "efeito de estabilização de campo cristalino". Desse modo a estereoquímica desses compostos é determinada por outros fatores tais como tamanho, forças eletrostáticas e forças covalentes de ligação (1). Além da configuração d^{10} esses metais diferem de outras maneiras dos elementos de transição: possuem baixos pontos de fusão, sendo Zinco e Cádmio mais eletropositivos que seus vizinhos. Quanto a habilidade em formar complexos esses metais apresentam comportamento semelhante aos metais de transição, principalmente com amônia, aminas e cianetos. A Química do Zinco e Cádmio são similares, diferindo consideravelmente da do Mercúrio(1).

De maneira geral a tendência em formar compostos de coordenação está relacionada com o caráter de moleza e dureza dos íons metálicos (3). De um lado tem-se o Zinco(II), tipicamente um ácido duro, tendendo a formar fortes ligações com ligantes contendo Fluor e Oxigênio (1), que são ligantes duros. Por outro lado tem-se o Mercúrio(II), um ácido mole, formando compostos de coordenação mais estáveis com ligantes contendo halogênios, Carbono, Nitrogênio, Fósforo e Enxofre (1), todos moles. O Cádmio(II) possui comportamento intermediário entre os dois íons citados.

Os compostos de coordenação de Zinco(II) e Cádmio(II) apresentam geralmente número de coordenação quatro e seis, existindo muito raramente com número de coordenação cinco (4). No entanto o número de coordenação quatro é mais comum (1). Já o Mercúrio(II) tem uma forte tendência em formar compostos de coordenação com número de coordenação mais baixo (5), geralmente dois e quatro, com estereoquímica linear e tetraédrica respectivamente. A forma octaédrica é menos comum, porém tem sido relatada na literatura (6).

O Mercúrio tem uma maior tendência em apresentar ligações covalentes, formando grande número de compostos organometálicos que são mais estáveis que os análogos de Zinco e Cádmio (7). Também o Mercúrio possui maior facilidade em formar pontes de ha

logênios (1).

De um modo geral dá-se maior importância ao estudo de metais de transição com um dado ligante, devido à facilidade de técnicas usuais para a determinação de suas estruturas, tornando-se menos estudados os metais Zinco, Cádmio e Mercúrio.

Como já foi descrito, Zinco, Cádmio e Mercúrio apresentam comportamento diferente em relação ao átomo coordenante. Com o intuito de testar esse comportamento, escolheu-se para estudo a N-(2-piridil)acetamida (aapH), cuja estrutura está mostrada abaixo:

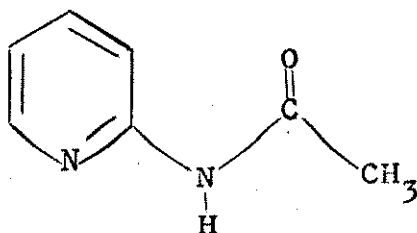


Fig. 1 - Estrutura da N-(2-piridil)acetamida.

Potencialmente esta molécula apresenta três pontos de coordenação: o Nitrogênio piridínico, o Oxigênio e o Nitrogênio ligado ao anel. Pode ser considerada como um derivado da acetamida ou da 2-aminopiridina, apresentando portanto ligação peptídica. Este tipo de ligação tem despertado interesse no campo da bioinorgânica, envolvendo complexos metálicos, entre os quais o próprio Zinco, com a finalidade de se formular um modelo catalítico enzimático (7,8).

São em número reduzido as referências da literatura sobre o aapH. A primeira citação foi de Camps (9) referindo-se à sua preparação, seguida de trabalhos relacionados ao seu estudo cristalográfico (10), suas propriedades biológicas (11-15), espectroscopia ultravioleta (16,17) e espectroscopia de ressonância nuclear magnética protônica (18-21). Quanto a seu espectro infravermelho foi exaustivamente estudado por Katritzky e colaboradores (22,23), tendo sido feitas atribuições de praticamente todas as bandas no intervalo de 4.000 cm^{-1} a 960 cm^{-1} . Na região de baixas frequências algumas atribuições foram feitas por outros autores como Monoyama e colaboradores (24) e Bould e Brisdon (21).

Os estudos realizados usando ressonância nuclear magnética protônica, mostraram que o ligante apresenta-se na forma li

vre em uma estrutura planar (forma Z), com o anel aromático em posição trans ao grupo metílico (18,20,21). A forma Z predomina de maneira geral tanto no estado sólido como em solução, em amidas N-monosubstituídas (21,25,26), salvo em casos onde ocorrem problemas estéricos, como em algumas acetanilidas com substituintes volumosos na posição orto (27-29).

A explicação para a predominância dessa estrutura na molécula da aapH, é sua estabilização pela forte interação dipolo-dipolo entre o anel piridínico e o grupo acetamida no mesmo plano (21), fig. 2, sendo que nos casos das amidas bem como nos dos ácidos carboxílicos, comprovou-se que as moléculas tendem a adquirir uma conformação que minimize o momento dipolar (30). Os dipolos estando em direções opostas dificultam a rotação entre o carbono do anel piridínico e o nitrogênio.

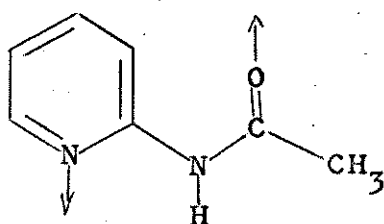
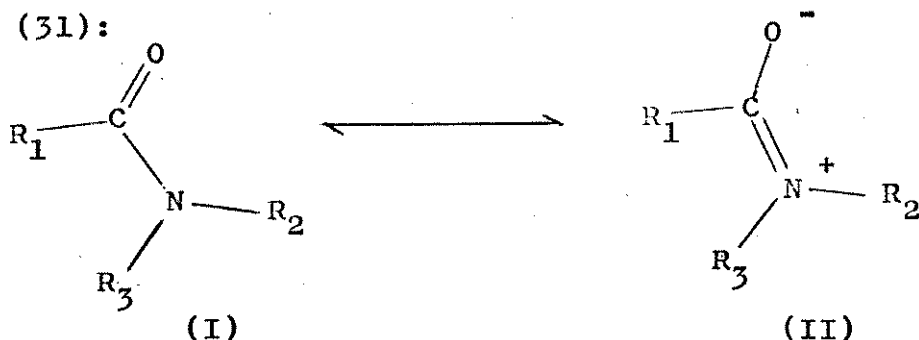


Fig. 2 - Representação de dipolos na molécula de aapH.

Devido ao par de elétrons existente no Nitrogênio pode-se escrever as seguintes estruturas tautoméricas de ressonância para uma amida (31):



Para o caso da aapH no entanto, estudos espectroscópicos (32) demonstraram que a contribuição da forma (II) é desprezível.

Com relação a compostos de coordenação com esse ligante, o trabalho pioneiro deve-se a Sutton (33), que descreveu a preparação de um composto com Índio (III) de fórmula $[\text{In}(\text{aapH})_3]\text{X}_3$, onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Mais recentemente, quando do início do presente trabalho, Monoyama e colaboradores (24) descreveram a prepara-

ção e caracterização de compostos com Paládio(II), Cobalto(II) , Níquel(II) e Cobre(II). Finalmente quando já se estava redigindo este trabalho foi publicado por Bould e Brisdon (21) a preparação e caracterização de compostos com cloreto de Zinco(II), além de alguns íons metálicos usados anteriormente no trabalho de Monoya ma e outros (24).

Dos compostos de coordenação obtidos com Cobalto(II), Níquel(II), Cobre(II) e Zinco(II) a coordenação foi atribuída ao Oxigênio do grupo amida e ao Nitrogênio piridínico simultâneamente. Isso envolve uma mudança na conformação do ligante, como mostra a figura abaixo:

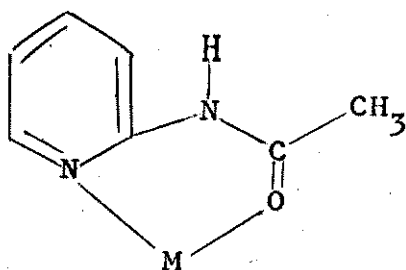


Fig. 3 - Conformação do aapH quando complexado.

No presente trabalho procurou-se estudar os compostos de coordenação formados entre Zinco(II), Cádmio(II) e Mercúrio(II) com diversos ânions e a N-(2-piridil)acetamida.

Os compostos obtidos foram: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{aapH}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$. Eles foram caracterizados por análise elementar, medidas de condutância em solução e termogravimetria. Além disso procurou-se discutir os espectros infravermelhos desses compostos com o intuito de se determinar os pontos de coordenação metal-ligante.

Para o ligante, além de análise de Nitrogênio, realizou-se análise termogravimétrica, e ainda espectros de ressonância nuclear magnética protônica e espectrometria de massa.

Foram também realizados estudos termodinâmicos dos compostos obtidos contendo ânions haletos, bem como do ligante. Isso pode ser justificado plenamente por uma simples consulta à literatura química, a qual mostra o grande volume de trabalhos sobre compostos de coordenação focalizando-os do ponto de vista

trutural, em detrimento do reduzido número de estudos termodinâmicos. Dessa maneira foi determinada a entalpia padrão de formação, "entalpia reticular de vander Waals", "entalpia reticular iônica" e "entalpia de ligação" para cada aduto. Para o ligante foi determinada a entalpia de combustão e a entalpia padrão de formação, além da estimativa da capacidade calorífica média a pressão constante para o sólido, líquido e gás, em alguns intervalos de temperatura.

Para maior clareza dividiu-se o trabalho em duas partes. Na primeira procurou-se caracterizar os compostos levando em consideração a parte estrutural. A segunda parte refere-se ao estudo termoquímico dos mesmos.

Referências Bibliográficas.

1. F.D. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" , Interscience Publishers, 3ª Edição (1972), cap. 18.
2. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers (1972), pag. 450.
3. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
4. G.D. Andretti, P.C. Jain e E.C. Lingafelter, J. Am. Chem. Soc. 91, 4112 (1969).
5. K.J. Fisher e R.S. Drago, Inorg. Chem. 14, 2804 (1975).
6. B.C. Kashyap, A.D. Taneja e S.K. Banerji, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1542 (1975) (entre outros).
7. H.A.O. Hill, Chem. Brit. 12, 119 (1976).
8. G.K. Radda e R.J.P. Williams, Chem. Brit. 12, 124 (1976).
9. Camps, Arch. Pharm., 240, 345 (1902).
10. F.M. Jaeger, Chem. Abstr. 20, 1926² (1926).
11. A. Pitini, Chem. Abstr. 9, 485¹ (1915).
12. S.I. Gertler e A.P. Yerington, Chem. Abstr. 50, 7111^h (1956).
13. K.M. Ermolaev, L.I. Grideva, V.I. Maimina e V.Z. Gorkin , Chem. Abstr. 67, 50814^g (1967).
14. J.R. Andrew e R.P. Williams, Chem. Abstr. 70, P105442^u (1969)
15. P.A. Popova, T.A. Redkin e A.L. Tochilhin, Chem. Abstr. 78, 38512^s (1973).
16. Ya.L. Gol'dfard, O.N. Setkina e Ya.L. Danyushevski, Chem. Abstr. 43, 4137^h (1949).
17. D. Suciv e Z. Gyorfi, Chem. Abstr. 81, 62926ⁿ (1974).
18. R.F.C. Brown, L. Radom, S.S. Hell e I.D. Rae, Can. J. Chem.

- 46, 2577 (1968).
19. S.O. Chua, M.J. Cook e A.R. Katritzky, J. Chem. Soc. Perkin II, 546 (1974).
 20. N. Watanabe e M. Kondo, Chem Abstr. 77, 33651^f (1972).
 21. J. Bould e B.J. Brisdon, Inorg. Chim. Acta, 19, 159 (1976).
 22. A.R. Katritzki e A.R. Hands, J. Chem. Soc. 2202 (1958).
 23. A.R. Katritzky e R.A. Jones, J. Chem. Soc. 2067 (1959).
 24. M. Monoyama, S. Tomita e K. Yamasaky, Inorg. Chim. Acta 12, 33 (1975).
 25. R.A. Russel e H.W. Thompson, Spectrochim. Acta 8, 138(1956).
 26. W.E. Stewart e T.H. Sidall (III), Chem. Rev. 70, 517 (1970).
 27. M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 1443 (1976).
 28. H. Kessler e A. Riecker, Z. Naturforsch, 22b, 456 (1967).
 29. H. Kessler e A. Riecker, Justus Liebgs Ann. Chem. 708 , 57 (1967).
 30. W.D. Kumler e C.W. Porter, J. Am. Chem. Soc. 56, 2549(1934).
 31. J.D. Roberts e M.C. Caserio, "Basic Principilis of Organic Chemistry", Benjamin (1965), pag. 674 e ref. 24.
 32. R.A. Jones e A.R. Katritsky, J. Chem. Soc. 1317 (1959)
 33. G.J. Sutton, Aust. J. Chem. 20, 1859 (1967).

PARTE ESTRUTURAL

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as purificações de solventes e de outras substâncias, as preparações dos sais metálicos, do ligante e dos complexos, além dos métodos de análises empregados. Também serão feitas referências sobre a aparelhagem usada, visando a primeira parte do trabalho.

II - 1. PURIFICAÇÕES

a) Alcool etílico, alcool metílico, éter etílico e acetona foram purificados conforme descrito por Vogel (1), obtendo-se os prodututos secos.

b) Anidrido acético Fisher foi purificado por destilação simples recolhendo-se a fração intermediária a 140 °C.

c) 2-aminopiridina - O produto amarelado Aldrich foi recristalizado diversas vezes em éter etílico até obtenção do produto branco, que a seguir foi seco a vácuo, à pressão reduzida.

II - 2. SAIS METÁLICOS

Procurou-se obter os sais metálicos com o maior grau de pureza possível, ora sintetizando-os, ora purificando o produto comercial. Após a obtenção de cada sal realizou-se a análise complexiométrica do metal, usando EDTA, conforme métodos descritos por Flaschka (2) e Schwarzenbach (3). Também, após cada obtenção, os sais foram sempre secos a 100-120 °C, à pressão reduzida (0,1 mm Hg).

A seguir serão descritas as maneiras de obtenção de cada um.

a) Cloreto de Zinco - O produto comercial anidro PA (Carlo Erba) foi purificado dissolvendo-se em alcool etílico anidro e filtrando-se para eliminação do oxicleto.

b) Brometo de Zinco - Carbonato de ~~zinco~~ PA (Carlo Erba), foi tratado com ácido bromídrico concentrado PA (Baker), até pH levemente ácido (5 a 6). A seguir o produto foi seco em banho maria.

c) Iodeto, Nitrato e Perclorato de Zinco - foram preparados semelhantemente ao brometo de zinco, fazendo-se reagir carbonato

de zinco PA (Carlo Erba), com ácido iodídrico PA (Baker), ácido nítrico PA (Merck) e ácido perclórico PA (Merck) respectivamente.

d) Cloreto de Cádmio - Foi usado o produto comercial hidratado PA (Merck), $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

e) Brometo de Cádmio - Foi preparado semelhantemente ao sal de zinco análogo, fazendo-se reagir carbonato de cádmio PA (Carlo Erba), com ácido bromídrico PA (Baker).

f) Iodeto de Cádmio - Usou-se o produto comercial anidro PA (Carlo Erba), secando-o cerca de duas horas a vácuo.

g) Nitrato de Cádmio - Usou-se diretamente o produto comercial hidratado PA (Carlo Erba), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

h) Cloreto e Brometo de Mercúrio - Foram usados os produtos comerciais anidros PA (Fisher).

II - 3. LIGANTE

A síntese do ligante baseou-se fundamentalmente na acetilação da 2-aminopiridina, conforme foi proposto por Camps (4), com as modificações de Monoyama e outros (5). O método de Lurie (6) baseia-se na reação de 2-aminopiridina com cloreto de acetila tendo-se piridina como solvente; esse método foi tentado, mas abandonado pelo fato da dificuldade encontrada na eliminação do solvente.

Para a síntese do aapH fez-se reagir estequiometricamente 2-aminopiridina (Aldrich) com anidrido acético (Reagen), refluxando-se por seis horas. Os produtos secundários foram destilados à pressão de 10 mm Hg, na faixa de 40-50 °C, e o produto aproximadamente a 100 °C, à pressão de 8 mm Hg. Deixou-se o destilado à temperatura ambiente, o qual solidificou-se rapidamente com grande desprendimento de calor. O sólido foi dissolvido em água, a solução neutralizada com carbonato de sódio e então extraído com cloreto de metileno PA (Carlo Erba). Retirou-se o solvente em evaporador rotativo até aparecimento de um óleo incolor. Adicionou-se então ao mesmo uma mistura de 3:1 de n-hexano e benzeno, agitou-se vigorosamente e colocou-se a seguir à temperatura aproximada de -10 °C para a cristalização. Os cristais brancos em forma de agulhas, após a secagem a vácuo, apresentaram ponto de fusão 69-69,5. Na literatura o ponto de fusão desse composto foi indicado por Jaeger (7) como sendo 71 °C e por Monoyama e outros (5) como 60-62 °C.

II - 4. ADUTOS

De maneira geral foram preparados dissolvendo-se os sais metálicos em etanol anidro e gotejando-se lentamente, com agitação magnética, o ligante em solução etanólica anidra. Este procedimento foi realizado tanto a frio (temperatura ambiente, 20-25 °C), como a quente (temperatura de refluxo do solvente), para os haletos. Em todas as preparações usou-se excesso de número de ligante em relação à estequiometria real da reação. Em todas as preparações obteve-se os adutos anidros, mesmo partindo-se do sal metálico hidratado.

A seguir serão dados maiores detalhes dessas preparações.

a) Compostos de Zinco

1) $ZnX_2 \cdot 2aapH$ ($X = Cl, Br, I, NO_3$) - Reagiu-se dois mmoles do sal metálico, dissolvidos em cerca de dez ml de álcool etílico anidro, com seis mmoles de aapH, também dissolvidos na mesma quantidade deste solvente. Sempre o ligante contido em um funil de adição, foi adicionado sobre o sal metálico em um balão de fundo redondo, mantendo-se a mistura em constante agitação magnética e o sistema protegido da umidade exterior. O excesso de ligante foi sempre eliminado pela lavagem do precipitado com éter etílico anidro e a seguir seco a vácuo durante duas horas.

Tanto a frio como a quente a estequiometria observada para os haletos foi a mesma.

Quando a síntese foi realizada a frio, logo após a adição do ligante ocorreu a precipitação do aduto, sendo que o tempo de aparecimento do precipitado decresceu na ordem $X = Cl, Br, I, NO_3$. Quando a síntese foi feita a quente, notou-se que houve um início de precipitação do aduto que no entanto foi logo dissolvi-do, reprecipitando quando a mistura atinge a temperatura ambiente.

2) $Zn(ClO_4)_2 \cdot 3aapH$ - Esse composto foi obtido semelhantemente aos outros, mantendo-se uma relação molar de sal de zinco sobre ligante de 1 : 4.

b) Compostos de Cádmio

Usando-se a mesma estequiometria dos compostos de zinco obteve-se os adutos de cádmio, sendo que para os haletos as preparações foram realizadas a frio e repetidas a quente. A estequio-metria da reação a frio foi $CdX_2 \cdot 2aapH$ ($X = Cl, Br, I$); a quente

obteve-se o produto anterior com o ânion iodeto, porém para $X = \text{Cl}$ e Br , a estequiometria observada foi $\text{CdX}_2 \cdot 1\text{aapH}$.

Tentou-se também preparar produtos com os ânions nitrato e perclorato, a frio. Com o perclorato não se logrou êxito, no entanto com nitrato obteve-se o produto $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$.

Os precipitados foram lavados e secos da mesma maneira que para os compostos de zinco.

c) Compostos de Mercúrio

Os adutos de mercúrio obtidos foram $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, tanto a frio como a quente. O $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ foi também obtido a frio usando-se 1,2 dicloroetano como solvente.

Para eliminação do excesso de ligante os compostos foram lavados com etanol anidro gelado, não se usando éter etílico, devido a alta solubilidade nesse solvente.

Em nenhum dos casos a precipitação deu-se a temperatura ambiente. O $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ só precipitou após a mistura da reação ser colocada durante cerca de doze horas a temperatura de -10°C aproximadamente. No caso do $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$ a precipitação tornou-se mais difícil, tendo-se que evaporar a vácuo uma parte do solvente, retornando-se então a temperatura de -10°C .

Os dois adutos foram recristalizados em etanol seco.

II - 5. MÉTODOS DE MICROANÁLISES UTILIZADOS

Foram realizadas microanálises dos compostos obtidos.

O íon metálico foi determinado por complexometria com EDTA como descrito por Flaschka (2) e Schwarzenbach (3).

Os haletos foram determinados por titulação potenciométrica com nitrato de prata como descrito por Zigerlig (8), usando-se um potenciômetro marca Methrom, tipo E 236.

O nitrogênio foi determinado por modificações do método clássico de Kjeldahl (9), sendo preparada a mistura para a digestão da amostra com 1,9 g de sulfato de potássio PA (Fisher), 40 mg de óxido de mercúrio (II) PA (Merck), e 2 ml de ácido sulfúrico concentrado PA (Carlo Erba), como indicado por Ogg (10). Ao final da digestão (após cerca de 8 h de aquecimento), adicionou-se à mistura 0,12 g de tiosulfato de sódio pentahidratado PA (Fisher), para destruição dos complexos amino-mercúricos formados (11). A seguir o nitrogênio foi liberado em forma de amônia, pela hidrólise da mistura com cerca de 8 ml de solução de hidróxido de sódio concentrada. A amônia foi então destilada e recebida em uma

solução de ácido bórico a 5 %, contendo um indicador misto de vermelho de metila e azul de metileno.

A solução de ácido bórico com a mistura de indicadores foi preparada adicionando-se 3 ml de uma solução aquosa a 1% de azul de metileno a 25 ml de uma solução etanólica saturada (0,1%) de vermelho de metila, tomando-se 10 ml da solução resultante e adicionando-a a 2 l de solução de ácido bórico a 5 % (12). Após a destilação da amônia essa foi determinada com solução 0,1 M de ácido clorídrico.

O nitrato e o perclorato foram determinados indiretamente, usando-se uma resina de troca iônica tipo Dowex W-8, titulando-se o ácido nítrico ou perclórico formado com solução decinormal de hidróxido de sódio.

II - 6. MÉTODOS INSTRUMENTAIS

a) Intervalos de Fusão - Foram determinados com um Aparelho de Ponto de Fusão Reichert.

b) Ressonância Nuclear Magnética Protônica - Foi obtido espectro de RNM ^1H para o ligante e para o composto com cloreto de mercúrio usando-se tetracloreto de carbono e clorofórmio deuterado respectivamente como solventes e tetrametilsilano como referência. Para os outros compostos esse tipo de medida não foi efetuado devido a suas insolubilidades em solventes apropriados.

O aparelho usado para essa medida foi um Espectrômetro Varian, modelo T-60.

c) Espectros de Massa - Obteve-se o espectro de massa do ligante e de alguns dos adutos, usando-se um Espectrômetro Finningan 1015 S/L de deflexão quadropolar, sendo a energia dos eletrons 20 eV, e a temperatura das amostras a 40°C, como acima de seus pontos de fusão.

d) Condutância - Foram realizadas medidas de condutância a 25 °C, usando-se uma Ponte Konduktoskop Metrohm E 365B, com cela Metrohm de constante 0,0875 cm⁻¹. Os solventes usados foram nitrometano (Fisher), acetonitrila (Carlo Erba), acetona metanol e etanol.

d) Termogravimetria - Foram efetuadas análises termogravimétricas dos compostos obtidos usando-se uma Termobalança Perkon Elmer, modelo TGS-1, equipada com uma Eletrobalança Cahn RG. Em todas essas análises a velocidade de aquecimento foi de 5 °C/min, e as massas, na faixa de 1 mg, foram pesadas diretamente na termobalança

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela amizade e pela segu
ra orientação;

À Universidade Federal do Piauí, pela oportunidade ofe
recida;

À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Es
tadual de Campinas, pelas facilidades concedidas para a realizaa
ção deste trabalho;

Ao Prof. José Wilson Campos Batista, da Universidade Fe
ral do Piauí, pela confiança, apoio e incentivo;

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Su
perior (CAPES), pela bolsa de estudos concedida;

Ao Magnífico Reitor da Universidade Federal do Piauí ,
Prof. José Camilo da Silveira Filho, pela ajuda na obtenção da
bolsa da CAPES;

À Financiadora Nacional de Estudos e Projetos (FINEP) ,
pelo auxílio financeiro concedido;

Aos Profs. Drs. Oswaldo Sala e Yoshio Kawano, do Institi
tuto de Química da Universidade de São Paulo, e a Yoshiyuke Ha-
se, pela obtenção dos espectros Raman;

À Diretoria do Colégio Técnico Conselheiro Antonio Pra
do (COTICAP), pelo uso do calorímetro de combustão;

Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões;

Ao Sr. Lawrence T. Nielsen e à Srta. Cássia Regina Ri
goletto pelas curvas termogravimétricas;

Ao Sr. Rinaldo Teixeira de Moraes e Srta. Neusa Maria
Couto pelas purificações dos solventes;

Ao Sr. Roberto Siqueira Camargo pela obtenção dos especec
tros de massa;

Ao Sr. Nelson Jorge Nahas, pela ajuda na confecção da
tese;

Aos colegas da Universidade Federal do Piauí, pelo in
centivo;

Aos colegas, funcionários e professores do Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas, que direta ou indidi
retamente colaboraram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
Capítulo I - Introdução	1
Referências Bibliográficas	5

PARTE ESTRUTURAL

Capítulo II - Parte Experimental

II - 1. Purificações	7
II - 2. Sais Metálicos	7
II - 3. Ligante	8
II - 4. Adutos	9
II - 5. Métodos de Microanálises Utilizados	10
II - 6. Métodos Instrumentais	11
Referências Bibliográficas	12

Capítulo III - Resultados e Discussões

III - 1. Resultados Analíticos	14
III - 2. Características Gerais dos Compostos e Interva los de Fusão	14
III - 3. Medidas de Condutância	14
III - 4. Espectrometria de Ressonância Nuclear Magnética Protônica	16
III - 5. Espectrometria de Massa	16
III - 6. Termogravimetria	19
III - 7. Espectroscopia Vibracional	27
Referências Bibliográficas	39

PARTE TERMOQUÍMICA

Capítulo IV - Introdução	42
Referências Bibliográficas	45
Capítulo V - Parte Experimental	
V - 1. Preparações e Purificações	47
V - 2. Descrição dos Métodos Instrumentais	48
Referências Bibliográficas	58

Capítulo VI - Resultados, Cálculos e Discussões

VI - 1. Medidas dos Processos em Solução	59
VI - 2. Determinação da Entalpia Padrão de Combustão e da Entalpia Padrão de Formação da N-(2-piridil)acetamida	65
VI - 3. Determinação da Entalpia Padrão de Formação dos Adutos	71
VI - 4. Determinação da Entalpia Padrão de Sublimação da N-(2-piridil)acetamida	72
VI - 5. Determinação da "Entalpia Reticular de van der Waals	79
VI - 6. Determinação da "Entalpia Reticular Iônica . . .	81
VI - 7. Determinação da "Entalpia de Ligação"	82
VI - 8. Discussão	83
Referências Bibliográficas	85
Capítulo VII - Conclusões Gerais	87
Resumo	90
Abstract	91
Apêndice - Medidas em Solução: Determinação de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ e $\Delta_3 H$ para os processos não tabulados no capítulo VI	92

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

aapH	= N-(2-piridil)acetamida
Q_{OBS}	= Efeito Térmico Observado
R	= Constante dos Gases
C_p	= Capacidade Calorífica à Pressão Constante
ΔH	= Variação de Entalpia
$\Delta_f H^\circ$	= Entalpia Padrão de Formação
$\Delta_R H^\circ$	= Entalpia de Reação na Fase Sólida
$\Delta_I H^\circ$	= Entalpia Reticular Iônica
$\Delta_M H^\circ$	= Entalpia Reticular de van der Waals
$\Delta_L H^\circ$	= Entalpia de Ligação
$\Delta_s^s H^\circ$	= Entalpia de Sublimação
$\Delta_s^l H^\circ$	= Entalpia de Fusão
$\Delta_l^g H^\circ$	= Entalpia de Vaporização
°	= Designa Função Padrão

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Os metais Zinco, Cádmio e Mercúrio, situados no Grupo IIB da Tabela Periódica apresentam configuração eletrônica $3d^{10}4s^2$, $4d^{10}5s^2$ e $5d^{10}6s^2$ respectivamente. Formam geralmente íons com estado de oxidação (II) (1), adquirindo a configuração d^{10} . Nesta configuração, possuindo simetria esférica (2), ao formarem composto de coordenação não há "efeito de estabilização de campo cristalino". Desse modo a estereoquímica desses compostos é determinada por outros fatores tais como tamanho, forças eletrostáticas e forças covalentes de ligação (1). Além da configuração d^{10} esses metais diferem de outras maneiras dos elementos de transição: possuem baixos pontos de fusão, sendo Zinco e Cádmio mais eletropositivos que seus vizinhos. Quanto a habilidade em formar complexos esses metais apresentam comportamento semelhante aos metais de transição, principalmente com amônia, aminas e cianetos. A Química do Zinco e Cádmio são similares, diferindo consideravelmente da do Mercúrio(1).

De maneira geral a tendência em formar compostos de coordenação está relacionada com o caráter de moleza e dureza dos íons metálicos (3). De um lado tem-se o Zinco(II), tipicamente um ácido duro, tendendo a formar fortes ligações com ligantes contendo Fluor e Oxigênio (1), que são ligantes duros. Por outro lado tem-se o Mercúrio(II), um ácido mole, formando compostos de coordenação mais estáveis com ligantes contendo halogênios, Carbono, Nitrogênio, Fósforo e Enxofre (1), todos moles. O Cádmio(II) possui comportamento intermediário entre os dois íons citados.

Os compostos de coordenação de Zinco(II) e Cádmio(II) apresentam geralmente número de coordenação quatro e seis, existindo muito raramente com número de coordenação cinco (4). No entanto o número de coordenação quatro é mais comum (1). Já o Mercúrio(II) tem uma forte tendência em formar compostos de coordenação com número de coordenação mais baixo (5), geralmente dois e quatro, com estereoquímica linear e tetraédrica respectivamente. A forma octaédrica é menos comum, porém tem sido relatada na literatura (6).

O Mercúrio tem uma maior tendência em apresentar ligações covalentes, formando grande número de compostos organometálicos que são mais estáveis que os análogos de Zinco e Cádmio (7). Também o Mercúrio possui maior facilidade em formar pontes de ha

logênios (1).

De um modo geral dá-se maior importância ao estudo de metais de transição com um dado ligante, devido à facilidade de técnicas usuais para a determinação de suas estruturas, tornando-se menos estudados os metais Zinco, Cádmio e Mercúrio.

Como já foi descrito, Zinco, Cádmio e Mercúrio apresentam comportamento diferente em relação ao átomo coordenante. Com o intuito de testar esse comportamento, escolheu-se para estudo a N-(2-piridil)acetamida (aapH), cuja estrutura está mostrada abaixo:

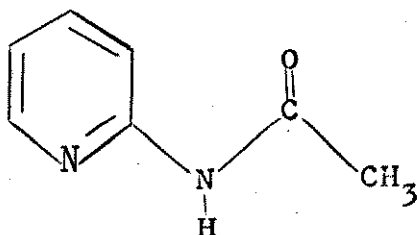


Fig. 1 - Estrutura da N-(2-piridil)acetamida.

Potencialmente esta molécula apresenta três pontos de coordenação: o Nitrogênio piridínico, o Oxigênio e o Nitrogênio ligado ao anel. Pode ser considerada como um derivado da acetamida ou da 2-aminopiridina, apresentando portanto ligação peptídica. Este tipo de ligação tem despertado interesse no campo da bioinorgânica, envolvendo complexos metálicos, entre os quais o próprio Zinco, com a finalidade de se formular um modelo catalítico enzimático (7,8).

São em número reduzido as referências da literatura sobre o aapH. A primeira citação foi de Camps (9) referindo-se à sua preparação, seguida de trabalhos relacionados ao seu estudo cristalográfico (10), suas propriedades biológicas (11-15), espectroscopia ultravioleta (16,17) e espectroscopia de ressonância nuclear magnética protônica (18-21). Quanto a seu espectro infravermelho foi exaustivamente estudado por Katritzky e colaboradores (22,23), tendo sido feitas atribuições de praticamente todas as bandas no intervalo de 4.000 cm^{-1} a 960 cm^{-1} . Na região de baixas frequências algumas atribuições foram feitas por outros autores como Monoyama e colaboradores (24) e Bould e Brisdon (21).

Os estudos realizados usando ressonância nuclear magnética protônica, mostraram que o ligante apresenta-se na forma li

vre em uma estrutura planar (forma Z), com o anel aromático em posição trans ao grupo metílico (18,20,21). A forma Z predomina de maneira geral tanto no estado sólido como em solução, em amidas N-monosubstituídas (21,25,26), salvo em casos onde ocorrem problemas estéricos, como em algumas acetanilidas com substituintes volumosos na posição orto (27-29).

A explicação para a predominância dessa estrutura na molécula da aapH, é sua estabilização pela forte interação dipolo-dipolo entre o anel piridínico e o grupo acetamida no mesmo plano (21), fig. 2, sendo que nos casos das amidas bem como nos dos ácidos carboxílicos, comprovou-se que as moléculas tendem a adquirir uma conformação que minimize o momento dipolar (30). Os dipolos estando em direções opostas dificultam a rotação entre o carbono do anel piridínico e o nitrogênio.

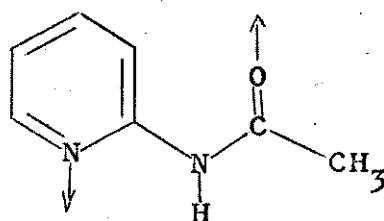
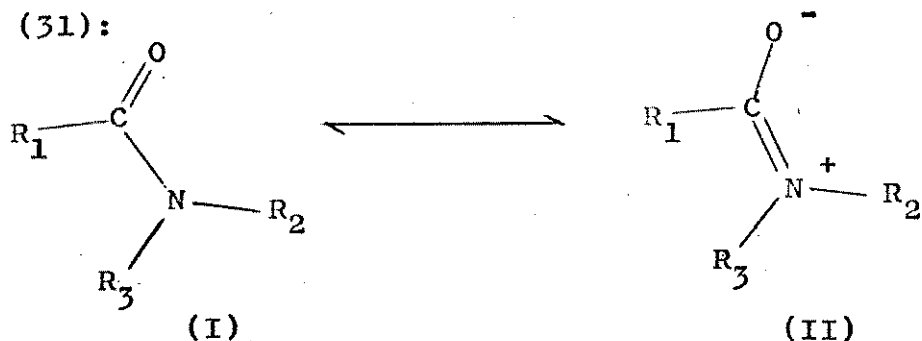


Fig. 2 - Representação de dipolos na molécula de aapH.

Devido ao par de elétrons existente no Nitrogênio pode-se escrever as seguintes estruturas tautoméricas de ressonância para uma amida (31):



Para o caso da aapH no entanto, estudos espectroscópicos (32) demonstraram que a contribuição da forma (II) é desprezível.

Com relação a compostos de coordenação com esse ligante, o trabalho pioneiro deve-se a Sutton (33), que descreveu a preparação de um composto com Índio (III) de fórmula $[\text{In}(\text{aapH})_3]\text{X}_3$, onde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Mais recentemente, quando do início do presente trabalho, Monoyama e colaboradores (24) descreveram a prepara-

ção e caracterização de compostos com Paládio(II), Cobalto(II) , Níquel(II) e Cobre(II). Finalmente quando já se estava redigindo este trabalho foi publicado por Bould e Brisdon (21) a preparação e caracterização de compostos com cloreto de Zinco(II), além de alguns íons metálicos usados anteriormente no trabalho de Monoya ma e outros (24).

Dos compostos de coordenação obtidos com Cobalto(II), Níquel(II), Cobre(II) e Zinco(II) a coordenação foi atribuída ao Oxigênio do grupo amida e ao Nitrogênio piridínico simultâneamente. Isso envolve uma mudança na conformação do ligante, como mostra a figura abaixo:

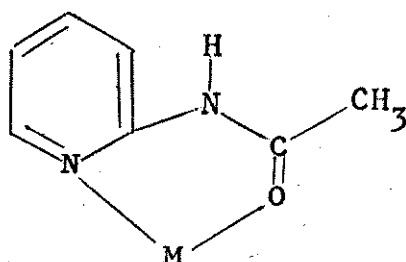


Fig. 3 - Conformação do aapH quando complexado.

No presente trabalho procurou-se estudar os compostos de coordenação formados entre Zinco(II), Cádmio(II) e Mercúrio(II) com diversos ânions e a N-(2-piridil)acetamida.

Os compostos obtidos foram: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{aapH}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$. Eles foram caracterizados por análise elementar, medidas de condutância em solução e termogravimetria. Além disso procurou-se discutir os espectros infravermelhos desses compostos com o intuito de se determinar os pontos de coordenação metal-ligante.

Para o ligante, além de análise de Nitrogênio, realizou-se análise termogravimétrica, e ainda espectros de ressonância nuclear magnética protônica e espectrometria de massa.

Foram também realizados estudos termodinâmicos dos compostos obtidos contendo ânions haletos, bem como do ligante. Isso pode ser justificado plenamente por uma simples consulta à literatura química, a qual mostra o grande volume de trabalhos sobre compostos de coordenação focalizando-os do ponto de vista es

trutural, em detrimento do reduzido número de estudos termodinâmicos. Dessa maneira foi determinada a entalpia padrão de formação, "entalpia reticular de vander Waals", "entalpia reticular iônica" e "entalpia de ligação" para cada aduto. Para o ligante foi determinada a entalpia de combustão e a entalpia padrão de formação, além da estimativa da capacidade calorífica média a pressão constante para o sólido, líquido e gás, em alguns intervalos de temperatura.

Para maior clareza dividiu-se o trabalho em duas partes. Na primeira procurou-se caracterizar os compostos levando em consideração a parte estrutural. A segunda parte refere-se ao estudo termoquímico dos mesmos.

Referências Bibliográficas.

1. F.D. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" , Interscience Publishers, 3ª Edição (1972), cap. 18.
2. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers (1972), pag. 450.
3. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
4. G.D. Andretti, P.C. Jain e E.C. Lingafelter, J. Am. Chem. Soc. 91, 4112 (1969).
5. K.J. Fisher e R.S. Drago, Inorg. Chem. 14, 2804 (1975).
6. B.C. Kashyap, A.D. Taneja e S.K. Banerji, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1542 (1975) (entre outros).
7. H.A.O. Hill, Chem. Brit. 12, 119 (1976).
8. G.K. Radda e R.J.P. Williams, Chem. Brit. 12, 124 (1976).
9. Camps, Arch. Pharm., 240, 345 (1902).
10. F.M. Jaeger, Chem. Abstr. 20, 1926² (1926).
11. A. Pitini, Chem. Abstr. 9, 485¹ (1915).
12. S.I. Gertler e A.P. Yerington, Chem. Abstr. 50, 7111^h (1956).
13. K.M. Ermolaev, L.I. Grideva, V.I. Maimina e V.Z. Gorkin , Chem. Abstr. 67, 50814^s (1967).
14. J.R. Andrew e R.P. Williams, Chem. Abstr. 70, P105442^u (1969)
15. P.A. Popova, T.A. Redkin e A.L. Tochilhin, Chem. Abstr. 78, 38512^s (1973).
16. Ya.L. Gol'dfard, O.N. Setkina e Ya.L. Danyushevski, Chem. Abstr. 43, 4137^h (1949).
17. D. Suciv e Z. Gyorfi, Chem. Abstr. 81, 62926ⁿ (1974).
18. R.F.C. Brown, L. Radom, S.S. Hell e I.D. Rae, Can. J. Chem.

- 46, 2577 (1968).
19. S.O. Chua, M.J. Cook e A.R. Katritzky, J. Chem. Soc. Perkin II, 546 (1974).
 20. N. Watanabe e M. Kondo, Chem Abstr. 77, 33651^f (1972).
 21. J. Bould e B.J. Brisdon, Inorg. Chim. Acta, 19, 159 (1976).
 22. A.R. Katritzki e A.R. Hands, J. Chem. Soc. 2202 (1958).
 23. A.R. Katritzky e R.A. Jones, J. Chem. Soc. 2067 (1959).
 24. M. Monoyama, S. Tomita e K. Yamasaky, Inorg. Chim. Acta 12, 33 (1975).
 25. R.A. Russel e H.W. Thompson, Spectrochim. Acta 8, 138(1956).
 26. W.E. Stewart e T.H. Sidall (III), Chem. Rev. 70, 517 (1970).
 27. M. Kondo, Bull. Chem. Soc. Japan 49, 1443 (1976).
 28. H. Kessler e A. Riecker, Z. Naturforsch, 22b, 456 (1967).
 29. H. Kessler e A. Riecker, Justus Liebgs Ann. Chem. 708 , 57 (1967).
 30. W.D. Kumler e C.W. Porter, J. Am. Chem. Soc. 56, 2549(1934).
 31. J.D. Roberts e M.C. Caserio, "Basic Principlis of Organic Chemistry", Benjamin (1965), pag. 674 e ref. 24.
 32. R.A. Jones e A.R. Katritsky, J. Chem. Soc. 1317 (1959)
 33. G.J. Sutton, Aust. J. Chem. 20, 1859 (1967).

PARTE ESTRUTURAL

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as purificações de solventes e de outras substâncias, as preparações dos sais metálicos, do ligante e dos complexos, além dos métodos de análises empregados. Também serão feitas referências sobre a aparelhagem usada, visando a primeira parte do trabalho.

II - 1. PURIFICAÇÕES

a) Alcool etílico, alcool metílico, éter etílico e acetona foram purificados conforme descrito por Vogel (1), obtendo-se os prodututos secos.

b) Anidrido acético Fisher foi purificado por destilação simples recolhendo-se a fração intermediária a 140 °C.

c) 2-aminopiridina - O produto amarelado Aldrich foi recristalizado diversas vezes em éter etílico até obtenção do produto branco, que a seguir foi seco a vácuo, à pressão reduzida.

II - 2. SAIS METÁLICOS

Procurou-se obter os sais metálicos com o maior grau de pureza possível, ora sintetizando-os, ora purificando o produto comercial. Após a obtenção de cada sal realizou-se a análise complexiométrica do metal, usando EDTA, conforme métodos descrititos por Flaschka (2) e Schwarzenbach (3). Também, após cada obtenção, os sais foram sempre secos a 100-120 °C, à pressão reduzida (0,1 mm Hg).

A seguir serão descritas as maneiras de obtenção de cada um.

a) Cloreto de Zinco - O produto comercial anidro PA (Carlo Erba) foi purificado dissolvendo-se em alcool etílico anidro e filtrando-se para eliminação do oxicleto.

b) Brometo de Zinco - Carbonato de zinco PA (Carlo Erba), foi tratado com ácido bromídrico concentrado PA (Baker), até pH levemente ácido (5 a 6). A seguir o produto foi seco em banho maria.

c) Iodeto, Nitrato e Perclorato de Zinco - foram preparados semelhantemente ao brometo de zinco, fazendo-se reagir carbonato

de zinco PA (Carlo Erba), com ácido iodídrico PA (Baker), ácido nítrico PA (Merck) e ácido perclórico PA (Merck) respectivamente.

d) Cloreto de Cádmio - Foi usado o produto comercial hidratado PA (Merck), $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

e) Brometo de Cádmio - Foi preparado semelhantemente ao sal de zinco análogo, fazendo-se reagir carbonato de cádmio PA (Carlo Erba), com ácido bromídrico PA (Baker).

f) Iodeto de Cádmio - Usou-se o produto comercial anidro PA (Carlo Erba), secando-o cerca de duas horas a vácuo.

g) Nitrato de Cádmio - Usou-se diretamente o produto comercial hidratado PA (Carlo Erba), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

h) Cloreto e Brometo de Mercúrio - Foram usados os produtos comerciais anidros PA (Fisher).

II - 3. LIGANTE

A síntese do ligante baseou-se fundamentalmente na acetilação da 2-aminopiridina, conforme foi proposto por Camps (4), com as modificações de Monoyama e outros (5). O método de Lurie (6) baseia-se na reação de 2-aminopiridina com cloreto de acetila tendo-se piridina como solvente; esse método foi tentado, mas abandonado pelo fato da dificuldade encontrada na eliminação do solvente.

Para a síntese do aapH fez-se reagir estequiometricamente 2-aminopiridina (Aldrich) com anidrido acético (Reagen), refluxando-se por seis horas. Os produtos secundários foram destilados à pressão de 10 mm Hg, na faixa de 40-50 °C, e o produto aproximadamente a 100 °C, à pressão de 8 mm Hg. Deixou-se o destilado à temperatura ambiente, o qual solidificou-se rapidamente com grande desprendimento de calor. O sólido foi dissolvido em água, a solução neutralizada com carbonato de sódio e então extraído com cloreto de metileno PA (Carlo Erba). Retirou-se o solvente em evaporador rotativo até aparecimento de um óleo incolor. Adicionou-se então ao mesmo uma mistura de 3:1 de n-hexano e benzeno, agitou-se vigorosamente e colocou-se a seguir à temperatura aproximada de -10 °C para a cristalização. Os cristais brancos em forma de agulhas, após a secagem a vácuo, apresentaram ponto de fusão 69-69,5. Na literatura o ponto de fusão desse composto foi indicado por Jaeger (7) como sendo 71 °C e por Monoyama e outros (5) como 60-62 °C.

II - 4. ADUTOS

De maneira geral foram preparados dissolvendo-se os sais metálicos em etanol anidro e gotejando-se lentamente, com agitação magnética, o ligante em solução etanólica anidra. Este procedimento foi realizado tanto a frio (temperatura ambiente, 20-25 °C), como a quente (temperatura de refluxo do solvente), para os haletos. Em todas as preparações usou-se excesso de número de ligante em relação à estequiometria real da reação. Em todas as preparações obteve-se os adutos anidros, mesmo partindo-se do sal metálico hidratado.

A seguir serão dados maiores detalhes dessas preparações.

a) Compostos de Zinco

1) $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{aapH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$) - Reagiu-se dois mmoles do sal metálico, dissolvidos em cerca de dez ml de álcool etílico anidro, com seis mmoles de aapH, também dissolvidos na mesma quantidade deste solvente. Sempre o ligante contido em um funil de adição, foi adicionado sobre o sal metálico em um balão de fundo redondo, mantendo-se a mistura em constante agitação magnética e o sistema protegido da umidade exterior. O excesso de ligante foi sempre eliminado pela lavagem do precipitado com éter etílico anidro e a seguir seco a vácuo durante duas horas.

Tanto a frio como a quente a estequiometria observada para os haletos foi a mesma.

Quando a síntese foi realizada a frio, logo após a adição do ligante ocorreu a precipitação do aduto, sendo que o tempo de aparecimento do precipitado decresceu na ordem $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$. Quando a síntese foi feita a quente, notou-se que houve um início de precipitação do aduto que no entanto foi logo dissolvido, reprecipitando quando a mistura atinge a temperatura ambiente.

2) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$ - Esse composto foi obtido semelhantemente aos outros, mantendo-se uma relação molar de sal de zinco sobre ligante de 1 : 4.

b) Compostos de Cádmio

Usando-se a mesma estequiometria dos compostos de zinco obteve-se os adutos de cádmio, sendo que para os haletos as preparações foram realizadas a frio e repetidas a quente. A estequiometria da reação a frio foi $\text{CdX}_2 \cdot 2\text{aapH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); a quente

obteve-se o produto anterior com o ânion iodeto, porém para $X = \text{Cl}$ e Br , a estequiometria observada foi $\text{CdX}_2 \cdot 1\text{aapH}$.

Tentou-se também preparar produtos com os ânions nitrato e perclorato, a frio. Com o perclorato não se logrou êxito, no entanto com nitrato obteve-se o produto $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$.

Os precipitados foram lavados e secos da mesma maneira que para os compostos de zinco.

c) Compostos de Mercúrio

Os adutos de mercúrio obtidos foram $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, tanto a frio como a quente. O $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ foi também obtido a frio usando-se 1,2 dicloroetano como solvente.

Para eliminação do excesso de ligante os compostos foram lavados com etanol anidro gelado, não se usando éter etílico, devido a alta solubilidade nesse solvente.

Em nenhum dos casos a precipitação deu-se a temperatura ambiente. O $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ só precipitou após a mistura da reação ser colocada durante cerca de doze horas a temperatura de -10°C aproximadamente. No caso do $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$ a precipitação tornou-se mais difícil, tendo-se que evaporar a vácuo uma parte do solvente, retornando-se então a temperatura de -10°C .

Os dois adutos foram recristalizados em etanol seco.

II - 5. MÉTODOS DE MICROANÁLISES UTILIZADOS

Foram realizadas microanálises dos compostos obtidos.

O íon metálico foi determinado por complexometria com EDTA como descrito por Flaschka (2) e Schwarzenbach (3).

Os haletos foram determinados por titulação potenciométrica com nitrato de prata como descrito por Zigerlig (8), usando-se um potenciômetro marca Methrom, tipo E 236.

O nitrogênio foi determinado por modificações do método clássico de Kjeldahl (9), sendo preparada a mistura para a digestão da amostra com 1,9 g de sulfato de potássio PA (Fisher), 40 mg de óxido de mercúrio (II) PA (Merck), e 2 ml de ácido sulfúrico concentrado PA (Carlo Erba), como indicado por Ogg (10). Ao final da digestão (após cerca de 8 h de aquecimento), adicionou-se à mistura 0,12 g de tiosulfato de sódio pentahidratado PA (Fisher), para destruição dos complexos amino-mercúricos formados (11). A seguir o nitrogênio foi liberado em forma de amônia, pela hidrólise da mistura com cerca de 8 ml de solução de hidróxido de sódio concentrada. A amônia foi então destilada e recebida em uma

solução de ácido bórico a 5 %, contendo um indicador misto de vermelho de metila e azul de metileno.

A solução de ácido bórico com a mistura de indicadores foi preparada adicionando-se 3 ml de uma solução aquosa a 1% de azul de metileno a 25 ml de uma solução etanólica saturada (0,1%) de vermelho de metila, tomando-se 10 ml da solução resultante e adicionando-a a 2 l de solução de ácido bórico a 5 % (12). Após a destilação da amônia essa foi determinada com solução 0,1 M de ácido clorídrico.

O nitrato e o perclorato foram determinados indiretamente, usando-se uma resina de troca iônica tipo Dowex W-8, titulando-se o ácido nítrico ou perclórico formado com solução decinormal de hidróxido de sódio.

II - 6. MÉTODOS INSTRUMENTAIS

a) Intervalos de Fusão - Foram determinados com um Aparelho de Ponto de Fusão Reichert.

b) Ressonância Nuclear Magnética Protônica - Foi obtido espectro de RNM ^1H para o ligante e para o composto com cloreto de mercúrio usando-se tetracloreto de carbono e clorofórmia deuterado respectivamente como solventes e tetrametilsilano como referência. Para os outros compostos esse tipo de medida não foi efetuado devido a suas insolubilidades em solventes apropriados.

O aparelho usado para essa medida foi um Espectrômetro Varian, modelo T-60.

c) Espectros de Massa - Obteve-se o espectro de massa do ligante e de alguns dos adutos, usando-se um Espectrômetro Finningan 1015 S/L de deflexão quadropolar, sendo a energia dos eletrons 20 eV, e a temperatura das amostras a 40°C , como acima de seus pontos de fusão.

d) Condutância - Foram realizadas medidas de condutância a 25°C , usando-se uma Ponte Konduktoskop Metrohm E 365B, com cela Metrohm de constante $0,0875\text{ cm}^{-1}$. Os solventes usados foram nitrometano (Fisher), acetonitrila (Carlo Erba), acetona metanol e etanol.

d) Termogravimetria - Foram efetuadas análises termogravimétricas dos compostos obtidos usando-se uma Termobalança Perkon Elmer, modelo TGS-1, equipada com uma Eletrobalança Cahn RG. Em todas essas análises a velocidade de aquecimento foi de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, e as massas, na faixa de 1 mg, foram pesadas diretamente na termobalança

usando-se um cadinho de platina. A faixa de aquecimento variou para cada composto. A atmosfera do forno consistiu de nitrogênio White Martins com um fluxo de 25 ml/min. Todas as temperaturas ao longo do termograma, foram corrigidas, devido a não linearidade do termopar. Essa calibração foi realizada com base nas temperaturas de Curie de vários materiais ferromagnéticos (alumínio, Ferro, etc).

f) Espectroscopia Vibracional - Os espectros de absorção infravermelho para os compostos foram obtidos usando-se um Espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo 180. A faixa espectral estendeu-se entre $4.000-200\text{ cm}^{-1}$, usando-se janelas de iodeto de césio. Alguns espectros foram tirados na região entre $350-170\text{ cm}^{-1}$, usando-se janelas de polietileno, compensando com o solvente usado na emulsão (Nujol). A técnica usada foi a de emulsão, tendo sido usado Fluorolube LG-180 Fisher na faixa de $4.000-1300\text{ cm}^{-1}$, e Nujol na região abaixo de 1300 cm^{-1} .

Os espectros Raman para os compostos de coordenação e para o ligante foram obtidos na faixa compreendida entre $100-400\text{ cm}^{-1}$, usando-se um Espectrofotômetro Jarrel Ash com duplo monocromador, e como fonte de excitação a linha 5145 Å do laser íon argônio. A técnica usada foi a da amostra sólida, encerrada em um capilar de vidro.

Referências Bibliográficas

1. A.I. Vogel, "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico S.A. (1971).
2. H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, Segunda Edição (1967), pag. 30 e 94.
3. G. Schwarzenbach e H.A. Flaschka, "Complexiometric Titration", Methuen & Co. Ltd. (1969), pag. 272.
4. Camps, Arch Pharm. 240, 345 (1902).
5. M. Monoyama, S. Tomita e K. Yamazaki, Inorg. Chim. Acta 33, 12 (1975).
6. S.I. Lur'e, Chem. Abstr. 44, 5880 (1950).
7. F.M. Jaeger, Chem. Abstr. 20, 1926² (1926).
8. B. Zigerlig, "Application Bulletin - Metrohm Herissau", nº A 27e (1963).
9. J. Kjeldahl, Z. Anal. Chem. 22, 366 (1883).

10. C.L. Ogg, "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience Publishers, Editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving, parte II, vol 11 (1965), pag. 486.
11. A.I. Vogel, "A textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, 3ª edição (1961), pag. 257.
12. C. Brecher, Wien Klin. Wochschr. 49, 1228 (1936).

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nesta primeira parte do trabalho, bem como alguma discussão sobre os mesmos.

III - 1. RESULTADOS ANALÍTICOS

Seguindo-se os métodos analíticos descritos anteriormente, os compostos obtidos foram caracterizados por microanálises. Os resultados estão apresentados na tabela 1.

III - 2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS COMPOSTOS E INTERVALOS DE FUSÃO.

Todos os compostos de coordenação obtidos são de coloração branca e não higroscópicos. O composto $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$ quando exposto à luz ambiente sofre decomposição dando um produto amarelado.

Os intervalos de fusão variam muito, como pode ser constatado pela tabela abaixo:

INTERVALOS DE FUSÃO DOS COMPOSTOS OBTIDOS.

COMPOSTO	INTERV. DE FUSÃO (°C)
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	171,0 - 172,0
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	232,0 - 235,0
$\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$	267,0 - 269,0
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$	224,5 - 226,5
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$	301,0 - 304,0
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	acima de 340
$\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{aapH}$	acima de 340
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	acima de 340
$\text{CdBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$	acima de 340
$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH}$	126,0 - 127,0
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$	195,0 - 198,0
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	116,0 - 117,5
$\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$	106,0 - 108,0

III - 3. MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA

Na Química de Coordenação os dados obtidos através de medidas de condutância são de valia na determinação de estruturas e caracterização do tipo de eletrólito no solvente usado. A es -

TABELA 1 - SINOPSE DOS RESULTADOS MICROANALÍTICOS

COMPOSTO	% METAL		% NITROGÊNIO		% ANION	
	CALCULADO	OBSERVADO	CALCULADO	OBSERVADO	CALCULADO	OBSERVADO
ZnCl ₂ .2aaph	16,00	16,01	13,70	13,45	17,35	17,45
ZnBr ₂ .2aaph	13,14	13,19	11,25	11,27	32,12	31,90
ZnI ₂ .2aaph	11,05	11,01	9,46	9,50	42,90	42,79
Zn(NO ₃) ₂ .2aaph	14,16	14,10	18,20	18,30	26,86	27,01
Zn(ClO ₄) ₂ .3aaph	9,72	10,36	12,48	11,75	29,57	29,51
CdCl ₂ .2aaph	24,67	24,40	12,29	12,20	15,56	15,20
CdCl ₂ .1aaph	35,18	34,73	8,76	8,70	22,19	22,28
CdBr ₂ .2aaph	20,64	20,21	10,28	10,17	29,35	29,00
CdBr ₂ .1aaph	27,52	27,40	6,86	6,79	29,13	39,22
CdI ₂ .2aaph	17,56	17,30	8,97	8,66	39,75	39,40
Cd(NO ₃) ₂ .2aaph	22,10	21,90	16,51	16,50	24,37	24,35
HgCl ₂ .2aaph	36,88	36,44	10,30	10,22	13,03	12,86
HgBr ₂ .1aaph	40,40	40,36	5,64	5,70	32,18	31,75
aaph	-	-	20,56	20,64	-	-

colha de um solvente para esse tipo de medida deve ser feita levando-se em consideração algumas propriedades físicas e químicas. Assim, qualitativamente deve-se preferir um solvente que possua alta constante dielétrica, baixa viscosidade e fraca capacidade doadora (1). Com base nessas características, o melhor solvente é o nitrometano, seguido da acetonitrila (esse último mais difícil de purificar). Quando por algum motivo, como a restrição de solubilidade da substância, não se puder usar esses solventes, usam-se outros como nitrobenzeno, metanol, etc.

Na tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos das medidas de condutância. Os tipos de eletrólitos atribuídos baseou-se em tabelas encontradas em recente revisão sobre o assunto feita por Geary (1).

Como pode ser observado pela tabela, com exceção dos compostos $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, todos os outros não são condutores, o que indica estar o ânion também coordenado ao metal. No caso específico do $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$, o fato de ter apresentado um tipo de eletrólito 2:1, é uma indicação provável da não coordenação do ion perclorato. No caso do composto $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, o fato do tipo de eletrólito ser de 1:1, indica que em solução de álcool etílico um grupo nitrato encontra-se coordenado sendo o outro iônico.

III - 4. ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA NUCLEAR MAGNÉTICA PROTÔNICA

Foi tirado espectro de RNM ^1H para o aapH, obtendo-se resultados idênticos ao da literatura (2).

Esse tipo de espectro para o $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ mostrou que não houve modificação das posições e forma dos picos em relação aos picos do ligante, havendo apenas modificação na posição do pico correspondente ao proton NH, situado em 9,0 ppm no ligante livre, o qual passou para campo mais alto, 8,55 ppm.

Infelizmente, devido a problemas de solubilidade não foram obtidos os espectros dos outros compostos, o que poderia servir para dar uma indicação quanto a forma de coordenação (2).

III - 5. ESPECTROMETRIA DE MASSA

O espectro de massa do ligante apresentou o pico molecular ($m/e = 136$), bem como diversos outros picos, correspondentes ao fracionamento da molécula. Na figura 1 mostra-se o espectro obtido.

TABELA 2 - CONDUTIVIDADE MOLAR (Δ_M) DOS DIVERSOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS

Composto	Concentração milimolar	Solvente	Δ_M (ohm ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)	Tipo de eletrolito
ZnCl ₂ .2aaph	0,974	Nitrometano	13,5	Não condutor
ZnBr ₂ .2aaph	1,00	Nitrometano	10,8	Não condutor
ZnI ₂ .2aaph	1,00	Nitrometano	10,0	Não condutor
Zn(NO ₃) ₂ .2aaph	1,00	Etanol	37,6	1:1
Zn(ClO ₄) ₂ .3aaph	0,996	Nitrometano	180,0	2:1
CdCl ₂ .2aaph	1,00	Metanol	50,0	Não condutor
CdCl ₂ .1aaph	1,00	Metanol	53,8	Não condutor
CdBr ₂ .2aaph	1,00	Acetona	16,8	Não condutor
CdBr ₂ .1aaph	1,00	Metanol	40,3	Não condutor
CdI ₂ .2aaph	0,971	Nitrometano	21,7	Não condutor
Cd(NO ₃) ₂ .2aaph	0,995	Acetonitrila	25,8	Não condutor
HgCl ₂ .2aaph	0,997	Nitrometano	27,2	Não condutor
HgBr ₂ .1aaph	0,997	Nitrometano	30,7	Não condutor

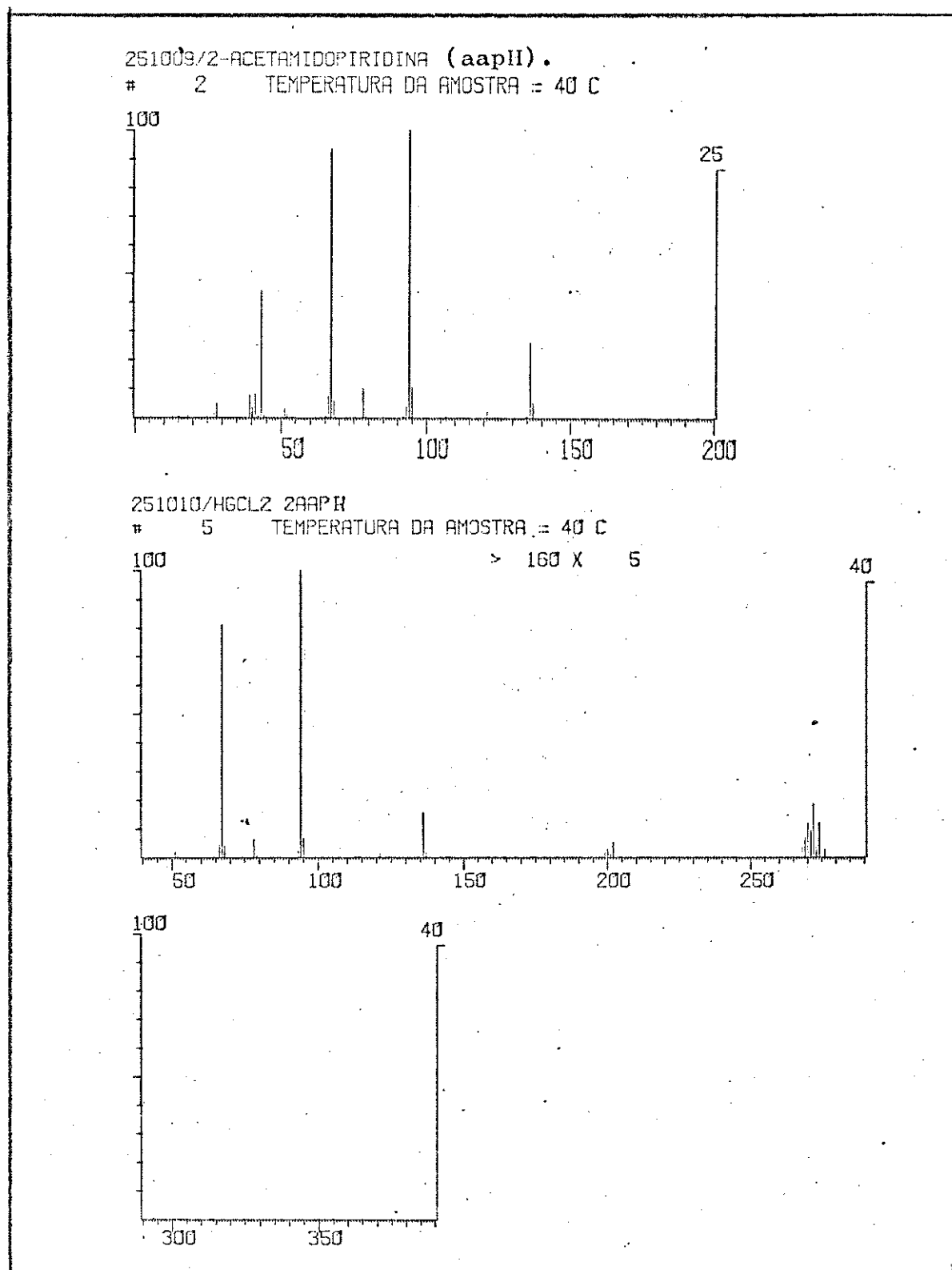


Fig. 1 - Espectros de Massa da aapH e do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$

Com base nesse espectro, pode-se propor o esquema mostrado na figura 2 para o fracionamento da molécula, sendo indicado a relação m/e e, entre parênteses, a porcentagem da intensidade relativa dos picos.

Pelo esquema apresentado, nota-se que com a saída do grupo metila podem-se formar três possíveis íons radicais com a mesma relação carga-massa, sendo que a forma cíclica tem sido proposta por alguns autores para espécies semelhantes (3). O pico $m/e = 94$, de grande estabilidade, pode ser proposto como uma consequência da decetenação da molécula, o que ocorre comumente com amidas (4,5). A seguir uma outra fragmentação correspondendo à saída de um grupo NH_2 produz o íon-radical piridínico, de relação carga-massa 78, que segue então a fragmentação normal dessa espécie (3,4).

Com relação aos espectros de massa dos compostos de coordenação, nenhum deles apresentou pico molecular correspondente ao aduto. No caso dos compostos de Zinco e Cádmio, os espectros obtidos foram idênticos ao do ligante. Quanto aos compostos de Mercúrio apresentaram, além de um espectro correspondendo ao do ligante, picos correspondendo ao haleto metálico, como pode ser visto pela figura 2.

III - 6. TERMOGRAVIMETRIA

Foi realizada Análise Termogravimétrica Dinâmica dos compostos obtidos com o objetivo de se obter informações sobre a estabilidade térmica dos mesmos, o que pode ser feito, segundo Wendlandt (6), por uma simples análise dos termogramas.

Observou-se que os compostos obtidos comportaram-se diferentemente, sendo que os de Mercúrio(II) sublimaram completamente, ao passo que os de Cádmio(II) e Zinco(II) perderam massas em diferentes intervalos de temperatura. A faixa de temperatura variou, sendo que na maioria dos casos foi desde $30^\circ C$ até cerca de $700^\circ C$.

A perda de massa foi considerada quando houve uma mudança perceptível na linha de base do termograma. Em alguns casos os cálculos tornaram-se difíceis de serem realizados devido à inclinação constante da linha de base, após uma determinada etapa.

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 3, sendo as figuras 3, 4 e 5, exemplos típicos dos vários termogramas obtidos. Abaixo serão dados maiores detalhes sobre esses termo-

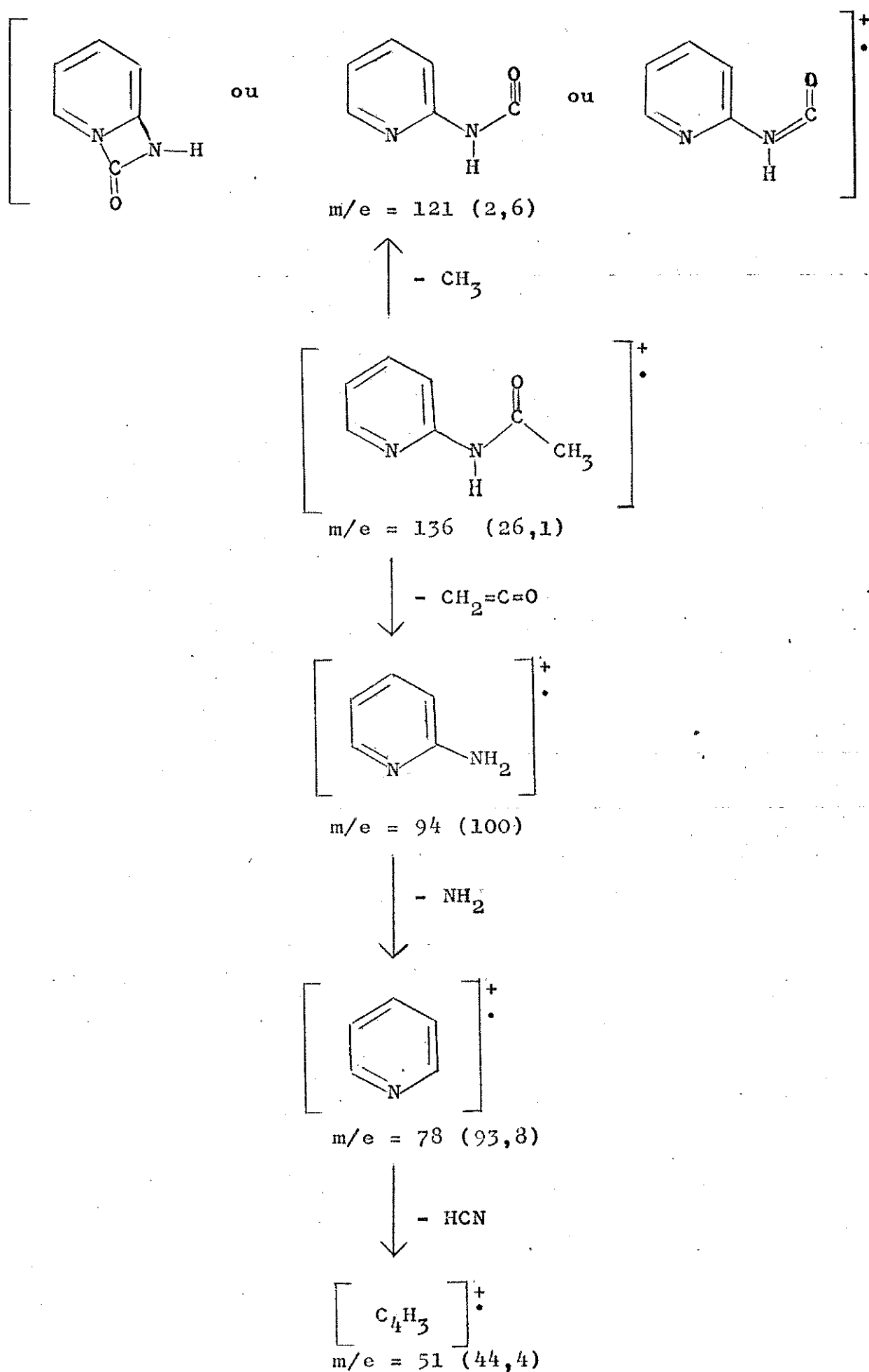


Fig. 2 - Fracionamento da molécula de aapH.

TABELA 3 - RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOMAGNÉTICAS PARA OS COMPOSTOS DE ZINCO E CÁDMIO

COMPOSTO	PRIMEIRA ETAPA				SEGUNDA ETAPA			
	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)		FAIXA DE TEMPERATURA (°C)	PERDA DE MASSA (%)			
		OBSERVADO	CALCULADO		OBSERVADO	CALCULADO		
ZnCl ₂ .2aaph	102-175	32,0	33,30	210-297	33,0	33,30		
ZnBr ₂ .2aaph	134-179	26,0	27,37	215-328	26,0	27,37		
ZnI ₂ .2aaph	139-190	22,8	23,02	-	-	-		
Zn(NO ₃) ₂ .2aaph	176-231	42,6	42,92	-	-	-		
CdCl ₂ .2aaph	136-260	59,8	59,77	364-672	38,5	40,25		
CdBr ₂ .2aaph	130-228	49,9	50,01	373-600	50,0	49,99		
CdI ₂ .2aaph	118-320	41,9	42,65	320-484	58,1	57,35		
CdCl ₂ .1aaph	181-266	42,2	42,63	370-676	55,0	57,40		
CdBr ₂ .1aaph	146-226	33,2	33,35	339-653	65,2	66,83		
Cd(NO ₃) ₂ .2aaph	170-236	39,7	38,95	-	-	-		

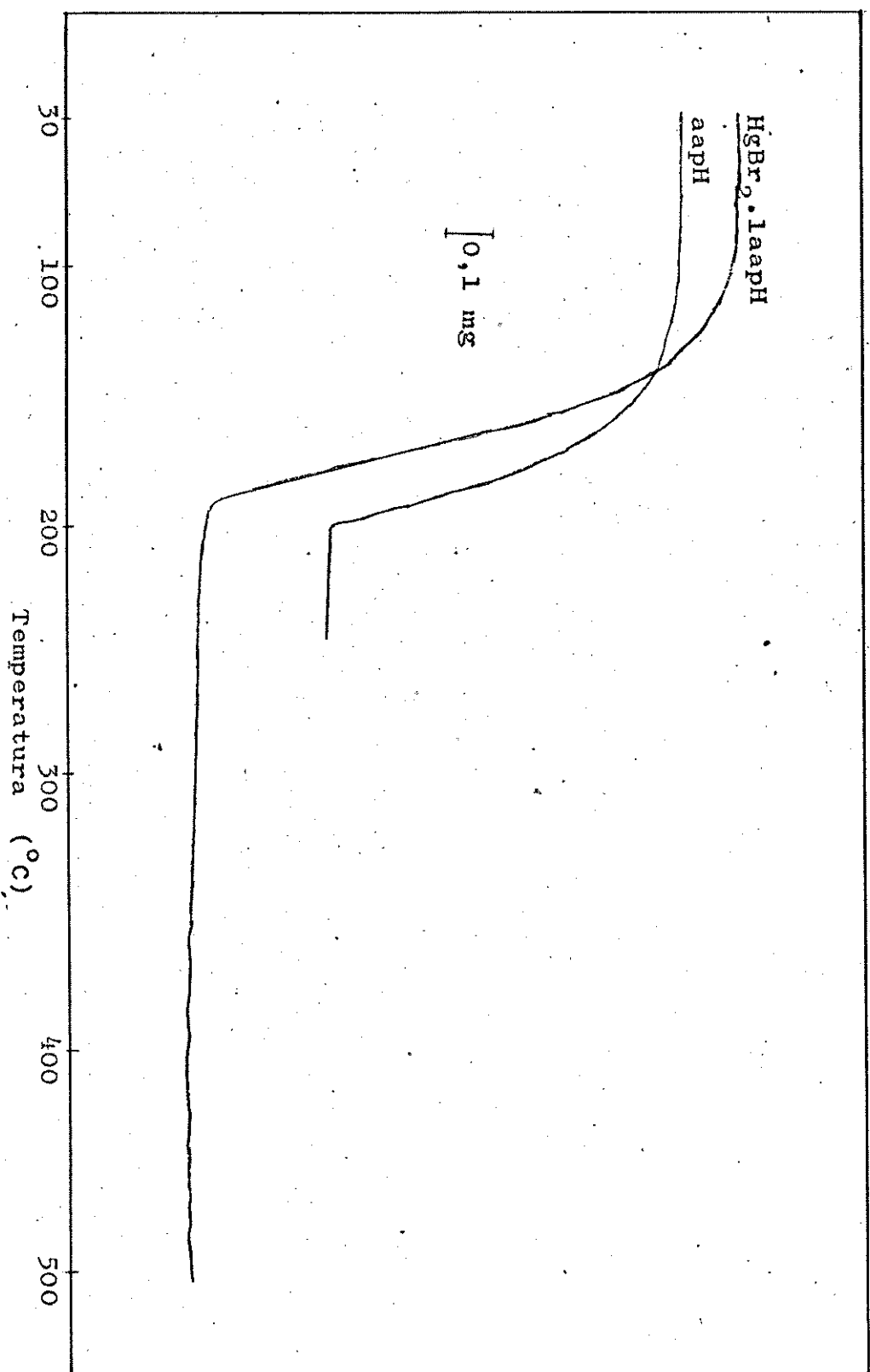


Fig. 3 - Termogramas do aapH (0,595 mg) e do $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$ (0,924 mg).

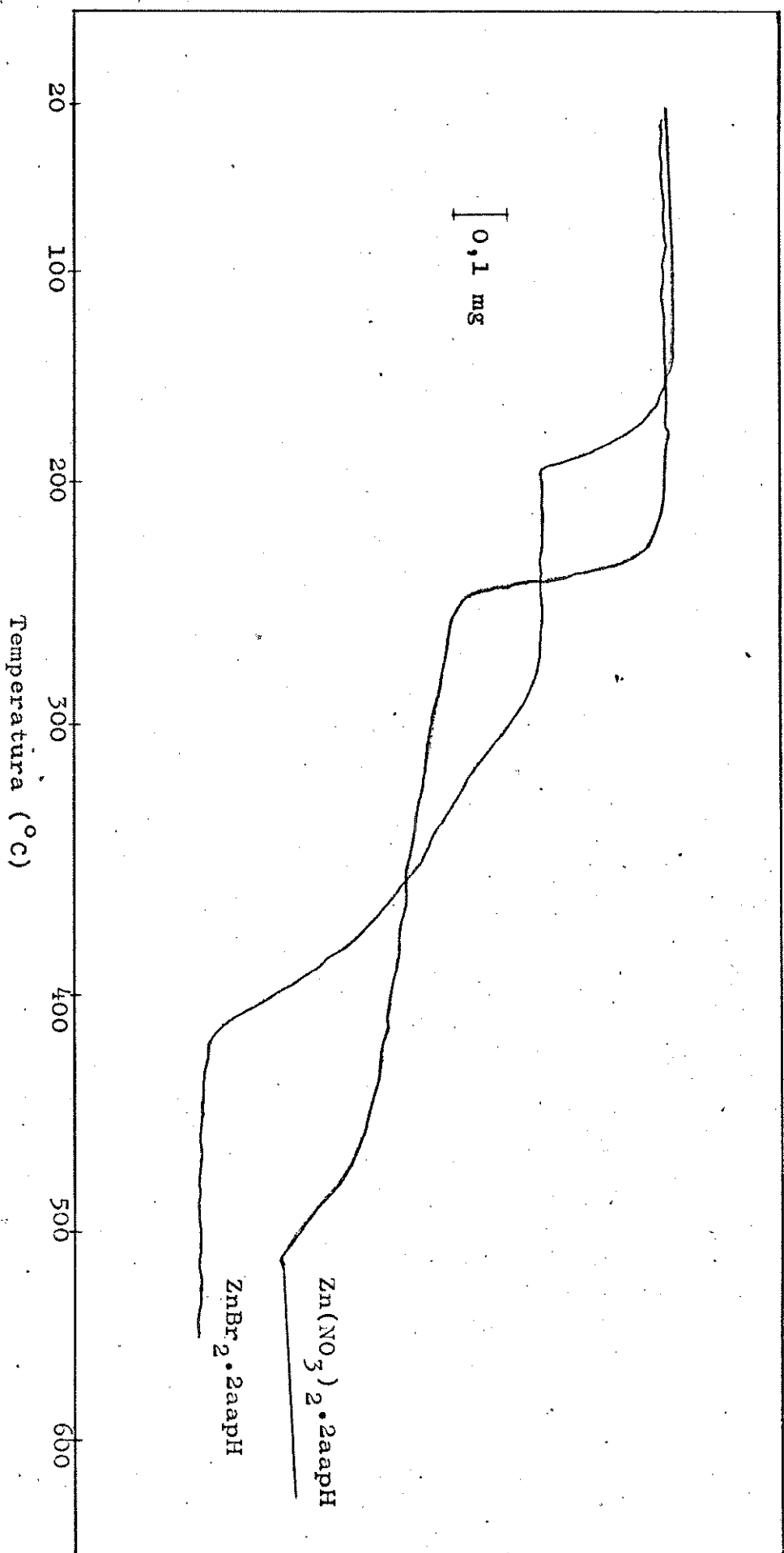


Fig. 4 - Termogramas dos compostos $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aaph}$ (0,949 mg) e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aaph}$ (0,924 mg).

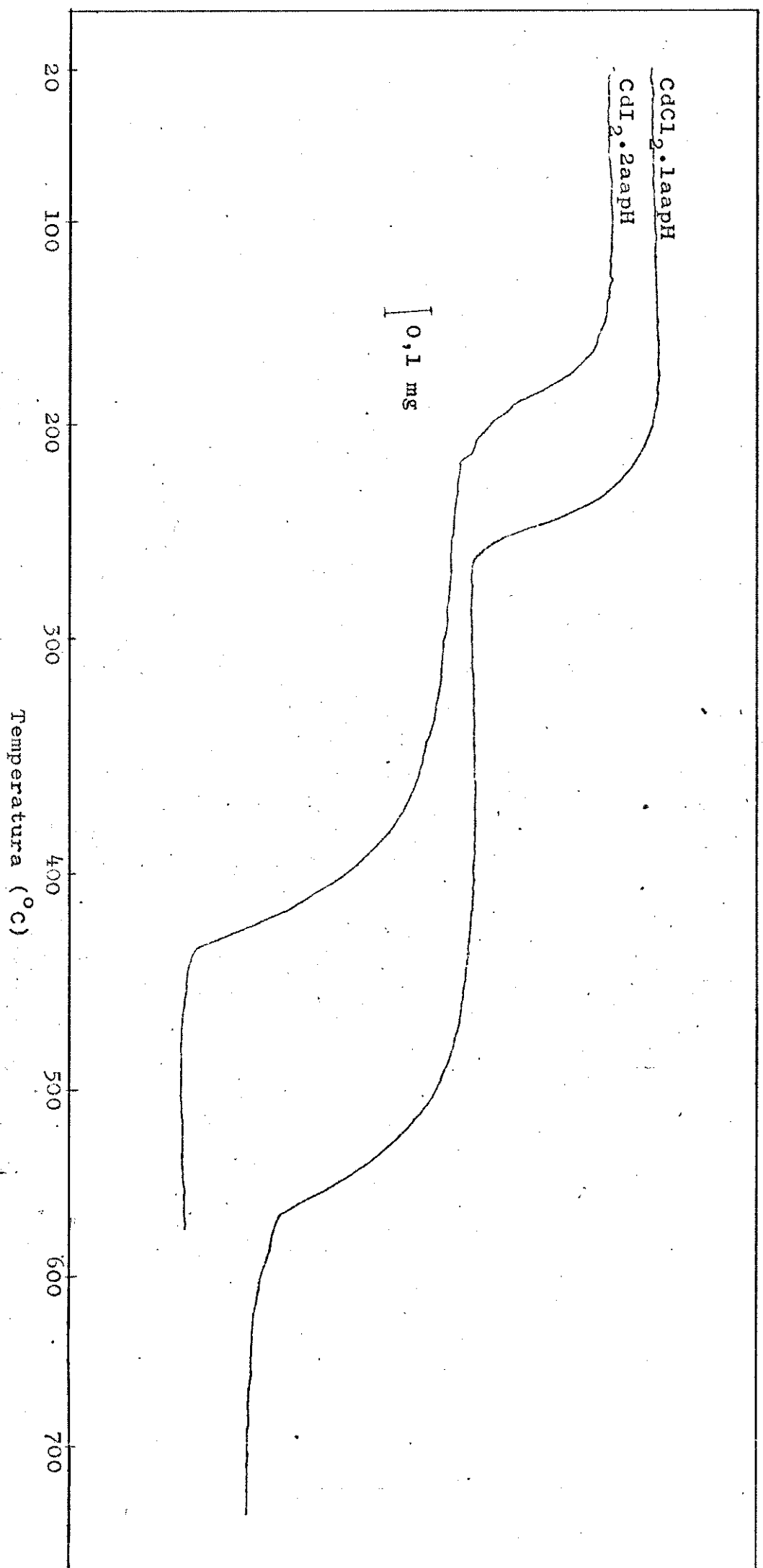


Fig. 5 - Termogramas dos compostos $\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{aapH}$ (0,948 mg) e $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH}$ (0,955 mg).

gramas.

Para efeito de comparação, na figura 3 também está mostrada a curva termogravimétrica do ligante. Como pode ser observado, ocorre uma perda de massa total em uma única etapa, na faixa de 70-183 °C, não deixando resíduo.

a) Compostos de Mercúrio - Aparentemente não se decompõem, ocorrendo uma perda total de massa em uma única etapa. Essa perda de massa pode ser interpretada como uma sublimação (e evaporação) do aduto ou como uma saída do haleto metálico e do ligante simultaneamente. Para o $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$ essa passa-se na faixa de temperatura de 64-220 °C, e para o $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ na faixa de 60-300 °C. Como pode ser observado pela tabela 2, a maior parte dessas faixas de temperatura acham-se acima de seus pontos de fusão, mas provavelmente abaixo de seus pontos de ebulição, o que leva a crer que os mesmos são estáveis termicamente existindo na fase gasosa (supondo que o processo corresponda a sublimação dos mesmos).

b) Compostos de Zinco - Os três haletos de zinco apresentam curvas termogravimétricas semelhantes, sendo que as perdas de massas passam-se em três etapas. A primeira etapa, nos três casos é bem definida e corresponde à saída de uma molécula do ligante. A segunda e terceira etapas praticamente se confundem, havendo uma perda constante de massa. No entanto pode-se detectar a segunda etapa para os compostos com brometo e cloreto, cuja perda de massa corresponde à saída do segundo ligante.

Na terceira etapa da decomposição do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, ocorre uma perda brusca de massa (19,8%), na faixa de 363-420 °C, que não foi correlacionada teoricamente a nenhuma parte do composto. A partir de 420 °C até 719 °C não ocorre nenhuma outra perda de massa, sendo que no final foi comprovado a existência de um resíduo correspondendo a 7,8 % da massa inicial.

Para o $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$ a terceira etapa na faixa 328-471 °C corresponde a uma saída do brometo de zinco, provavelmente a sua vaporização, não deixando resíduo.

Para o $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$ não foi possível diferenciar a etapa de saída do segundo ligante devido a saída simultânea de ZnI_2 . Notou-se que na faixa de 236-610 °C ocorreu uma perda de massa correspondendo a 77 % da massa inicial, não tendo sido observado a presença de resíduo.

Examinando-se a curva termogravimétrica do composto

com nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$), verifica-se que a verificação-se que a perda de massa passa-se acentuadamente em duas etapas. A primeira entre 176°C e 235°C , correspondendo a uma molécula de aapH e a um grupo nitrato simultaneamente. Na segunda etapa ocorre a saída do outro ligante na faixa de temperatura $320-492^\circ\text{C}$, correspondendo a uma perda de $29,2\%$ de massa, sendo que o valor teórico corresponde a $29,50\%$. Entre essas etapas observa-se uma perda de massa de $9,7\%$ entre 227°C e 320°C , correspondendo à evolução de NO_2 (teoricamente $10,0\%$), o que é de se esperar para compostos contendo o íon nitrato (7). Acima de 492°C pode-se constatar a presença de um resíduo que corresponde a 16% da massa inicial, o que pode ser atribuído a presença de ZnO , para o qual dever-se-ia esperar um resíduo teórico de $17,6\%$.

c) Compostos de Cádmio - Os haletos de cádmio do tipo $\text{CdX}_2 \cdot 2\text{aapH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), apresentaram termogramas com formas semelhantes, compostos de duas etapas, sendo que em todos os casos a primeira perda de massa corresponde aos dois ligantes. Observa-se também que nos três casos deve ocorrer formação de um produto instável, o que é indicado pelo pequeno patamar formado na curva, quando da primeira perda de massa. A segunda perda de massa, ocorrendo após uma relativa estabilização da linha de base, corresponde à saída do haleto metálico.

Os haletos do tipo $\text{CdX}_2 \cdot 1\text{aapH}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), também apresentaram termogramas semelhantes, com duas etapas de decomposição, a primeira correspondendo a perda do ligante e a segunda a saída do haleto metálico.

O termograma do $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$ por outro lado apresenta semelhança com o do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$. Ocorrem três perdas de massas na faixa de $30-700^\circ\text{C}$, sendo que a primeira corresponde a uma molécula do ligante e a um grupo nitrato. Logo após essa etapa uma perda constante de massa, evidenciada pela inclinação constante da linha de base, deve ser devido a evolução de óxidos de nitrogênio (7). Essa etapa intermediária confunde-se com uma terceira, que deve corresponder a saída do segundo ligante. No entanto os cálculos não puderam ser efetuados neste caso, devido à indeterminação ocasionada pela inconstância da linha de base. Após 507°C , até 700°C , não há registro de outra perda de massa, sendo que o resíduo avermelhado restante provavelmente corresponde a ZnO (observado: $23,8\%$, calculado: $25,24\%$).

III - 7. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Na Química de Coordenação a espectroscopia vibracional é usada para obter-se informações acerca da estrutura e da ligação dos compostos. Um fenômeno conhecido é a alteração das frequências vibracionais do ligante após a coordenação (8).

Quando se tem ligantes simples como CH_3CN , CH_3COCH_3 , POCl_3 , etc., atribuições a seus espectros vibracionais são facilmente encontradas na literatura (9,10). Através de cálculos matemáticos completos pode-se fazer as atribuições de bandas, que confrontadas com as bandas dos compostos de coordenação auxilia na determinação dos pontos de ligação.

Entretanto, com um aumento na complexidade da molécula, a dificuldade de um tratamento matemático aumenta enormemente, tendo-se que lançar mão de métodos empíricos para analisar-se os espectros. Um desses métodos é denominado de "frequências de grupos" (11).

No tratamento matemático a molécula é considerada como um todo, e as vibrações rigorosamente calculadas. No método das "vibrações de grupos", várias subpartes da molécula são estudadas separadamente, com base no princípio empírico de que certos grupos submoleculares absorvem em uma dada faixa espectral, independente da molécula a que fazem parte. Desse modo, após identificação das bandas de absorção dos principais grupos funcionais no espectro do ligante, analisa-se o espectro do complexo. Uma simples comparação muitas vezes é suficiente para identificar o(s) ponto(s) de coordenação metal-ligante.

Essa técnica comparativa será utilizada na tentativa de se determinar os pontos de ligação metal-ligante dos compostos obtidos, como será mostrado a seguir.

a) Vibrações da aapH

Na literatura existem diversos trabalhos correlacionando as bandas de piridinas substituídas na posição 2 com diversos grupos (11-15), bem como encontram-se atribuições para as bandas do próprio ligante (16-18).

Quando se tem um substituinte na posição 2 do anel piridínico a simetria da molécula é abaixada de C_{2v} para C_s . As atribuições com base nesta simetria foram realizadas por Green e colaboradores (12).

Usando-se as informações das referências (11-21) fez -

se atribuições a algumas das bandas da aapH, com o que espera-se elucidar a coordenação. Atribuições a todas as bandas desse ligante é praticamente impossível, dado a complexidade do elevado número de bandas, como mostrado na figura 6. Nas figuras 7, 8 e 9 estão mostrados espectros infravermelhos típicos dos compostos de coordenação obtidos.

Na tabela 4 estão dadas as atribuições das bandas do ligante e dos compostos de coordenação obtidos. Procurou-se atribuir o maior número de bandas, para que se tivesse um suporte a respeito de uma decisão quanto aos átomos coordenantes. Dessa maneira foram atribuídas as bandas referentes ao estiramento $C=C$, $C=N$ (bandas 1, 2 e 3) do anel piridínico, seguida da deformação $C-H$ no plano (banda 4), "respiro do anel" (bandas 5 e 6), deformação $C-H$ fora do plano (bandas 7 e 8) e deformações do anel (bandas 9 e 10).

Como o ligante pode ser considerado um derivado da acetamida, tentativas de atribuições de suas bandas características também foram feitas, ou seja, amidas I, II, III, IV e VI (12).

A doação de eletrons pelo nitrogênio piridínico, o que ocorrerá caso esse átomo do ligante coordene, aumentará o caráter de dupla das ligações $C=C$ e $C=N$ do anel (15). Consequentemente ocorrerá um aumento nas suas frequências de estiramento, ou seja, haverá um deslocamento das bandas 1, 2 e 3 da piridina para frequências mais altas. Isso pode realmente ser observado em todos os compostos de coordenação obtidos, o que leva a conclusão de que todos estão ligados ao nitrogênio piridínico (15,22).

O modo de estiramento "respiro do anel", em 1000 cm^{-1} no ligante livre, é deslocado para o intervalo de $1015\text{-}1018\text{ cm}^{-1}$, o que segundo Rastogi e Sharma (15) é outra indicação da coordenação pela piridina.

O deslocamento das bandas que aparecem em 625 cm^{-1} e 412 cm^{-1} , que correspondem às deformações do anel (12,15,21), para frequências mais altas, é mais uma evidência da coordenação pela piridina (23).

Para o diagnóstico da coordenação pela carbonila foram usadas as bandas das amidas I,II,III,IV e VI. A amida I refere-se ao estiramento CO , e caso a coordenação ocorra através desse grupo, haverá uma diminuição de sua ordem de ligação, o que ocasionará um abaixamento na frequência de estiramento(24). Em alguns compostos houve um abaixamento de frequência variando de $30\text{ a }40\text{ cm}^{-1}$.

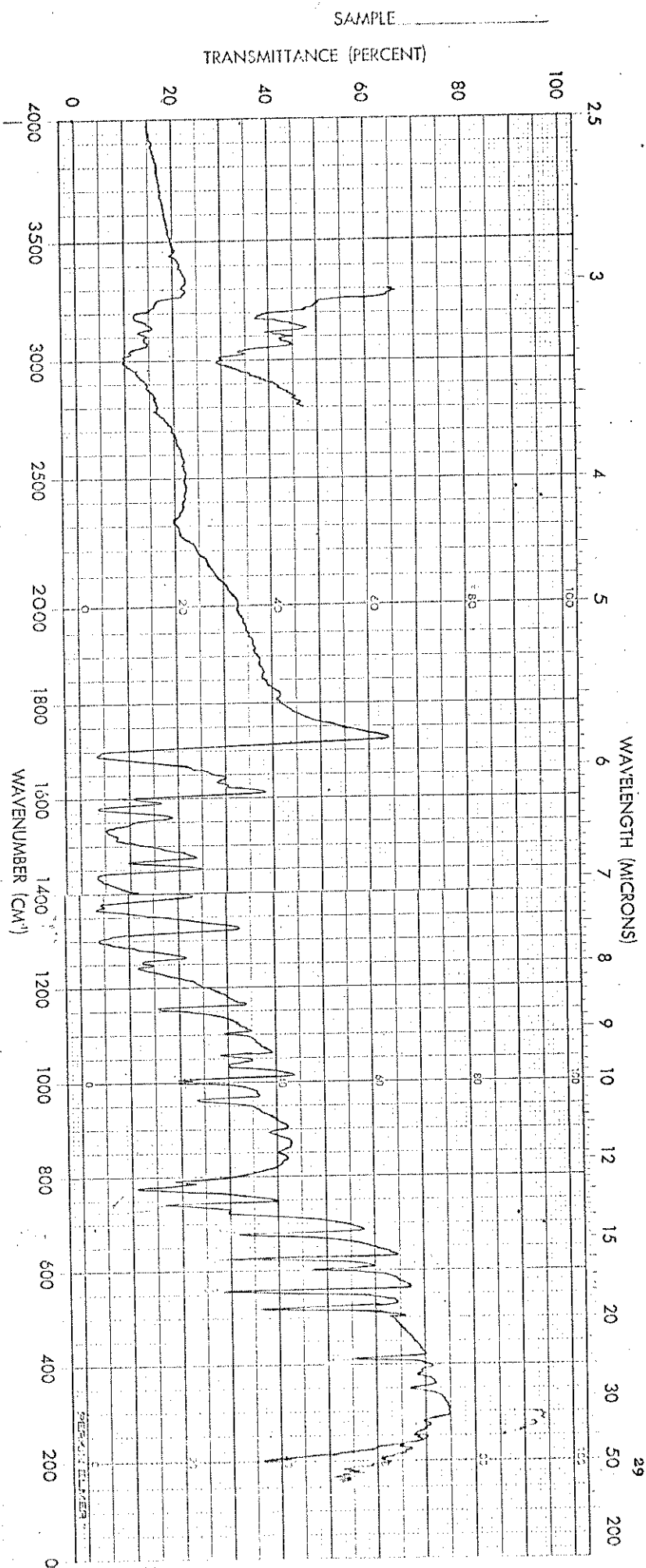
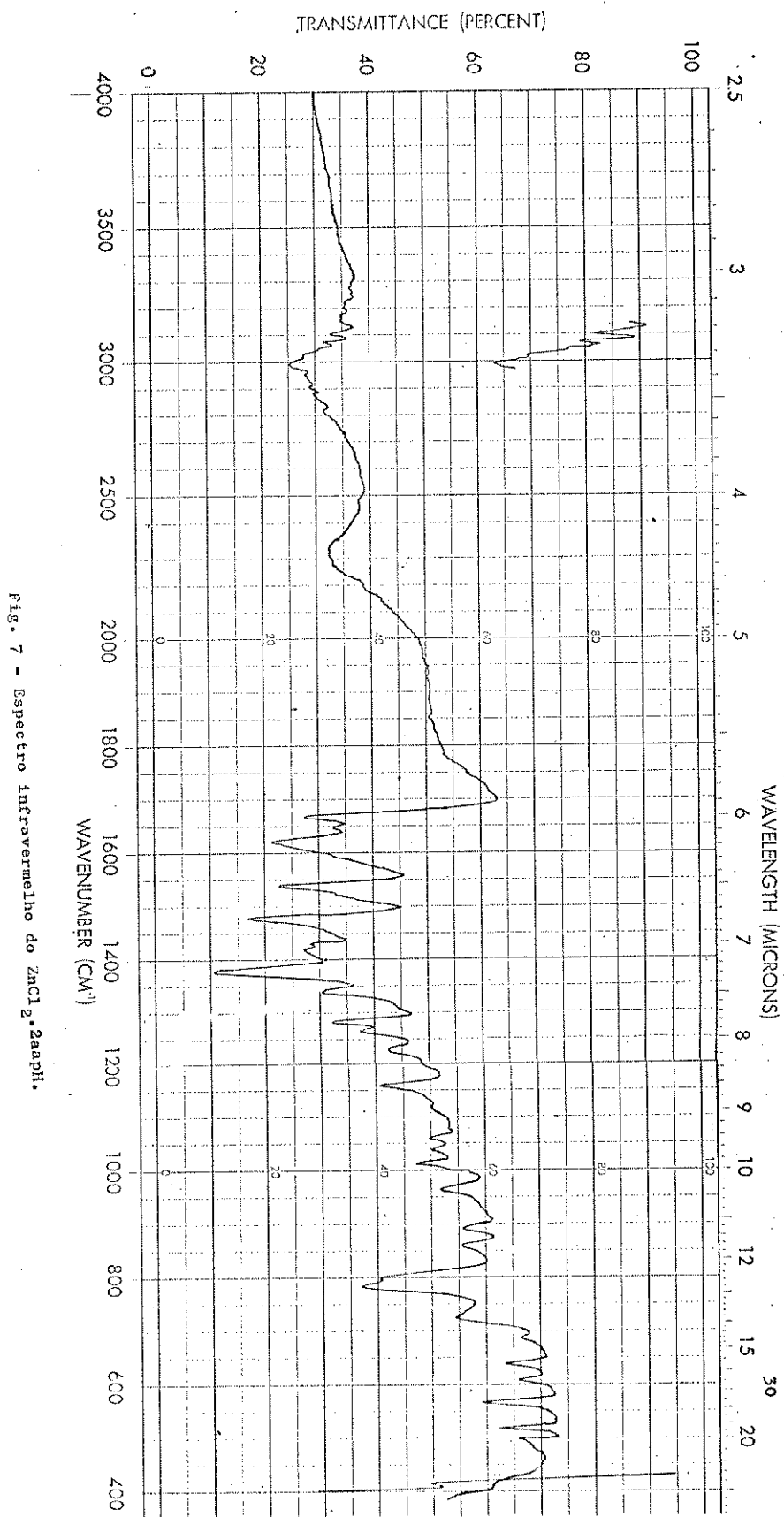


Fig. 6 - Espectro infravermelho da N-(2-piridil)acetamida.



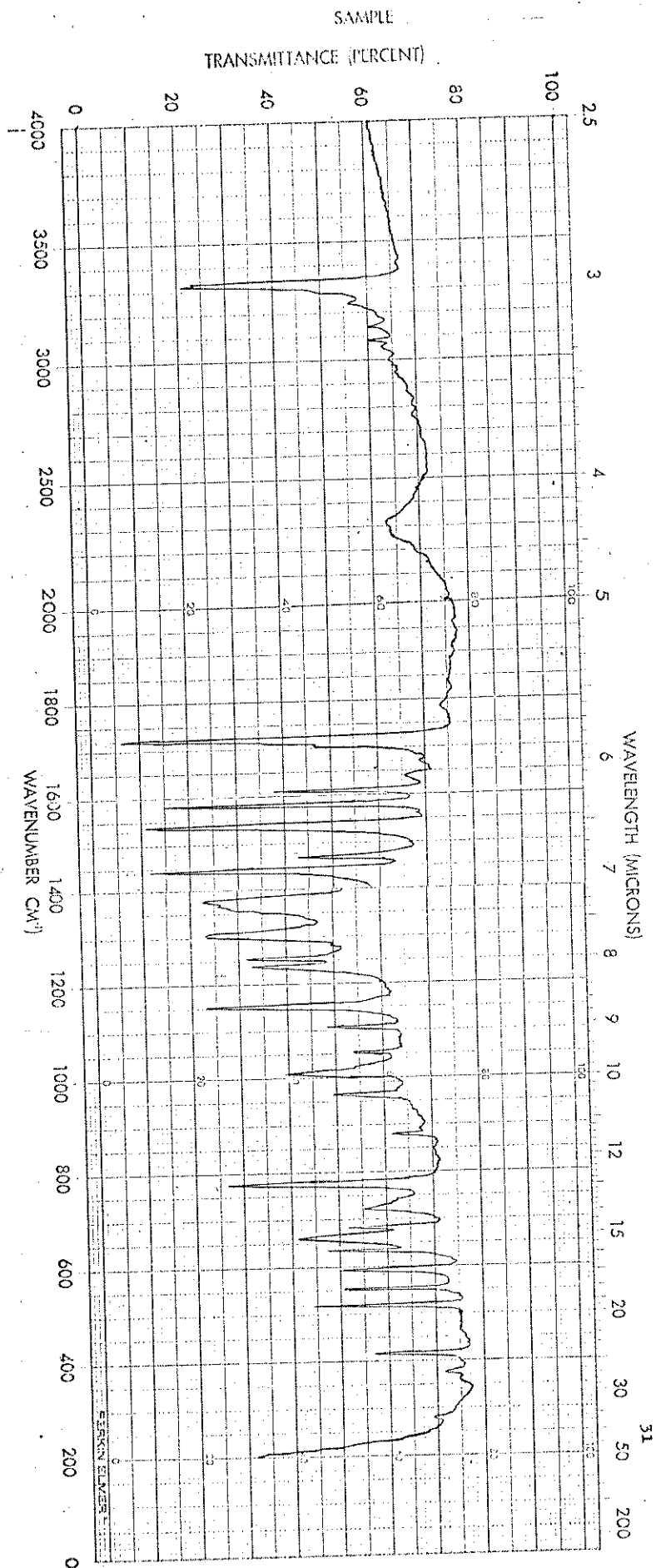


Fig. 8 - Espectro infravermelho do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$.

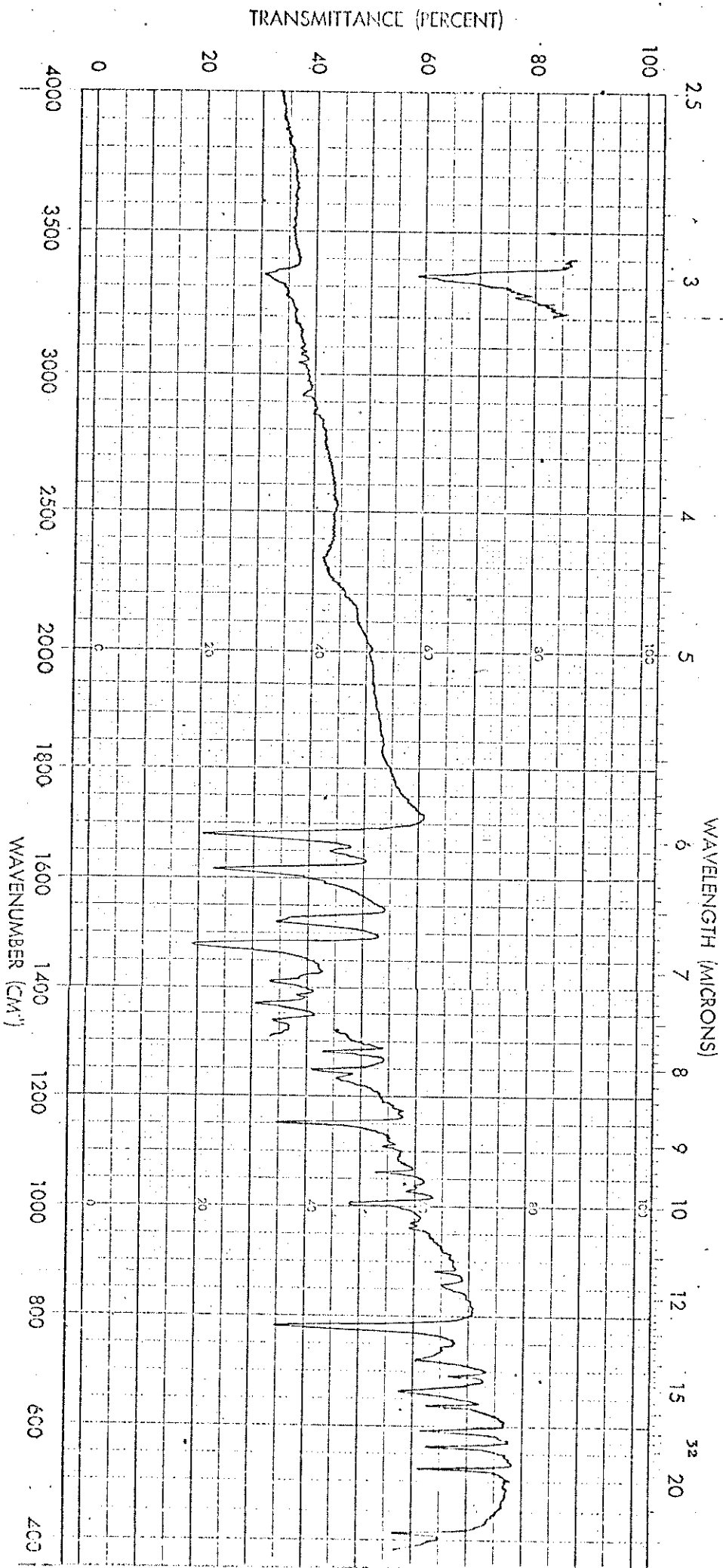


Fig. 9 - Espectro infravermelho do CdHg₂I₈ApH.

TABELA 4 - BANDAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO DO aapi E DOS COMPOSTOS DE CONDENAÇÃO

COMPOSTO	NH (cm ⁻¹)	BANDAS DA PIRIDINA (cm ⁻¹)										BANDAS DAS ATIVAS (cm ⁻¹)					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	I	II	III	IV	VI	
aapi	3180 (fr) 3130 (fr)	1000 (m)	1500 (f)	1464 (m)	1136 (f)	1074 (fr)	1000 (f)	775 (fr)	741 (f)	625 (f)	412 (m)	1690 (f)	1532 (f)	1241 (m)	678 (f)	557 (f)	
ZnCl ₂ .2aapi	-	1620 (f)	1600 (o)	1478 (f)	1160 (f)	1060 (m)	1012 (m)	785 (f)	720 (fr)	641 (m)	423 (m)	1666 (f)	1539 (f)	1268 (m)	690 (fr)	569 (f)	
ZnBr ₂ .2aapi	-	1618 (f)	1595 (o)	1475 (f)	1157 (m)	1065 (m)	1018 (m)	771 (f)	722 (fr)	642 (fr)	421 (fr)	1665 (f)	1571 (f)	1270 (m)	608(fr)	575 (f)	
ZnI ₂ .2aapi	-	1615 (f)	1600 (o)	1472 (f)	1156 (m)	1062 (m)	1013 (m)	775 (f)	720 (mfr)	642 (f)	423 (f)	1650 (f)	1530 (m)	1268 (fr)	608(mfr)	572 (f)	
Zn(NO ₃) ₂ .2aapi	3532 (fr) 3392 (m)	1620 (f)	1612 (fr)	-	1163 (f)	1067 (f)	1012 (m)	280 (f)	742 (fr)	642 (f)	420 (m)	1679 (f)	1547 (f)	-	695(mfr)	578 (f)	
Zn(ClO ₄) ₂ .3aapi	3340 (f) 3450 (f)	1625 (f)	1600(mfr)	1482 (f)	-	-	1013 (fr)	780 (f)	720 (m)	645 (m)	422 (m)	1675 (f)	1538 (f)	1270 (m)	685(mfr)	576 (m)	
CdCl ₂ .2aapi	3320 (f) 3320 (m)	1610 (m)	1582 (fr)	1470 (m)	1151 (f)	1053 (fr)	1010 (m)	775 (f)	721 (m)	635 (m)	416 (m)	1719 (f)	1538 (f)	1238 (m)	682 (fr)	552 (f)	
CdCl ₂ .1aapi	3320 (m)	1616 (f)	1579(mfr)	1478 (f)	1152 (f)	1061 (fr)	1008 (m)	782 (f)	742 (fr)	636 (f)	412 (m)	1680 (f)	1528 (f)	-	682 (fr) 693(mfr)	562 (m)	
CdBr ₂ .2aapi	3255 (m) 3200 (fr)	1610 (f)	-	1476 (f)	1162 (f)	1060 (m)	1007 (f)	778 (f)	742 (fr)	635 (f)	412 (fr)	1681 (f)	1528 (f)	1233 (f)	606(mfr)	560 (f)	
CdI ₂ .1aapi	3320 (fr)	1616 (f)	1590 (o)	1478 (f)	1152 (f)	1061 (fr)	1006 (m)	781 (f)	-	637 (fr)	412 (f)	1680 (f)	1520 (f)	1248 (m)	692 (fr)	562 (f)	
CdI ₂ .2aapi	3255 (m)	1610 (f)	1590 (o)	1478 (f)	1160 (m)	1060 (m)	1008 (m)	778 (f)	742 (m)	646 (f)	413 (f)	1678 (f)	1522 (f)	1280 (m)	693 (f)	560 (f)	
Cd(NO ₃) ₂ .2aapi	3590 (m) 3535 (m) 3300 (fr)	1613 (f)	1595 (o)	1482 (f)	1164 (m)	1063 (fr)	1010 (m)	779 (f)	743 (mfr)	640 (fr)	412(mfr)	1668 (f)	1538 (f)	-	-	563 (m)	
HgCl ₂ .2aapi	3310 (f) 3330 (f)	1607 (f)	1580 (f)	1467 (f)	1150 (f)	1052 (fr)	1008 (f)	775 (f)	740 (mfr)	632 (f)	411 (f)	1718 (f)	1530 (f)	1235 (f)	1235 (f)	552 (f)	
HgBr ₂ .1aapi	3230 (fr)	1600 (m)	1571 (f)	1471 (m)	1158 (fr)	1053 (fr)	1005 (m)	772 (f)	742 (m)	631 (m)	411 (f)	1563 (f)	1515 (f)	1269 (m)	677 (m)	550 (f)	

OBSERVAÇÃO: Nesta tabela, como na tabela 6 (e também no texto), os símbolos entre parênteses referem-se as intensidades das bandas com os seguintes significados: f = forte , fr = fraca , m = média , mfr = muito fraca , o = ombro.

A amida II, que aparece em 1532 cm^{-1} no ligante livre, é atribuída à vibração de deformação N-H fora do plano acoplado ao estiramento C-N. Neste caso houve uma pequena mudança da posição da banda nos compostos, tanto para frequências mais baixas ou mais altas.

A amida III é uma vibração mais complexa, envolvendo estiramento C-C, estiramento C-N assimétrico e deformação N-H fora do plano. Em relação ao ligante livre, que aparece em 1241 cm^{-1} , houve um aumento de frequência variando de 7 a 47 cm^{-1} , para a maioria dos compostos de coordenação. Já para o caso dos compostos $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ (M= Cd e Hg), esta vibração permaneceu praticamente inalterada.

As amidas IV e VI, que correspondem a deformação do grupo NCO e CO fora do plano, aparecem em 678 e 557 cm^{-1} respectivamente, no ligante livre. O deslocamento destas bandas de 17 a 21 cm^{-1} , para frequências mais altas, é uma boa indicação de que a carbonila encontra-se coordenada (21,25).

Pela análise da tabela 4, verifica-se que todos os compostos coordenam-se pela carbonila com excessão de $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ (M= Cd e Hg), para os quais nota-se que houve aumento de cerca de 30 cm^{-1} na amida I, enquanto que nas amidas IV e VI não houve mudanças. No composto $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$ não ocorre aumento das frequências das bandas amidas IV e VI, mas grande abaixamento da frequência da banda amida I ($\Delta\nu = 37\text{ cm}^{-1}$), o que é uma indicação da coordenação pelo grupo carbonila (24).

Deixou-se de atribuir a banda de estiramento N-H em alguns casos, devido ao fato de que na região entre 3000 e 3400 cm^{-1} haver um abaixamento acentuado da linha de base do espectro, sem no entanto individualizar alguma banda.

O fato do estiramento N-H do ligante livre cair na região de 3180 cm^{-1} e 3130 cm^{-1} é um indício de forte interação por pontes de hidrogênio (16,26).

Em alguns compostos de coordenação a banda de estiramento N-H caiu em frequências mais altas que no ligante livre, o que deverá indicar uma menor interação por pontes de hidrogênio (27). Como pode ser observado nos compostos com o ânion nitrato, o deslocamento foi maior, chegando a atingir uma diferença de 412 cm^{-1} . A razão para esse grande aumento não é claro. Pode significar que as pontes de hidrogênio entre o ânion e o grupo NH não sejam tão efetivas quando o íon nitrato está coordena-

do, a exemplo do que ocorre em complexos de etilenodiamina com nitratos de lantanídeos (29).

Outra observação que pode ser feita com relação as bandas de estiramento N-H, é que estas aumentaram de intensidade após a coordenação. Isso pode ser explicado, segundo Svatos e colaboradores (28), pelo aumento da polaridade da ligação N-H, resultando numa demanda de eletrons do átomo de nitrogênio, por efeito indutivo, para a carbonila e/ou para o anel piridínico, por onde está passando-se a "doação" de elétrons para o metal.

b) Bandas dos Ânions

1) Compostos Com o Íon Nitrato - Das quatro bandas fundamentais do íon nitrato livre, de simetria D_{3h} , são ativas no infravermelho a ν_2 (deformação NO fora do plano), ν_3 (estiramento NO) e ν_4 (deformação do grupo NO) (8,30,31). São ativas no Raman ν_1 , ν_3 e ν_4 . Segundo Gatehouse e colaboradores (32), as regiões onde aparecem essas bandas são: ν_1 , a 1050 cm^{-1} ; ν_2 , a $830\text{-}815\text{ cm}^{-1}$; ν_3 , a $1390\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ e ν_4 , a 720 cm^{-1} .

Quando o íon nitrato encontra-se coordenado ocorre um abaixamento de sua simetria para C_{2v} ou C_s , sendo que nessas duas simetrias seis bandas são ativas tanto no Raman como no infravermelho (31). Nesse caso essas bandas caem na seguinte região do espectro de infravermelho, segundo Gatehouse e colaboradores (32): ν_1 (estiramento antissimétrico NO_2) a $1290\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$; ν_2 (estiramento NO) a $1034\text{-}970\text{ cm}^{-1}$; ν_3 (deformação angular simétrica) a $739\text{-}713\text{ cm}^{-1}$; ν_4 (estiramento simétrico NO_2) a $1531\text{-}1481\text{ cm}^{-1}$; ν_5 (deformação angular antissimétrica) a $725\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ e ν_6 ("rocking" fora do plano) a $820\text{-}780\text{ cm}^{-1}$. O aparecimento de mais duas bandas em relação ao íon livre, provém do desdobramento das vibrações ν_3 e ν_4 , duplamente degeneradas na simetria D_{3h} ; ν_3 desdobra-se em ν_1 e ν_4 , ν_4 em ν_3 e ν_5 quando a simetria muda para C_{2v} ou C_s (30,32).

Com base no que foi dito acima algumas conclusões podem ser tiradas com o intuito de se tentar identificar um grupo nitrato coordenado, com base no espectro de infravermelho (34):

- 1º - Ausência de banda na região de $1390\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$.
- 2º - Aparecimento de três bandas, uma na região de $1531\text{-}1481\text{ cm}^{-1}$, outra na região de $1290\text{-}1253\text{ cm}^{-1}$, seguida da banda entre $1034\text{-}970\text{ cm}^{-1}$.
- 3º - Existência de uma banda em $820\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, menos energética

que a correspondente ao nitrato iônico.

42 - Ocorrência de duas bandas na região $739-713\text{ cm}^{-1}$ (35).

Esse foi então o critério utilizado na tentativa de atribuições das bandas do grupo nitrato nos compostos obtidos.

No entanto, observa-se que as bandas de absorção do ligante livre coincidem com ν_4 e ν_1 do grupo nitrato coordenado, o que dificulta estas atribuições. Mesmo assim conseguiu-se fazer atribuições a ν_1 .

As bandas atribuídas $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$ foram a 710 cm^{-1} (fr), 726 cm^{-1} (m), 820 cm^{-1} (m), 1033 cm^{-1} (f) e 1287 cm^{-1} (m). Já para o $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$ conseguiu-se atribuir as seguintes bandas: 722 cm^{-1} (fr), 821 cm^{-1} (fr), 1034 cm^{-1} (f) e 1282 cm^{-1} (fr).

O fato de em ambos os casos não se observar banda intensa na região de $1350-1390\text{ cm}^{-1}$, sugere que nos dois compostos o íon nitrato encontra-se coordenado ao íon metálico (29).

Para o composto de Cádmio, uma evidência indireta desse fato foi obtida pelas medidas de condutância. Com relação ao composto de Zinco, essas medidas indicaram que um dos íons nitrato era iônico em solução de álcool etílico, o que não implica que o mesmo ocorra na fase sólida.

Quanto à determinação do modo de coordenação do íon nitrato (mono ou bidentado), isso praticamente não pode ser feito apenas com a análise do espectro de infravermelho, pelo fato de que em ambos os casos a simetria ser a mesma, aparecendo o mesmo número de bandas (29-31).

2) Composto com o Ion Perclorato - O íon perclorato livre, no estado gasoso, apresenta uma simetria T_d . Dos quatro modos normais de vibrações esperados, só ν_3 (estiramento ClO) e ν_4 (deformação OClO), são ativos no infravermelho, cujas bandas aparecem a 1100 cm^{-1} e 620 cm^{-1} respectivamente (8,30,31,36).

A banda ν_1 corresponde ao estiramento simétrico do íon ClO_4 ; embora proibida na região infravermelha geralmente ocorre no sólido como uma banda muito fraca, aproximadamente a 930 cm^{-1} . Isso devido ao abaixamento da simetria do íon quando distorcido no campo do cristal (34,36).

Se o íon perclorato muda de iônico para coordenado, sua simetria é abaixada para C_{3v} (monodentado), ocorrendo desdobramento de ν_3 e ν_4 em quatro bandas, e ν_2 passa a ser ativa no infravermelho, aparecendo assim seis bandas (30). Os valores numéricos das frequências dessas bandas são difíceis de serem predi

tos com exatidão, mas tomando-se como referência os valores para o HClO_4 e o ClO_3F , ambos com simetria C_{3v} , as regiões aproximadas onde elas aparecem são: 1032 cm^{-1} , 739 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} , 585 cm^{-1} e 426 cm^{-1} (37).

Os critérios acima foram empregados para decidir sobre a coordenação do íon perclorato, com base na análise do espectro infravermelho do composto $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$. Nesse espectro três bandas podem ser atribuídas ao perclorato, caindo a $622\text{ cm}^{-1}(\text{f})$, $952\text{ cm}^{-1}(\text{fr})$ e $1080\text{ cm}^{-1}(\text{fr})$. Essa última, uma banda larga, coincide com bandas do ligante, porém modifica completamente o espectro naquela região, o que foi o fator predominante para a sua atribuição. Além dessa banda é bastante evidente a banda a 622 cm^{-1} (ν_4), aparecendo ainda a banda fraca a 632 cm^{-1} (μ_1), teoricamente proibida no infravermelho.

Essas atribuições permitem concluir que o íon perclorato não encontra-se coordenado ao íon metálico, o que está de acordo com os resultados obtidos das medidas de condutância.

c) Espectro Vibracional a Baixas Frequências

Abaixo de 400 cm^{-1} diversas novas bandas dos compostos podem aparecer. Entre elas bandas de estiramento metal-haleto e estiramento metal-nitrogênio.

Segundo Ferraro (30), a frequência de estiramento metal-haleto pode ser determinada precisamente notando-se seu deslocamento para frequências mais baixas com o aumento da massa do haleto no composto. Esse método é usado apenas quando não há variação estrutural na série; nesse caso os problemas que aparecem neutralizam o efeito de massa (30,38).

Para compostos contendo haletos em ponte as atribuições tornam-se difíceis, aparecendo a vibração de estiramento M-X em frequências mais baixas em relação ao haleto terminal (30).

A banda de estiramento metal-nitrogênio, localiza-se na região de $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, para os compostos de Zinco, Cádmio e Mercúrio. Existe alguma dificuldade em atribuição dessa banda, devido ao fato de que a mesma pode encontrar-se misturada com outras vibrações e também ser de pequena intensidade (30).

As atribuições realizadas para as bandas acima no presente trabalho, basearam-se em comparações dos espectros Raman do ligante e dos compostos de coordenação. Foram também realizadas comparações com compostos do tipo $\text{MX}_2 \cdot n\text{L}$, onde $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg , $\text{S} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I e $\text{L} =$ ligante neutro piridínico ou similar(8,

30, 39, 40). Da mesma maneira que anteriormente, os espectros infravermelhos caracterizaram-se pela coindidência das bandas do ligante com as dos compostos de coordenação, e pelas pequenas intensidades das mesmas.

Tentou-se atribuir as frequências de estiramento metahaleto para que se pudesse tirar conclusões a respeito da coordenação do metal. Os resultados, juntamente com as frequências de estiramento metal-nitrogênio, encontram-se na tabela 5, notando-se que as atribuições estão incompletas.

No entanto, com base nos dados obtidos, pôde-se atribuir a frequência de estiramento metal-nitrogênio para a maioria dos compostos estudados. Esta atribuição baseou-se no fato de as bandas apresentarem as características de intensidades médias ou fracas e deslocarem-se pouco com a mudança do ânion (30,41).

TABELA 5 - ALGUMAS BANDAS DE ESTIRAMENTO A BAIXAS FREQUÊNCIAS DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO OBTIDOS.

COMPOSTO	$\nu_{M-N} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{M-X} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	230 (m)	200 (fr)
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	230 (m)	160 (f)
$\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$	225 (m)	135 (f)
$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$	225 (m)	-
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	205 (fr)	-
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	200 (fr)	-
$\text{CdBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$	215 (fr)	-
$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH}$	197 (fr)	125 (m)
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	-	205 (f)
$\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$	-	125 (m)

d) Discussão

Os dados espectrais para os compostos $\text{MCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ (onde $\text{M} = \text{Ni}$ e Co), sugerem um número de coordenação seis com geometria trans-octaédrica (18). Em extensão, para o composto com cloreto de zinco, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, já foi atribuída a mesma geometria (2). Como já descrito no decurso deste trabalho, foi obtido o composto de cloreto de zinco em completo acordo com Bould e Brisdon(2), o que o deve levar a ter estrutura trans-octaédrica, uma vez que os dados obtidos mostram a coordenação do ligante pelo nitrogênio piridínico e pelo oxigênio.

Com base nestes dados, e nos idênticos dados espectrais e de condutância obtidos para os compostos de Zinco contendo os ânions brometo, iodeto e nitrato, conclui-se que provavelmente esses também possuam geometria trans-octaédrica. Pela mesma razão esta geometria poderá ser estendida aos compostos de fórmula geral $\text{CdX}_2 \cdot 2\text{aapH}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I} \text{ e } \text{NO}_3$).

No caso do composto com o íon perclorato, não estando esse grupo coordenado e havendo três ligantes na esfera de coordenação, a molécula deve ser de simetria D_3 .

Os compostos de Cádmio provavelmente tem diferentes estruturas. O fato do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ coordenar apenas pelo nitrogênio piridínico, e de ter os cloretos na esfera de coordenação, pode sugerir uma forma tetraédrica a exemplo do que ocorre com compostos de etiluréia (42,43) e outros ligantes análogos ao do presente trabalho (44). No entanto isso não elimina a possibilidade de se ter uma estrutura octaédrica com pontes de haletos, o que é comum em compostos de cádmio (39,40). O mesmo pode-se dizer com relação ao composto $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$.

Por outro lado, os outros dois compostos de Cádmio e o de Mercúrio contendo apenas um ligante, provavelmente possuem estruturas tetraédricas monoméricas. Essa afirmação baseia-se em que nesses três casos a coordenação passa-se por dois átomos do ligante, além dos dois haletos, sendo que a mesma já foi proposta por Kashyap e colaboradores (44), para os compostos do tipo $\text{CdCl}_2 \cdot \text{L}$, onde $\text{L} = \text{N-aril}, \text{N}'\text{-}2(5\text{-halopiridil})\text{tiuréia}$.

Como pode ser averiguado pelo que foi discutido acima, apenas a certeza dos pontos de coordenação com a aapH não é suficiente para determinar-se a estrutura de cada composto obtido, havendo mais de uma possibilidade. Maior certeza teria sido dada, se todas as frequências de estiramento M-X tivessem sido atribuídas.

Para se ter certeza absoluta das estruturas cristalinas, o uso da espectroscopia de raios-x seria de grande valia.

Referências Bibliográficas

1. W.J. Geary, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).
2. J. Bould e B.J. Brisdon, Inorg. Chim. Acta 19, 159 (1976).
3. K.B. Tomer e D. Djerassi, J. Org. Chem. 38, 4152 (1973).
4. H. Budzikiewicz, C. Djerassi e D.H. Williams, "Interpretati-

- on of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day Inc., Segunda edição (1965), pag. 80.
5. J.L. Cotter, J. Chem. Soc. 5477 (1964).
 6. W.Wn. Wendlant, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons (1974), cap. 2.
 7. C. Duval, "Inorganic Ghermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Co., Segunda edição (1963), pag. 408.
 8. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley Interscience Publ., Segunda edição (1970).
 9. J.R. Dyer, "Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos", Editora Edgard Blucher Ltda (1969).
 10. M. Avram, "Infrared Spectroscopy, Application in Organic Chemistry", Wiley Interscience (1972).
 11. N.B. Colthrup, L.H. Daly e S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press (1964), cap. 4.
 12. J.H.S. Green, W. Kynatson e H.M. Paisley, Spectrochim. Acta 19, 549 (1963).
 13. A.R. Katritzky, Quart. Rev. 13, 353 (1959).
 14. G.L. Cook e F.M. Church, J. Phys. Chem. 61, 458 (1957).
 15. D.K. Rastogi e K.C. Sharma, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2219, (1974).
 16. A.R. Katritzky e R.A. Jones, J. Chem. Soc. 2067 (1959).
 17. A.R. Katritzky e A.R. Hands, J. Chem. Soc. 2202 (1958).
 18. M. Monoyama, S. Tomita e K. Yamazaki, Inorg. Chim. Acta 12, 33 (1975).
 19. T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizushima, J. Chem. Phys. 29, 611 (1958).
 20. M. Sekizaki e K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta 4, 296 (1970).
 21. M. Monoyama, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1897 (1975).
 22. P.E. Figgins e D.H. Busch, J. Phys. Chem. 65, 2236 (1961).
 23. N.S. Gill, R.H. Nutall, D.E. Scaife e D.W.A. Sharp, J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 77 (1961).
 24. C. Airoidi e Y. Gushikem, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3921 (1972).
 25. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana e C.C. Patel, Spectrochim. Acta 28A, 2311 (1972).
 26. I.V. Pagotto, "Efeito dos Haletos Lantanídicos Sobre o Espectro Vibracional da Diacetamida", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1975).

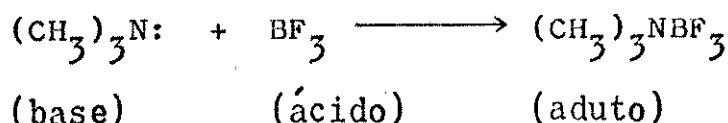
27. L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules" , Methuen & Co. Ltd., Segunda edição (1958), pag. 203-233.
28. G.F. Svatos, C. Curran e I.V. Quagliano, J. Ame. Chem. Soc. 77, 6159 (1955).
29. J.H. Forsberg, "Observations on the Rare Earths: Studies of Ethylenediamine Complexes of the Lanthanide Ions", Tese de Doutorado, University of Illinois, USA (1968).
30. J.R. Ferraro, "Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press (1971), cap. 5.
31. M.W.G. Bolster, "The Coordination Chemistry of Aminophosphine Oxides and Related Compounds", Tese de Doutorado, Holanda (1972).
32. B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone e R.S. Nyhohn, J. Chem. Soc. 4222 (1957).
33. C.C. Addison, N. Logan, S.C. Wallword e C.D. Garner, Quart. Chem. Rev. 25, 289 (1971).
34. W. Oliveira, "Compostos de Adição entre Alguns Lantanídeos (III) e a 2,6 Lutidina-N-Óxido", Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (1976).
35. B.O. Field e C.J. Hardy, Quart. Rev. 18, 361 (1964).
36. S.D. Ross, Spectrochim. Acta 18, 225 (1962).
37. B.J. Hathaway e A.E. Underhill, J. Chem. Soc. 3091 (1961).
38. R.J.H. Clarck, Spectrochim. Acta 21, 955 (1965).
39. G.E. Coates e D. Ridley, J. Chem. Soc. 166 (1964).
40. R.J.H. Clarck e C.S. Williams, Inorg. Chim. 4, 350 (1965).
41. J.E. Ruede e D.A. Thornton, J. Mol. Struct. 34, 75 (1976).
42. G. Marcotrigiano, G. Peyronel e R. Battistuzzi, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1675 (1975).
43. G. Marcotrigiano, Z. Anorg. Allg. Chem. 422, 80 (1976).
44. B.C. Kashyap, A.D. Taneja e S.K. Banerji, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1544 (1975).

PARTE TERMOQUÍMICA

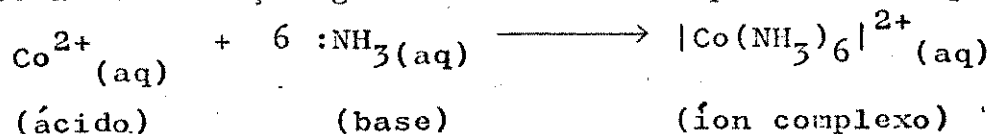
CAPÍTULO IV - INTRODUÇÃO

Pela teoria de ácidos e bases de Lewis, um composto de coordenação é formado quando uma substância contendo um par de elétrons livres (base), interage com outra deficiente de elétrons (ácido).

Quando o composto de coordenação formado é não ionizável, denomina-se aduto, ou composto de adição (1). Como exemplo deste tipo de reação tem-se a formação do $(\text{CH}_3)_3\text{NBF}_3$:



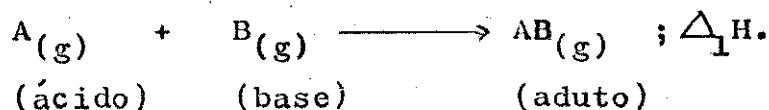
Por outro lado, o composto de coordenação iônico formado, recebe a denominação genérica de íon complexo. Exemplo:



As medidas de grandezas termodinâmicas, principalmente variações de entalpia e energia livre de reações, são usadas na química dos compostos de coordenação, com a finalidade de se avaliar a força da ligação doador-receptor(2).

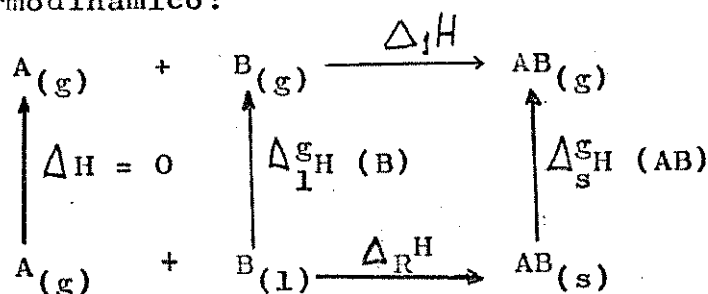
Para as reações de uma série de ácidos de Lewis com uma base específica, os valores de ΔH das reações podem ser tomados como sendo diretamente proporcionais à força da "capacidade receptora", ou força de ligação, segundo Drago e Matwiyoff (3). A reação ácido-base para reagentes e produtos deve ser tomada, nesse caso, na fase gasosa, à baixa pressão e a uma dada temperatura. Nessas condições as espécies participantes da reação podem ser tomadas como gases ideais (3).

De uma maneira geral, para a formação de um aduto pode-se escrever:



Tem-se grande dificuldade em medir-se diretamente entalpia do processo acima ($\Delta_1 H$), o que é feito indiretamente através de ciclos termodinâmicos. A maneira como o ciclo é esquematizado vai depender do estado físico dos componentes da reação nas

condições de referência, geralmente à pressão de 101,325 kPa e temperatura de 298,15 K. Por exemplo, nas condições citadas, sendo A, B e AB, gás, líquido e sólido respectivamente, um conhecimento da entalpia de vaporização de B e da entalpia de sublimação de AB naquela temperatura e pressão, são requeridas para o cálculo de $\Delta_1 H$, que pode então ser obtido através do seguinte ciclo termodinâmico:



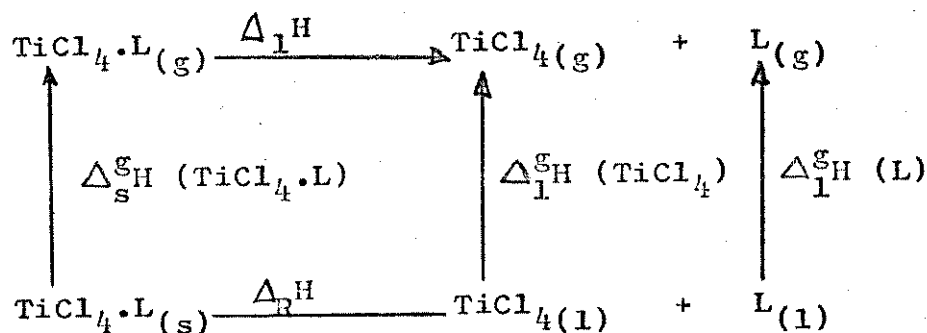
Donde se tira :

$$\Delta_1 H = \Delta_s^g H(AB) + \Delta_R H - \Delta_1^g H(B) \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo: $\Delta_1^g H(B)$, a entalpia de vaporização de B; $\Delta_s^g H(AB)$, a entalpia de sublimação de AB e $\Delta_R H$ a medida da entalpia de reação entre A e B, todos esses processos referindo-se a 298,15 K e 101,325 kPa.

Generalizando, tendo-se um componente sólido ou líquido na reação, tem-se que ter conhecimento das entalpias de sublimação e de vaporização, além da entalpia de reação.

Como exemplo de um ciclo termodinâmico específico, pode-se citar o cálculo de $\Delta_1 H$ feito por Hassat e Perkins (4), para o processo de formação de adutos entre tetracloreto de titânio e ligantes orgânicos:



Onde L = tetrahydrofurano, acetonitrila, tetrahidropirano, acetofenona, benzofenona e nitrobenzeno.

Do ciclo termodinâmico tira-se:

$$\Delta_1 H = \Delta_s^g H(TiCl_4 \cdot L) + \Delta_R H - \Delta_1^g H(TiCl_4) - \Delta_1^g H(L)$$

Onde: $\Delta_s^g H(TiCl_4 \cdot L)$ = entalpia de sublimação do aduto formado entre o tetracloreto de titânio e o ligante; $\Delta_R H$ = entalpia de reação

ção entre o tetracloreto de titânio e o ligante; $\Delta_1^g H (TiCl_4) =$ entalpia de vaporização do tetracloreto de titânio; $\Delta_1^g (L) =$ entalpia de vaporização do ligante. Todas essas grandezas foram medidas a 298 K e a 101,325 kPa.

As medidas de entalpia de sublimação são feitas geralmente, através de medidas de pressão de vapor do sólido a diversas temperaturas, e calculadas graficamente usando-se a equação de Clayperon (4,5).

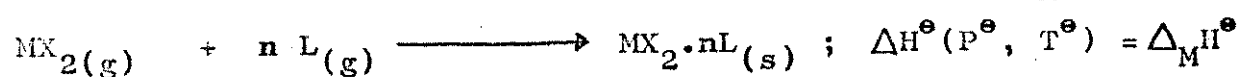
Em muitos casos no entanto a entalpia de sublimação dos adutos é difícil de ser obtida através do método acima, seja pela instabilidade térmica do composto, seja pelo desconhecimento da composição do vapor. Quando ocorre alguma dessas impossibilidades ou de outra ordem, usam-se outras maneiras para estimar a força de ligação metal-ligante. Assim, o parâmetro termodinâmico que possibilita uma estimativa da energia de retículo cristalino (U) (6). Esta pode ser calculada teoricamente através de equações como a de Kapustinski (7), que usam um modelo iônico, e consideram os íons no cristal como esferas rígidas. Experimentalmente U é obtido usando-se o ciclo de Harber Born, e no caso de substâncias essencialmente iônicas como o CsF, o resultado chega a diferir em apenas 1 % do valor calculado teoricamente (6).

No entanto, quando se tem substâncias que possuem algum caráter covalente, a diferença entre os valores teóricos e experimentais chegam a diferir completamente.

Alguns autores derivaram equações levando em conta a contribuição covalente (6,7,8), porém os termos são de difícil estimativa, além do que não fazem referência a compostos de coordenação.

Os haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio não se enquadram no modelo iônico; em suas estruturas cristalinas ocorrem interações de van der Waals (9), ocasionando um alto grau de covalência (10). Em extensão os adutos sólidos contendo esses haletos podem ser considerados sob dois pontos de vista: de um lado o modelo do cristal iônico, do outro o modelo do cristal molecular, ou de van der Waals. Como uma tentativa de medir-se essas duas contribuições definir-se-á então duas "entalpias reticulares", cada uma correspondendo a um modelo:

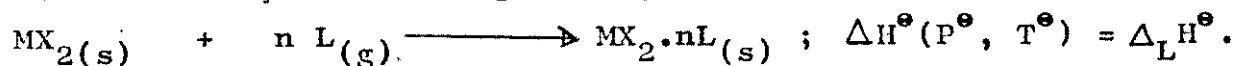
a) "Entalpia Reticular de van der Waals" (Δ_M^H),



b) "Entalpia Reticular Iônica" ($\Delta_I H^\circ$),

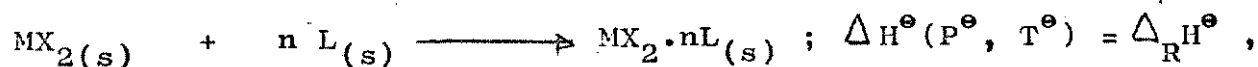


Pode-se também definir a "Entalpia de Ligação" ($\Delta_L H^\circ$), como a variação de entalpia do processo:



Esta última grandeza tem sido usada no estudo de adutos formados entre sais e ligantes neutros (11), bem como foi proposta como uma medida da força de ligação e de efeitos de campo cristalino em adutos (12).

Um outro parâmetro termodinâmico que pode ser calculado para os adutos é a entalpia padrão de formação ($\Delta_f H^\circ$). Esses valores são de interesse por permitirem observações de um parâmetro termodinâmico fundamental, dentro de uma série de compostos (13,14), e pelo fato de serem raríssimos os dados termodinâmicos sobre compostos de coordenação dos tipos aqui estudados. $\Delta_f H^\circ$ de adutos pode ser calculada a partir de medidas experimentais de entalpias de reações. Para esse cálculo pode-se avaliar a variação de entalpia do processo:



donde pela primeira lei da termodinâmica vem:

$$\Delta_f H^\circ(MX_2 \cdot nL, s) = \Delta_f H^\circ(MX_2, s) + n \Delta_f H^\circ(L, s) + \Delta_R H^\circ$$

Os valores de $\Delta_R H^\circ$ por outro lado, podem ser determinados fazendo-se medidas calorimétricas em solução. Resta conhecer a entalpia padrão de formação do ligante, a qual poderá ser determinada fazendo-se medidas de entalpia de combustão.

No decorrer do trabalho, as definições e convenções usadas baseiam-se nas tabelas do "National Bureau of Standards" (15), revistas e criticadas recentemente por Mc Glasham (16). A notação empregada baseia-se naquela recomendada pela IUPAC (17). Assim Δ simboliza função termodinâmica padrão, sendo aqui tomada $T^\circ = 298 \text{ K}$ e $p^\circ = 101,325 \text{ kPa}$.

Referências Bibliográficas:

1. R.S. Drago e N.A. Matwiyoff, "Acids and Bases", D.C. Heath & Co. (1968), pag. 1.
2. S.F. Ashcroft e C. T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complex", Academic Press (1970), pag. 8
3. Ref. 2, pag. 26.

4. B. Hasset e P.G. Perkins, J. Chem. Soc. (A) 3229 (1970).
5. S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc. (A), 1020 (1970).
6. W.E. Dasent, "Inorganic Energetics", Penguin Books (1970) ,
Cap. 3.
7. T.C. Waddington, "Adv. Inorg. Chem. Radiochem.", Academic
Press (1959), vol 1.
8. R.P.J. Willians, Struct. Bonding 1, 249 (1966).
9. B.E. Douglas e D.D. McDaniel, "Concepts and Models of Inorga
nic Chemistry", Blaisdell Publ. Co. (1965), pag. 120.
10. A.B. Gringberg, "An Introduction to the Chemistry of Complex
Compounds", Editado por D.H. Bush e R.F. Trinble Jr., Perga-
mon Press (1962), pag. 212.
11. J.C. Barnes e C.S. Duncan, J. Chem. Soc. Dalton 1732 (1972).
12. Ref. 2, pag. 11
13. K.B. Harvey e G.B. Porter, "Introduction to Physical Inorga-
nic Chemistry", Addison-Wesley Pubish. Co. (1963), pag. 99.
14. J.W. Wilson, J. Chem. Soc. Dalton 890 (1976).
15. "Selected Values of Thermodynamic Properties", Technical No
te 270-3, Editado por D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker ,
I. Halow, S.M. Bailey e R.H. Schum, National Bureau of Stan-
dards, Washington DC (1968).
16. M.L. McGlasham, "Specialist Periodical Report - Chemical
Thermodynamics", Editado por M.L. McGlashan - The Chemical
Society, London (1973), cap. 1.
17. M.L. McGlashan, "Physicochemical Quantities and Units", The
Royal Institute of Chemistry, London , 2ª Edição (1971).

CAPÍTULO V - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas as preparações e purificações das substâncias usadas nesta parte do trabalho, bem como uma descrição resumida da aparelhagem usada.

V - 1. PREPARAÇÕES E PURIFICAÇÕES

Devido a necessidade de se obter os sais metálicos com um alto grau de pureza e anidros, os métodos de obtenção diferiram dos da primeira parte do trabalho. Foram então sintetizados no laboratório, ou desidratados os produtos comerciais. Do mesmo modo que na primeira parte do trabalho, após a obtenção de cada sal realizou-se análise complexiométrica do metal, segundo métodos já citados anteriormente.

A seguir serão descritas as preparações dos haletos metálicos, bem como das outras substâncias.

a) 1,2 Dicloroetano Anidro - Foi purificado tratando-se o produto comercial PA (Carlo Erba) com hidróxido de potássio, cloreto de cálcio e pentóxido de fósforo separadamente. Finalmente foi destilado em coluna de cinco pratos teóricos.

b) Alcool Etílico - Foi usado o produto absoluto PA (Merck), sem purificação.

c) Cloreto de Zinco - Foi preparado o produto anidro de acordo com o método de Butler e Hamilton (1), fazendo-se reagir ácido clorídrico gasoso com zinco metálico em excesso, tendo-se como solvente éter etílico seco. O excesso de zinco foi eliminado por filtração em atmosfera de nitrogênio. O solvente foi então evaporado em bomba de vácuo, sendo o sólido aquecido até 120 °C em banho de óleo.

d) Brometo de Zinco - Preparado pela reação de zinco metálico com bromo líquido em éter etílico anidro, em banho de gelo, como descrito por Uhlíř e Svěrc (2)

e) Iodeto de Zinco - O produto comercial anidro PA (Merck), foi seco a vácuo durante cerca de duas horas à temperatura ambiente.

f) Cloreto de Cádmio - O produto comercial hidratado PA (Merck), $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foi desidratado com cloreto de acetila, segundo método descrito por Christov (3).

- g) Brometo de Cádmio - Foi preparado por uma pequena modificação do método original descrito por Pascal (4), aquecendo-se o sal hidratado PA (Merck), $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, durante aproximadamente dez horas a vácuo, à temperatura de 130°C .
- h) Iodeto de Cádmio - Tomou-se o produto comercial PA (Carlo Erba), após mantê-lo cerca de duas horas a vácuo, à temperatura ambiente.
- i) Adutos e Ligante - Obtidos como na primeira parte do trabalho.
- j) Tris(hidroximetil)aminometano - Seco a vácuo por umas seis horas, o produto PA (Carlo Erba).

V - 2. DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS INSTRUMENTAIS

a) Calorímetro de Solução - As medidas do efeito térmico de dissolução foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB-8700, acoplado a uma unidade registradora Goerz Electro. O diagrama esquemático desse sistema está mostrado na figura 1.

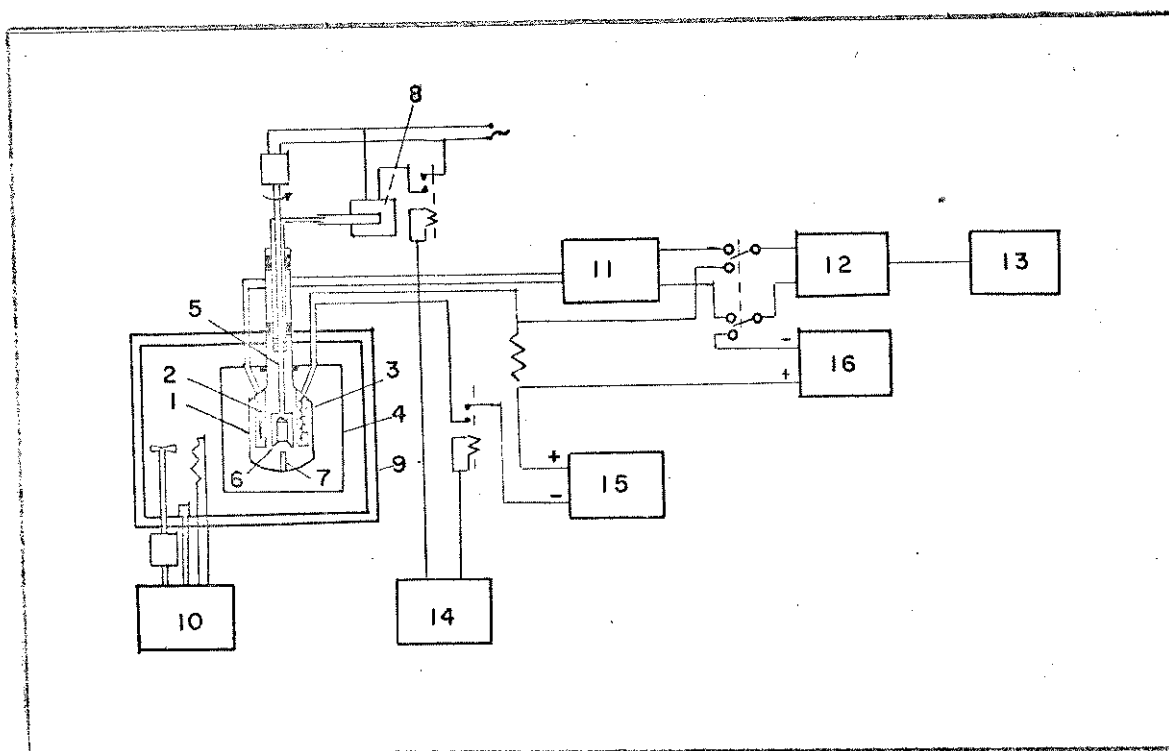


Fig. 1 - Diagrama esquemático do sistema calorimétrico de precisão LKB-8700

O calorímetro propriamente dito consiste de um vaso de vidro "Pyrex" com capacidade total de 100 ml (1), um termistor de 2000 Ohms com coeficiente de temperatura -80 Ohm K^{-1} a 298 K (2), uma resistência de aquecimento de 50 Ohms (3), e um agitador de ouro (5) cujas hélices (6) possibilitam o encaixe de uma

ampola de vidro cilíndrica contendo a substância.

O processo é iniciado pela quebra da ampola contra a extremidade de safira (7) ligada ao fundo do vaso. O vaso calorimétrico é então adaptado a um cilindro de latão cromado (4), sendo envolvido por uma camada de ar, e esse cilindro é mergulhado no termostato contendo água (9).

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

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio da resistência (3), cronômetro eletrônico (14) e uma fonte de corrente (15) cuja potência de saída pode ser regulada entre 20 e 500 mW, e com estabilidade maior que 1 : 50.000.

A medida da resistência de (3) é feita pelo potenciômetro (16) cujo intervalo se situa entre 0,99000 e 1,01199 V com precisão de 1 : 50.000 (5).

Sempre foram colocados 100 ml de solvente no vaso calorimétrico, que foi termostatizado a 298 K com o ajuste do controlador proporcional (10) e usando um outro termostato externo a $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Heto, mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um outro termostato com unidade de refrigeração a $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ marca Braun, modelo Frigomix.

Para medida do efeito térmico produzido pela dissolução de um sólido em um determinado solvente, colocaram-se de 5 a 70 mg do composto desejado na ampola de vidro apropriada, como mostrado na figura 2, o qual foi pesado em uma balança eletrônica Mettler ME-22.

Especial cuidado deve ser tomado na trituração da substância, para que seja facilitada a sua introdução nas ampolas com o auxílio de um pequeno funil, principalmente a do tipo (a), uma vez que a mesma será selada em seguida a fogo na extremidade do cone próximo ao corpo da mesma. Para tal finalidade usa-se um maçarico, sendo a ampola refrigerada através de circulação de água gelada (6).

Para a pesagem de substâncias higroscópicas as ampolas foram preparadas como mostra o tipo (b) da figura 2. O sólido

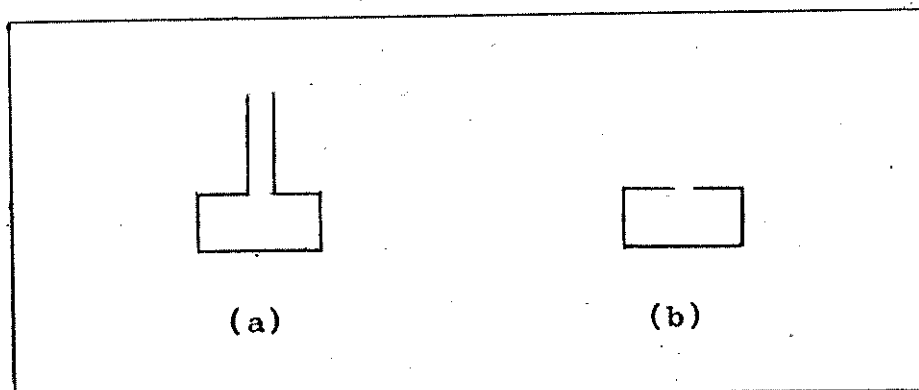


Fig. 2 - Esquemas das ampolas preparadas para receberem o sólido: a) tipo comum; b) tipo para sólidos higroscópicos.

foi colocado em câmara seca e a ampola vedada com uma borracha. Para completa vedação e para prevenir o escape da borracha durante a agitação no calorímetro, a mesma foi coberta com parafina fundida após a pesagem.

A ampola foi quebrada manualmente, usando-se o dispositivo (8), figura 1, para abaixar o agitador. O efeito térmico resultante foi registrado obtendo-se termogramas como exemplificado nas figuras 3 e 4. Após o processo de dissolução do sólido obtem-se nova linha base que sofre novo deslocamento pela passagem de uma corrente elétrica conhecida pela resistência (3) por um determinado tempo, havendo consequentemente dissipação de uma certa quantidade de calor (vide figuras 3 e 4). Sabendo-se que $Q = Ri^2t$ (onde Q é a quantidade de calor liberada pela corrente de calibração i no tempo t ao passar pela resistência R), calcula-se o efeito térmico resultante do processo de aquecimento por comparação dos tamanhos relativos dos dois deslocamentos, podendo-se então determinar o efeito térmico da dissolução.

Repetiu-se o processo acima cinco a seis vezes usando-se massas diferentes do sólido.

O efeito térmico total (Q_{OBS}) está relacionado com o número de moles do soluto pela equação abaixo (7),

$$Q_{OBS} = n\Delta H$$

Essa expressão é uma equação de uma reta se ΔH for constante (o que ocorrerá em uma faixa de massas nas quais a quantidade do soluto for insuficiente para saturar a solução). Colocando-se então em um gráfico o efeito térmico observado contra o número de

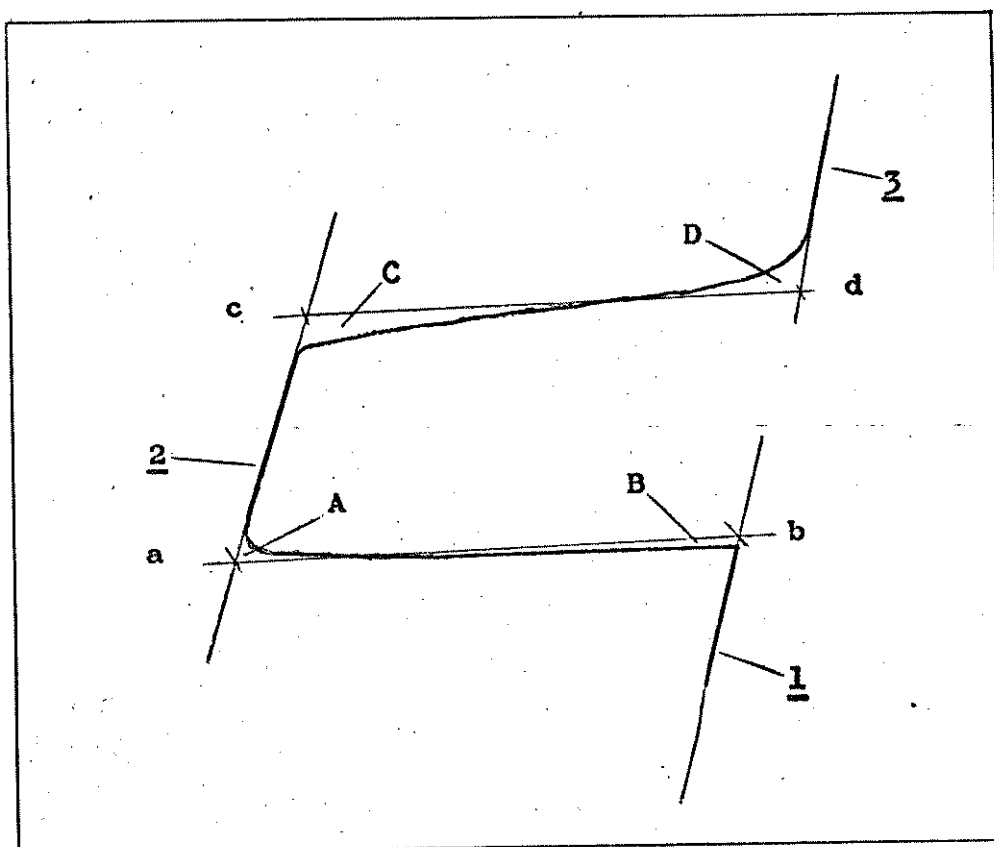


Fig. 3 - Termograma obtido da dissolução endotérmica de um sólido em um determinado solvente, sendo: 1 - linha base antes da dissolução; 2 - linha base após a dissolução; 3 - linha base após o aquecimento; ab - deslocamento da linha base devido a dissolução; cd - deslocamento da linha base devido ao aquecimento; A, B, C, D - áreas, sendo $A = B$ e $C = D$.

moles da substância dissolvida, obtém-se uma reta cujo coeficiente angular é o da entalpia do processo (figura 5).

O coeficiente angular das retas obtidas, sempre foram calculados usando-se um programa de mínimos quadrados usando -se uma calculadora programável Hewlett Packard mod. 9820 A. Esse programa de mínimos quadrados foi construído com base em equações constantes do livro de Squires (8).

A exatidão e a reprodutibilidade da calibração elétrica do sistema calorimétrico usado, foi testada dissolvendo-se o Tris(hidroximetil)aminometano (THAM), $C_4H_{11}O_3N$, em uma solução 0,1 M de HCl. Essa dissolução é recomendada pela IUPAC para esse tipo de calibração (9), recomendando também o valor $-29,736 \text{ KJ mol}^{-1}$, obtido por Gun (10), para a entalpia dessa dissolução. Na tabela 1 estão mostrados os resultados obtidos da entalpia de dissolução do THAM (de pureza 99,96 % molar, como indicado por

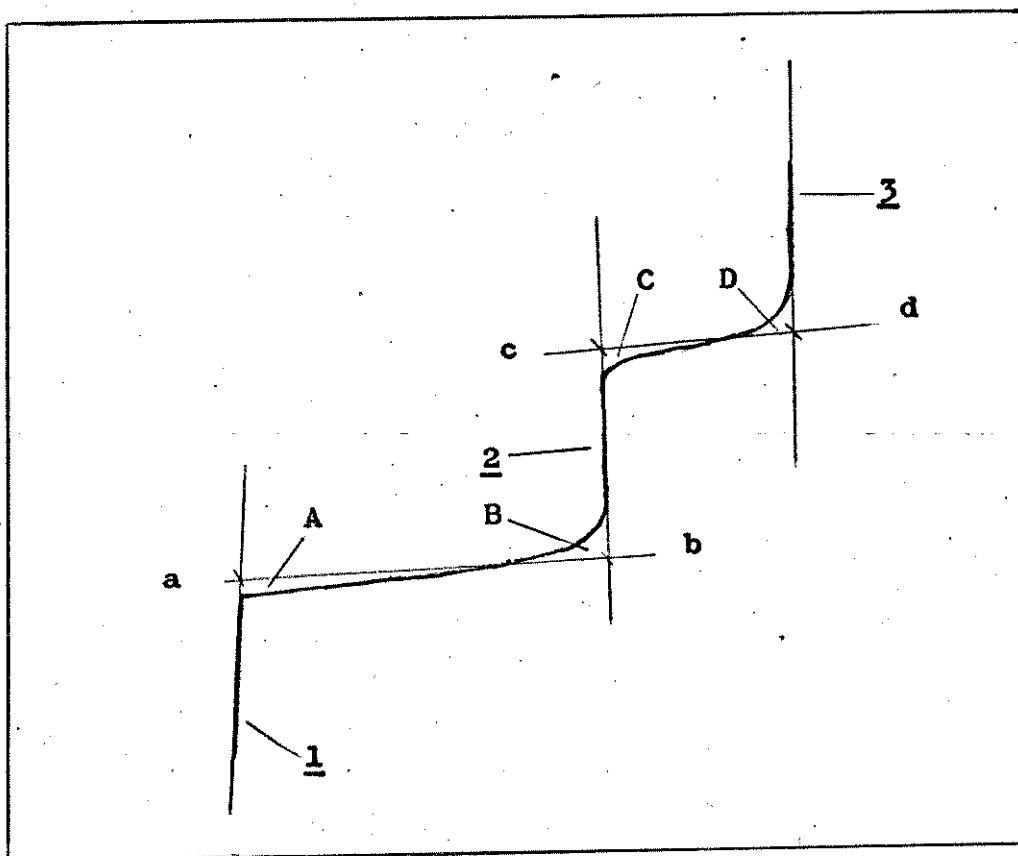


Fig. 4 - Termograma obtido da dissolução exotérmica de um sólido em um determinado solvente. Os símbolos correspondem aos da fig. 3.

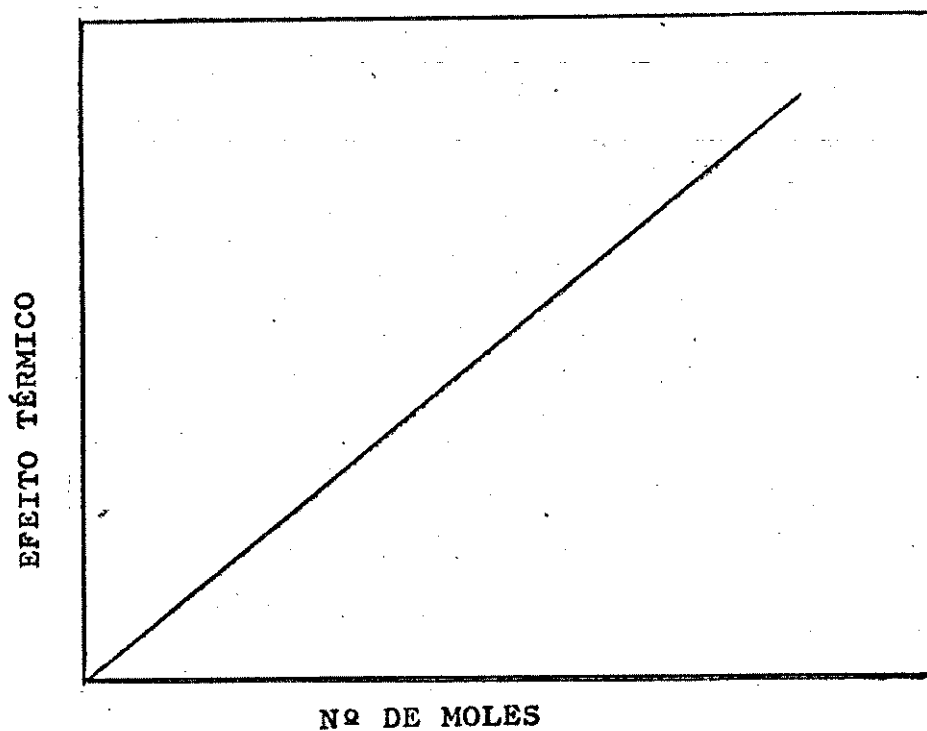


FIG. 5 - Modelo de curva obtida da relação entre o número de moles de uma substância dissolvidos em um determinado solvente e o efeito térmico correspondente.

titulação potenciométrica), considerando que as impurezas (0,14% molar), fossem calorimetricamente inertes (por exemplo água ocluída (11)).

Tabela 1 - Resultados experimentais para a entalpia de soluções do THAM em 100 ml de HCl 0,0998 M a 298 K.

massa de THAM (mg)	Q_{OBS} (J)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
39,54	9,7	- 29,80
31,42	7,743	- 29,93
30,03	7,281	- 29,45
28,78	6,995	- 29,52
27,47	6,66	- 29,47
		- 29,63 $\pm$ 0,21

Como pode ser notado pela média dos valores de ΔH na tabela acima, houve boa reprodutibilidade, sendo o desvio padrão desses valores menor que 1 %.

b) Calorímetro de Combustão - A medida da entalpia de combustão do ligante foi realizada usando-se um calorímetro equipado com bomba de combustão estática.

O aparelho marca Veb Apparatebau Babelsberg, tipo Berthelot-Thomsen é composto de um recipiente termostático de parede dupla com capacidade de cinco litros, um agitador de hélice acoplado a um motor de velocidade variável, um termômetro Beckman diferencial com divisões de 0,01 °C, e de uma bomba de combustão estática em aço de capacidade interna 250 ml, contendo na parte superior duas válvulas, sendo uma delas para a admissão de gases.

Para efetuar-se as combustões, pesaram-se massas da aapH na faixa de 0,5 a 0,7 g. Cada amostra foi prensada juntamente com um fio de ferro puro de aproximadamente 25 cm, enrolado em forma de hélice na parte em contato com a pastilha. Como substância auxiliar da combustão, foi usado óxido de cobre (II) PA (Merck), após calcinação a cerca de 1000 °C. Essa substância foi misturada às amostras em forma de pó antes da prensagem, na proporção de cerca de 5 %.

As extremidades do fio foram colocadas em contato com os eletrodos internos da bomba de combustão. Ajustou-se então a pastilha sobre um cadinho de quartzo, que tem a finalidade de

recolher os produtos incombustos.

Em todas as combustões colocou-se um ml de água destilada no fundo da bomba fechando-a em seguida. Oxigênio marca Oxigênio do Brasil foi admitido então no interior da bomba com a válvula de escape aberta durante uns três minutos; decorrido esse tempo, essa válvula foi fechada, fazendo-se com que a pressão do gás aumentasse até atingir 30 atm. A seguir a bomba já carregada foi colocada no termostato contendo em todas as determinações 2170 ml de água a uma temperatura cerca de $2,5^{\circ}\text{C}$ abaixo da ambiente, água esta suficiente apenas para cobrir a bomba, sem no entanto tocar a extremidade externa do eletrodo. Esse eletrodo foi conectado com a unidade de queima e deixou-se agitar cinco minutos (até que o banho de água entrasse em equilíbrio térmico com o corpo da bomba).

Nesse ponto foi dado início às leituras da temperatura, as quais foram feitas em três etapas e em diferentes intervalos de tempo. Assim, iniciou-se essas leituras em intervalos de dois minutos durante dez minutos, a seguir minuto a minuto durante cinco minutos e finalmente mais cinco minutos com intervalos de trinta segundos. Nesse momento provocou-se o curto para a queima da substância e imediatamente as leituras passaram a serem realizadas em intervalos de quinze segundos, durante cerca de dez minutos. Após esse tempo passaram a ser feitas de trinta em trinta segundos durante cinco minutos, e finalmente no intervalo de um minuto durante os últimos dez minutos.

A fim de verificar a extensão da combustão, após o processo o dióxido de carbono foi recolhido, em algumas combustões, em uma bateria de três tubos em U, contendo hidróxido de sódio sólido, tendo-se antes passado os gases provenientes da bomba por um secante (sulfato de cálcio). Foi impossível recolher-se os gases após todas as combustões efetuadas, devido a dificuldades encontradas como vazamento no sistema, granulação inadequada do hidróxido de sódio, etc. Com base nas amostras de dióxido de carbono recolhidas, a reação mostrou ser quantitativa (99 %).

Após cada combustão a bomba foi lavada interiormente com água destilada a fim de determinar-se a quantidade de ácido nítrico formada, que foi então titulado volumetricamente com solução 0,1 N de hidróxido de sódio, usando-se verde de bromocresol como indicador (12).

O efeito térmico de cada combustão foi calculado usando

-se o método de Dickinson (13) para determinação da variação de temperatura ocorrida (ΔT). Esse método de cálculo baseia-se no fato de ser exponencial o efeito térmico durante uma reação.

Um exemplo típico de gráfico obtido em uma dada combustão está mostrado na figura abaixo.

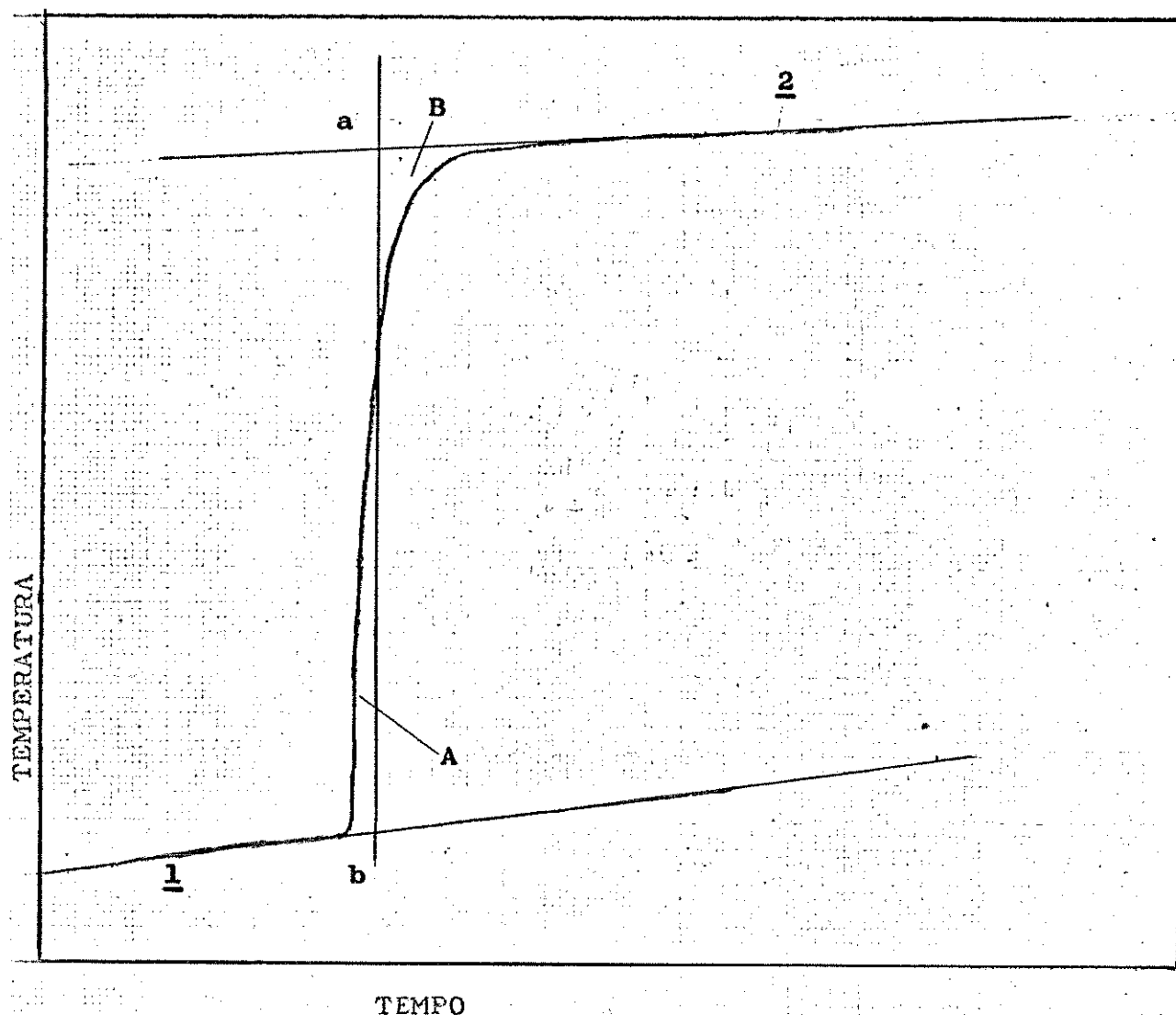


Fig. 6 - Forma das curvas obtidas nas reações de combustão.

Assim, extrapolando-se as partes lineares 1 e 2 da curva e tomando-se um tempo t, tal que as áreas A e B sob a curva tornem-se iguais, a variação de temperatura, já corrigido o efeito da agitação, será o comprimento ab.

Os efeitos térmicos para as combustões da aaph foram obtidos pelas medidas dos intervalos de temperatura ab, fig. 6, após a calibração com ácido benzóico PA(Merck), sublimado.

c) Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) - As medidas das entalpias de fusão e de vaporização do aaph foram obtidas em um

calorímetro exploratório diferencial Perkin Elmer, modelo DSC-2, cujo princípio de funcionamento está mostrado esquematicamente no diagrama da figura 7, abaixo.

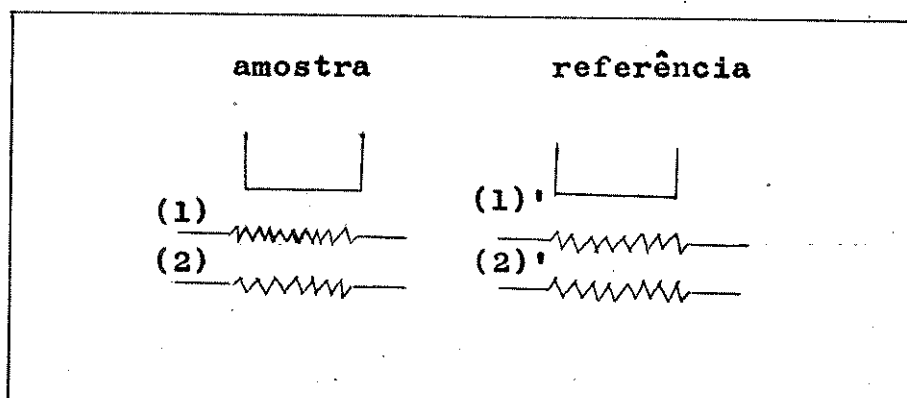


Fig. 7 - Diagrama esquemático mostrando o princípio de funcionamento do calorímetro exploratório diferencial.

A amostra e a referência são colocadas em recipientes diferentes, nos quais passa um fluxo de nitrogênio, e são igualmente aquecidas linearmente pelas resistências 2 e 2', de acordo com uma programação previamente feita no aparelho. Qualquer efeito que produza na amostra que envolva absorção ou liberação de energia, implica numa diferença de temperatura entre essa e a referência, temperatura essa que é detectada pelas resistências sensoras 1 e 1'. Essa diferença é então compensada com uma maior potência elétrica fornecida à resistência de aquecimento, dissipando uma maior potência térmica, tal que a diferença de temperatura seja novamente nula. Essa variação de potência elétrica fornecida é então registrada pelo aparelho graficamente.

Para o cálculo da entalpia de fusão e vaporização de uma substância, usa-se uma substância padrão como referência. No presente caso foi usado Índio metálico, cuja entalpia de fusão é conhecida (14).

As entalpias são diretamente proporcionais à área sob o pico de transição, como mostrado na figura 8, sendo que a forma do pico indica o processo que está se passando com a amostra. (11). A entalpia do processo é dada então pela expressão:

$$\Delta H_{am} = \Delta H_{ind} \times \frac{m_{ind}}{m_{am}} \times \frac{A_{am}}{A_{ind}} \times \frac{F_{am}}{F_{ind}} \times \frac{V_{ind}}{V_{am}} \quad (\text{eq. 1}).$$

onde: ΔH_{ind} = entalpia de transição do Índio;

ΔH_{am} = entalpia de transição da amostra;

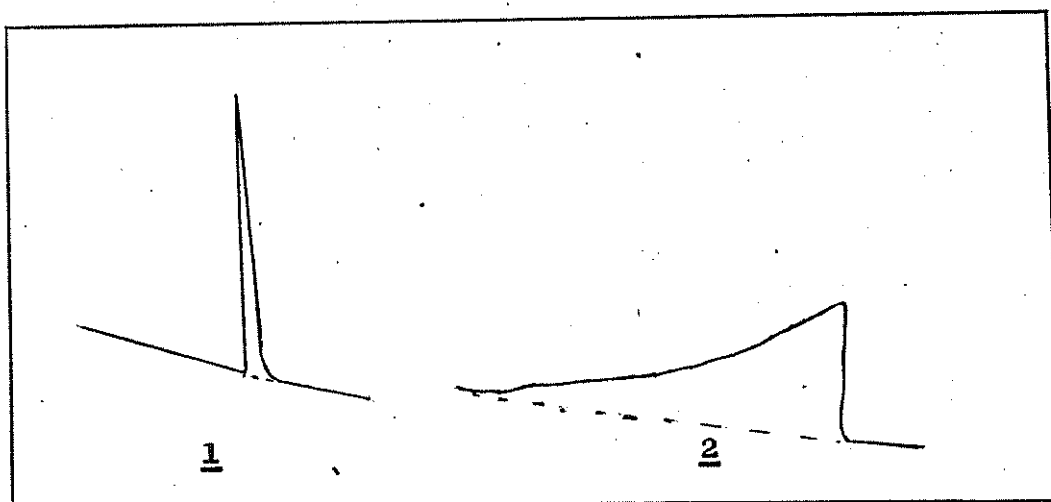


Fig. 8 - Formas das curvas características para os processos de fusão (1) e vaporização (2).

m_{ind} = massa do Índio;

m_{am} = massa da amostra;

A_{ind} = área sob o pico de transição (fusão) do Índio;

A_{am} = área sob o pico de transição da amostra;

F_{ind} = faixa de sensibilidade do aparelho, quando do traçado da curva para a transição do Índio;

F_{am} = faixa de sensibilidade do aparelho, quando do traçado da curva para a transição da amostra;

V_{ind} = velocidade do papel quando do traçado da curva de transição do Índio;

V_{am} = velocidade do papel quando do traçado da curva de transição da amostra.

Geralmente ao fazer-se uma determinação F e V são mantidos constantes tanto para a amostra como para o Índio, de modo que a equação 1 reduz-se a

$$\Delta H_{am} = \Delta H_{ind} \times \frac{m_{ind}}{m_{am}} \times \frac{A_{am}}{A_{ind}} \quad (\text{eq. 2}).$$

Ao invés de se medir as áreas sob os picos de transição, pode-se tomar as massas correspondentes a essas áreas, recortando-as e pesando-as, sendo que o papel, nesse caso, tem que ter peso uniforme. Desse modo transforma-se a relação de áreas em relação de massas, tendo-se para a equação 1:

$$\Delta H_{am} = \Delta H_{ind} \times \frac{m_{ind}}{m_{am}} \times \frac{m_{Aam}}{m_{Aind}} \times \frac{F_{am}}{F_{ind}} \times \frac{V_{ind}}{V_{am}} \quad (\text{eq. 3})$$

E para a equação 2:

$$\Delta H_{am} = \Delta H_{ind} \times \frac{m_{ind}}{m_{am}} \times \frac{m_{Aam}}{m_{Aind}} \quad (\text{eq. 4})$$

onde: m_{Am} = massa da área sob o pico de transição da amostra;
 m_{ind} = massa da área sob o pico de transição da amostra.

Referências Bibliográficas

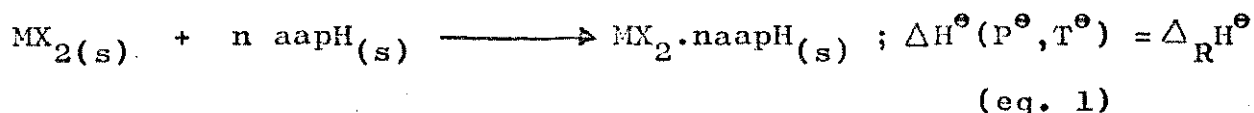
1. J.A.V. Butler e R.T. Hamilton, J. Chem. Soc. 2283 (1932).
2. Z. Uhlíř e J. Švarc, Chem. Abstr. 55, 17334^h (1961).
3. D. Christov, Chem. Abstr. 60, 1310⁶ (1964).
4. P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minerale", Masson et Cie, (1962), volume 5, pag. 353.
5. Catálogo de Apresentação do Sistema Calorimétrico LKB-8700 LKB Produkter, Bromma, Suécia.
6. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter AB Bromma, Suécia.
7. I. Wadsö, Science Tools, 13, 33 (1966).
8. G.L. Squires, "Practical Physics", Mc Graw Hill (1968).
9. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Physicochemical Measurements and Standards, Sub-commission on Calibration and Test Materials; E.F.G. Henrington, ed., Pure and Appl. Chem. 40, 392 (1974).
10. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
11. W.F. Koch, D.L. Biggs e H. Diehl, Talanta 22, 637 (1975).
12. W.D. Good e R.T. Moore, J. Chem. Thermodynamics 701 (1971).
13. H.C. Dickinson, Bull. Natl. Bur. Standards 11, 189 (1914); ref. 7.
14. Manual "Differential Scanning Calorimeter", Perkin Elmer Corporations, Norwalk, Conn., USA.

CAPÍTULO VI - RESULTADOS, CÁLCULOS E DISCUSSÕES.

Nesta parte do trabalho serão apresentados os métodos de cálculos empregados na determinação das diversas grandezas termodinâmicas, os resultados obtidos, bem como discussões sobre esses resultados.

VI I. MEDIDAS DOS PROCESSOS EM SOLUÇÃO

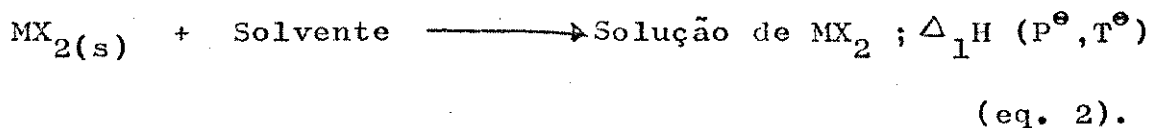
Para a determinação da entalpia padrão de formação, da "entalpia reticular de van der Waals", da "entalpia reticular iônica" e da "entalpia de ligação" dos adutos obtidos com os ânions haleto que se formaram à temperatura ambiente, como ponto de partida foi determinada a entalpia de reação na fase sólida ($\Delta_R H^\circ$), definida pelo processo abaixo:



onde: M = Zn, Cd, Hg ; X = Cl, Br, I e n = 2, exceção feita para o $HgBr_2 \cdot laapH$, sendo que o composto de iodeto de mercúrio não foi estudado.

Para se obter $\Delta_R H^\circ$, foi utilizado o sistema calorimétrico LKB 8700-2, já descrito no capítulo anterior. Tendo em vista as sugestões de Ashcroft (1), fez-se medidas em solução a 298 K dos seguintes processos:

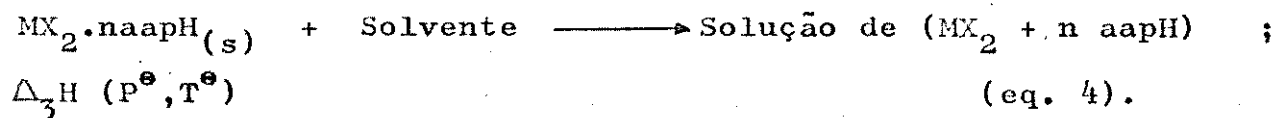
a) Dissolução do haleto metálico em um determinado solvente,



b) Dissolução estequiométrica do ligante na solução contendo o haleto metálico,



c) Dissolução do aduto $MX_2 \cdot n\text{aapH}$ no mesmo solvente,



Assim, pela lei de Hess, a entalpia de reação na fase sólida, é dada por:

$$\Delta_R H = \Delta_1 H + n \Delta_2 H - \Delta_3 H \quad (\text{eq. 5}).$$

A escolha do solvente para as medidas dos processos em solução foi determinada pela sua capacidade de dissolver o haleto metálico, o ligante e o complexo. Em todos os casos foi usado o álcool etílico, exceto para o ciclo do $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, onde o solvente foi o 1,2 dicloroetano. Como no cálculo de $\Delta_R H^\circ$ é eliminada a contribuição do solvente, e sendo a entalpia uma função de estado, é de se esperar que o mesmo não influa no valor de $\Delta_R H^\circ$. Isso foi comprovado em pesquisa realizada anteriormente (2).

Uma restrição que poderia ser feita no processo de cálculo de $\Delta_R H^\circ$ é a de que nas equações 3 e 4 os produtos formados sejam diferentes. No entanto isso envolve uma abordagem cinética, o que não é o objetivo do presente trabalho. Supõe-se assim que nas referidas equações os produtos foram idênticos.

Nas tabelas 1, 2 e 3 abaixo, são mostrados os dados obtidos nas determinações de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ e $\Delta_3 H$ para o ciclo envolvendo cloreto de zinco.

Tabela 1 - Efeito térmico do processo $\text{ZnCl}_{2(s)} + \text{Solvente} \longrightarrow \text{Solução de } \text{ZnCl}_2 \text{ em 100 ml de álcool etílico a 298 K.}$

massa de ZnCl_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
5,977	4,386	-1,672
8,227	6,037	-2,451
10,23	7,507	-2,991
12,79	9,385	-3,781
20,55	15,08	-6,176
27,90	20,47	-8,297

Tabela 2 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}_{(s)} + \text{Solução de } \text{ZnCl}_2 \longrightarrow \text{Solução de } (\text{ZnCl}_2 + 2 \text{ aapH}) \text{ em 100 ml de Solução de álcool etílico a 298 K.}$

m_{ZnCl_2} (mg)	$n_{\text{ZnCl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
5,977	4,386	11,76	8,637	1,858
8,227	6,037	16,41	12,05	2,570
10,23	7,507	20,48	15,04	3,173
12,79	9,385	25,47	18,71	3,786
20,55	15,08	41,10	30,19	6,286
27,90	20,47	55,89	41,05	8,457

Tabela 3 - Efeito térmico do processo $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{aapH} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de $(\text{ZnCl}_2 + 2 \text{ aapH})$ em álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
3,639	0,8906	0,6977
7,337	1,796	1,324
9,762	2,389	1,775
13,20	3,231	2,321
15,00	3,671	2,744
18,25	4,467	3,288

Com os dados das tabelas 1, 2 e 3 construiu-se os gráfi-
cos mostrados nas figuras 1, 2 e 3 respectivamente, onde estão in-
dicados também os valores de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ e $\Delta_3 H$.

Com os valores obtidos de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ e $\Delta_3 H$, e aplicando-se
a equação 5, acha-se para o processo

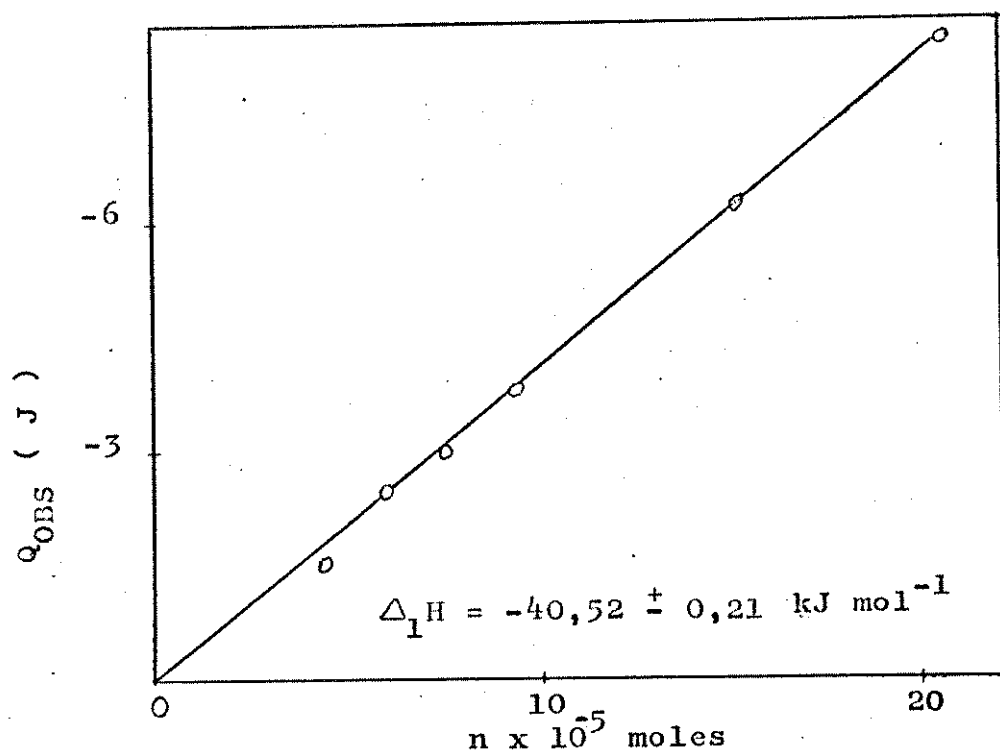
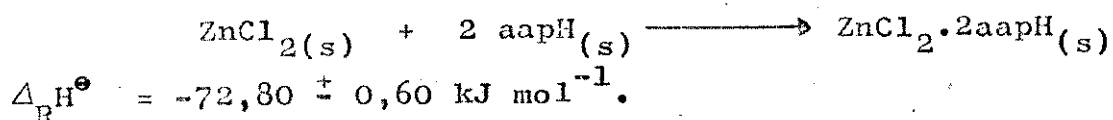


Fig. 1 - Gráfico obtido com os dados
da tabela 1.

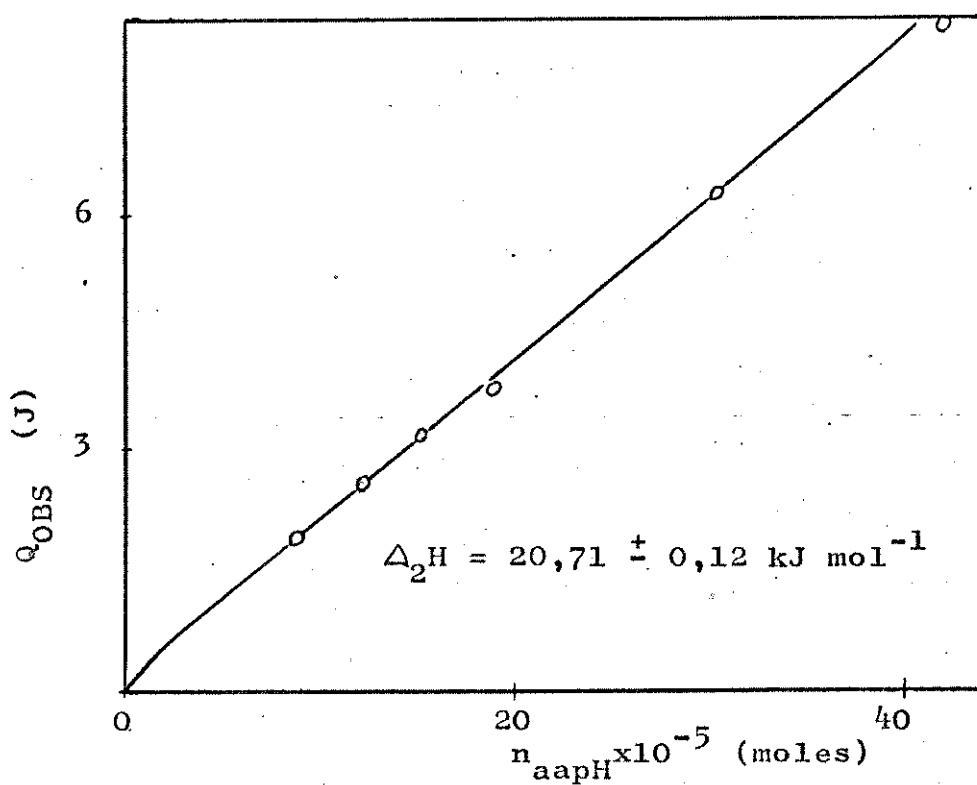


Fig. 2 - Gráfico obtido com os dados da tabela 2.

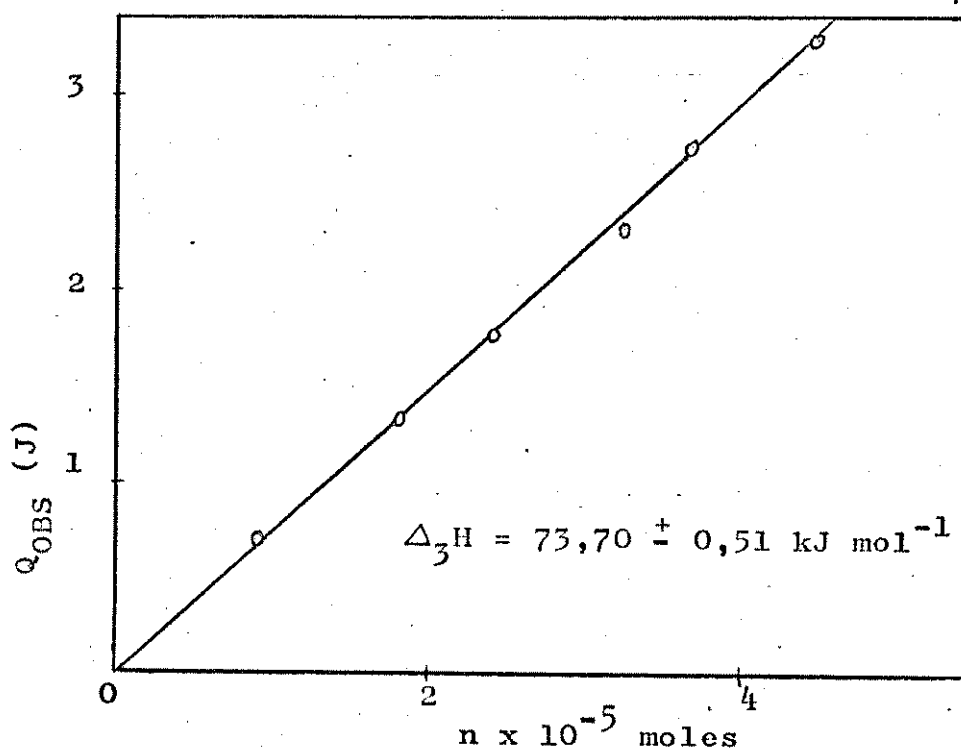


Fig. 3 - Gráfico obtido com os dados da tabela 3.

Esse mesmo procedimento foi efetuado para os outros adutos, o que sempre possibilitou a obtenção de Δ_1H , Δ_2H e Δ_3H , após a representação gráfica do efeito térmico observado em função do número de moles. Dado o grande número de reações, no apêndice encontram-se as demais tabelas, cujos dados podem ser resumidos nas tabelas que se seguem. No apêndice também encontram-se as tabelas referentes a dissolução da aapH em álcool etílico e em 1,2 dicloroetano. Como pode ser observado, o valor de entalpia dessas dissoluções é bem próximo dos valores de Δ_2H .

Tabela 4 - Entalpias dos processos referentes a equação 2.

Composto	Δ_1H (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂	- 40,52 $\pm$ 0,21
CdCl ₂	- 7,20 $\pm$ 0,10
HgCl ₂	13,40 $\pm$ 0,30
ZnBr ₂	- 47,69 $\pm$ 0,37
CdBr ₂	- 5,85 $\pm$ 0,05
HgBr ₂	1,51 $\pm$ 0,10 *
ZnI ₂	- 52,88 $\pm$ 0,35
CdI ₂	- 15,48 $\pm$ 0,19

* Este valor baseou-se em apenas quatro pontos. Ao todo foram realizadas cerca de 18 medidas, no entanto, dado o baixo valor de Δ_1H para a dissolução do HgBr₂ em álcool etílico, houve dificuldades no cálculo dos efeitos térmicos já que os deslocamentos da linha base obtidos na unidade registradora do calorímetro eram muito pequenos. Os quatro pontos tomados para cálculo de Δ_1H foram os que apresentaram maior linearidade. Esse valor foi determinado por Morgan, Carter e Harrison (3) como sendo 0,0 kcal mol⁻¹.

Tabela 5 - Entalpias dos processos referentes à equação 3.

MX_2	$\Delta_1 H$ (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂	20,71 ± 0,12
CdCl ₂	19,86 ± 0,15
HgCl ₂	21,30 ± 0,27
ZnBr ₂	20,97 ± 0,16
CdBr ₂	19,96 ± 0,19
HgBr ₂	21,59 ± 0,19
ZnI ₂	20,59 ± 0,24
CdI ₂	21,21 ± 0,18

Tabela 6 - Entalpias dos processos referentes à equação 4.

Aduto	$\Delta_3 H$ (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂ .2aapH	73,70 ± 0,51
CdCl ₂ .2aapH	67,54 ± 0,87
HgCl ₂ .2aapH	78,90 ± 1,0
ZnBr ₂ .2aapH	70,78 ± 0,68
CdBr ₂ .2aapH	75,85 ± 0,31
HgBr ₂ .1aapH	33,56 ± 0,61
ZnI ₂ .2aapH	62,74 ± 0,46
CdI ₂ .2aapH	67,31 ± 0,43

Com os valores das três últimas tabelas, e usando-se a equação 5, determinou-se os valores de $\Delta_R H^\ominus$ para cada ciclo, os quais estão indicados na tabela 7 abaixo.

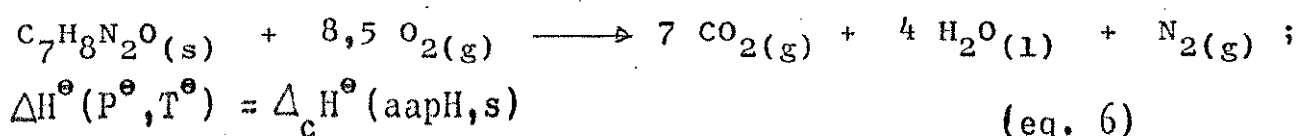
Aduto	$\Delta_R H^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂ .2aapH	- 72,80 ± 0,60
CdCl ₂ .2aapH	- 35,02 ± 0,72
HgCl ₂ .2aapH	- 22,90 ± 1,1
ZnBr ₂ .2aapH	- 76,53 ± 0,83
CdBr ₂ .2aapH	- 36,71 ± 0,78
HgBr ₂ .1aapH	- 10,66 ± 0,65
ZnI ₂ .2aapH	- 74,44 ± 0,75
CdI ₂ .2aapH	- 40,16 ± 0,42

Os desvios encontrados nas tabelas foram estimados conforme relações matemáticas expostas no trabalho de Squires (4).

VI - 2. DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA PADRÃO DE COMBUSTÃO E DA ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO DA N-(2-PIRIDIL)ACETAMIDA.

Com a finalidade de se determinar a entalpia padrão de formação do aapH, $\Delta_f H^\circ(\text{aapH}, s)$, e dos compostos de coordenação obtidos, fêz-se medidas de entalpias de combustão para tal substância na aparelhagem descrita no capítulo V.

A entalpia de combustão do ligante pode ser definida pela variação de entalpia do processo:



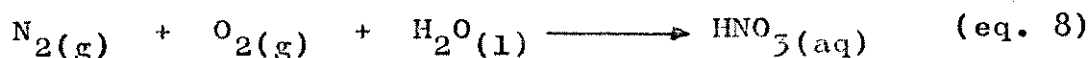
Tendo-se $\Delta_c H^\circ$, os valores de entalpia padrão de formação dos produtos da combustão (dióxido de carbono e água), e aplicando-se a primeira lei da termodinâmica (5), vem:

$$\Delta_f H^\circ(\text{aapH}, s) = \Delta_c H^\circ - 7 \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) - 4 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)$$

(eq. 7)

Para determinar-se a entalpia de combustão de uma substância usa-se uma bomba de combustão. Existem dois tipos de bomba de combustão: estática e rotativa. A escolha de um desses tipos dependerá da composição da amostra a ser "queimada", pois quando se faz qualquer medida termodinâmica é necessário conhecer o estado inicial e o estado final do sistema em termos de diversas variáveis como composição química, massa, etc. Assim, a bomba de combustão do tipo estática é usada para compostos orgânicos mais simples, que contenham os elementos Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Nitrogênio, dos quais se conhece com exatidão os produtos da combustão.

Para os que contem os três primeiros elementos citados, os produtos da combustão são dióxido de carbono e água (6). Se contem Nitrogênio, além dos elementos anteriores, forma-se nitrogênio gasoso ($\text{N}_2(g)$), e ácido nítrico devido a reação do nitrogênio com o oxigênio e a água (7):



Como é colocado água no fundo da bomba, no final do processo tem-se uma solução ácida, que é então titulada como ácido nítrico.

Abaixo, mostra-se o esquema de uma bomba calorimétrica tipo estática, semelhante a que foi usada no presente trabalho. (8)

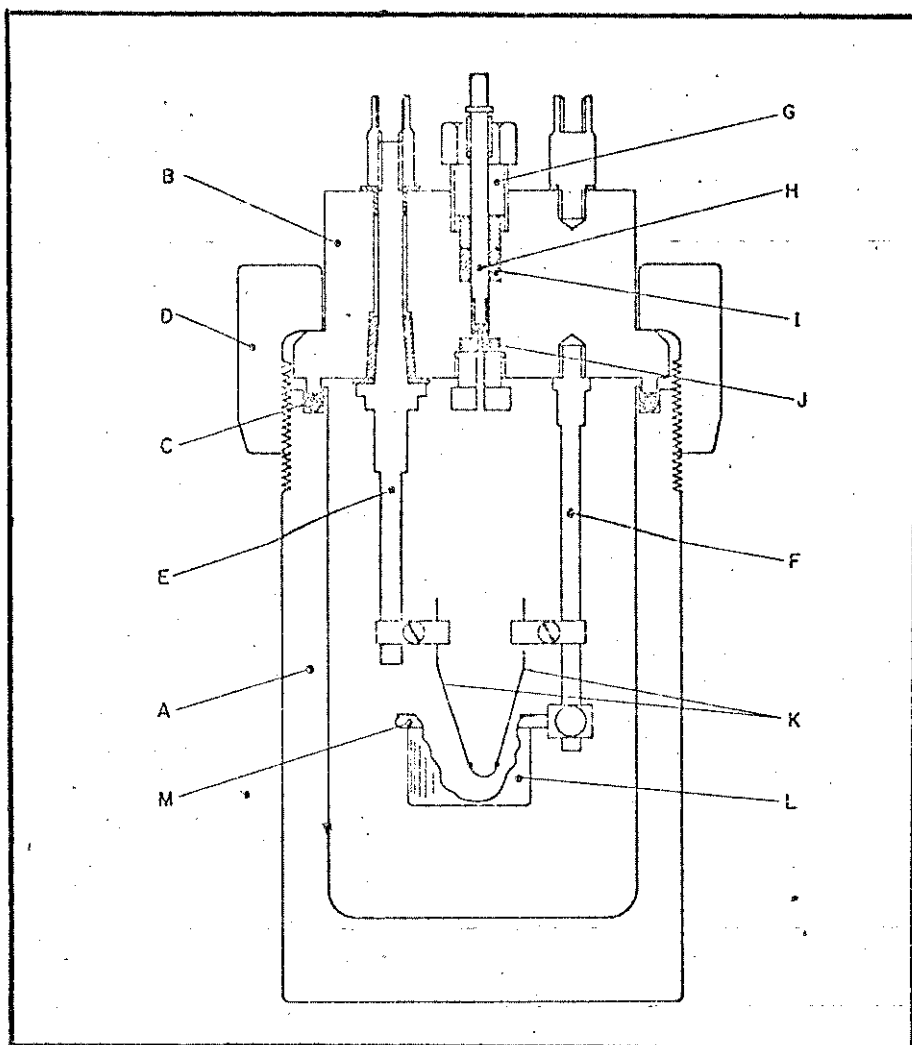


Fig. 4 - Esquema de uma bomba de combustão do tipo estática. A, corpo da bomba; B, parte superior da bomba; C, anel de borracha; D, tampa rosqueada; E, eletrodo de queima isolado da parte superior; F, eletrodo de queima conectado à parte superior; G, válvula de escape de oxigênio; H, válvula de agulha para entrada de oxigênio; I, peça de empacotamento; J, válvula de assento substituível; K, fios de queima; L, cadinho; M, suporte do cadinho.

Por outro lado, a bomba de combustão rotativa tem seu uso aplicado a substâncias para as quais a composição final do sistema ficaria indeterminado caso se usasse uma bomba estática (9,10). Por exemplo, segundo Skinner (9), em uma bomba estática compostos orgânicos contendo Enxofre dão ácido sulfúrico como um

dos produtos da combustão, porém em concentrações diferentes nas diversas partes da bomba. Quando se faz essa combustão em uma bomba tipo rotativa, a concentração final desse ácido pode ser conhecida com maior precisão, pois um dispositivo da bomba permite sua rotação, homogeneizando as soluções do ácido. Os compostos que necessitam de uma bomba desse tipo, quando submetidos a combustão, são aqueles contendo Halogênios, Boro, Fósforo e Organometálicos (9).

Após a combustão de uma substância são realizadas algumas correções para relacionar o valor da medida às "condições padrões", geralmente a 298 K e 101,325 kPa (correções de Washburn) (11). No entanto para os compostos do tipo da aapH, nos quais o estado final do sistema após a reação de combustão é bem conhecido, essas correções pouco influem nos valores determinados fora dessas condições. Apenas para citar um exemplo, a correção da energia interna de combustão para as condições padrões, para uma amostra de ácido benzoico, realizado por Good e Moore (12), diferiu 0,08 % das condições experimentais. Muitas vezes o erro experimental ultrapassa em muito as correções efetuadas.

No presente trabalho, a única correção efetuada foi para a formação do ácido nítrico, usando-se o valor $57,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a sua entalpia padrão de formação, a partir de nitrogênio, oxigênio e água (7).

Tanto nas combustões efetuadas com ácido benzóico quanto nas da aapH, nenhuma correção foi realizada para a queima do fio de ferro, uma vez que manteve-se sempre fios de mesmo comprimento, tendo-se o cuidado de se deixar sempre o mesmo número de espiras no interior da pastilha preparada.

Também as "correções de Washburn" (11,13) não foram efetuadas. Isso porque, como foi citado atrás, essas correções pouco modificam o valor da energia interna de combustão, e no caso presente, o próprio erro nas determinações torna-as sem sentido.

a) Calibração do Calorímetro - O calorímetro, como citado no capítulo V, foi calibrado com ácido benzóico, cuja energia interna de combustão foi tomada como 26.434 J g^{-1} (14,15).

Pelos resultados obtidos da análise volumétrica, comprovou-se a não formação de ácido nítrico, o que demonstra a pureza do oxigênio usado.

A tabela 8 mostra os dados obtidos na combustão de uma amostra de ácido benzóico, cujo gráfico correspondente de tempe

ratura contra tempo, possibilita a obtenção do valor da varia
ção de temperatura (ΔT).

Tabela 8 - Dados obtidos na combustão de uma amostra de 0,4014 g de ácido benzóico.

tempo (seg)	temperatura relativa ($^{\circ}\text{C}$)
0	0,810
120	0,815
240	0,820
300	0,820
360	0,825
420	0,825
450	0,825
480	0,830 *
495	0,900
510	1,130
525	1,320
540	1,440
555	1,530
570	1,600
585	1,640
600	1,675
615	1,700
630	1,735
645	1,745
660	1,760
675	1,770
690	1,780
705	1,790
720	1,795
750	1,800
780	1,800
810	1,800
840	1,805
900	1,805 $\Delta T = 0,970^{\circ}\text{C}$
960	1,810
1200	1,810
1260	1,810

* momento da ignição

Com os valores de ΔT , o valor da energia interna de combustão do ácido benzóico, e usando a relação abaixo, foi determinado o "equivalente em energia" ($\mathcal{E}$) do calorímetro, em unidades de kJ grau^{-1} .

$$\mathcal{E} = \frac{26,434 \times m}{\Delta T} \quad (\text{eq. 9})$$

m = massa de ácido benzóico usada.

Os resultados de uma série de calibrações estão mostrados na tabela 9.

Tabela 9 - Dados obtidos da calibração com ácido benzóico

massa (g)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	(kJ grau^{-1})
0,3305 *	0,804	- 10,87
0,3931	0,961	- 10,81
0,4014	0,970	- 10,94
0,4020	0,980	- 10,84
0,4477 **	1,090	- 10,86
0,5315	1,290	- 10,89

* amostra misturada com 0,0330 g de óxido de cobre (II)

** amostra misturada com 0,0368 g de óxido de cobre (II)

A média dos valores acima (- 10,87 kJ grau^{-1}), foi o valor usado para determinação da energia interna de combustão do ligante. Como pode ser verificado, o maior desvio da média ocorreu com a terceira determinação (0,64 %).

b) Determinação da Entalpia de Combustão da aapH - Procedendo de maneira idêntica quando da calibração com ácido benzóico, realizou-se uma série de combustões com o ligante.

Com o valor de $\mathcal{E}$, a variação de temperatura (ΔT) calculada graficamente, e fazendo-se a correção para a formação de ácido nítrico (q_n), determinou-se a energia interna de combustão da aapH ($\Delta_c U$), usando-se a relação abaixo:

$$\Delta_c U = - \frac{(\mathcal{E} \times \Delta T - q_n)}{m} \times M \quad (\text{eq. 10})$$

onde : m = massa da amostra tomada

M = massa molecular do aapH

$q_n = 57,8 \times n_{\text{HNO}_3}$ e n_{HNO_3} o nº de moles de HNO_3 formados.

Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos na determinação de $\Delta_c U$ da aapH

m_{aapH} (g)	m_{CuO} (g)	ΔT (°C)	$n_{\text{HNO}_3} \times 10^{-4}$ (moles)	$q_n \times 10^{-2}$ (kJ)	$\Delta_c U$ (kJ mol ⁻¹)
0,4137	0,0313	1,060	1,41	0,81	-3789,3
0,5484	-	1,391	5,17	3,0	-3746,4
0,5904	0,0293	1,498	4,77	2,8	-3748,6
0,6556	0,0382	1,660	8,53	4,9	-3737,1
0,7291	0,0363	1,861	9,10	5,2	-3767,8

Tirando-se a média dos valores acima acha-se 3757,8 kJ mol⁻¹ que foi o valor tomado para a energia interna padrão de combustão do aapH ($\Delta_c U^\ominus$).

Pode-se verificar que a amostra livre de CuO acusou um valor de $\Delta_c U$ próximo da média (0,3 % abaixo), o que prova a não interferência desse catalizador nas determinações realizadas.

c) Cálculo da Entalpia Padrão de Combustão da aapH

A entalpia padrão de combustão do ligante ($\Delta_c H^\ominus$) foi calculada a partir de $\Delta_c U^\ominus$ (16) usando-se a relação abaixo:

$$\Delta_c H^\ominus = \Delta_c U^\ominus + \Delta nRT \quad (\text{eq. 11}).$$

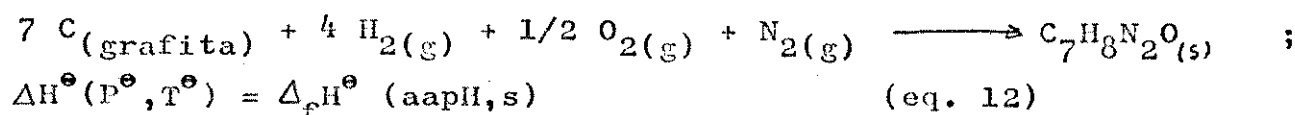
onde n é a variação do número de moles dos componentes gasosos da reação de combustão.

Da equação 6 tem-se: $\Delta n = 8 - 8,5 = -0,5$

Substituindo-se os valores de $\Delta_c U^\ominus$, Δn , R e T na equação 11, acha-se $\Delta_c H^\ominus = 3756,7 \text{ kJ mol}^{-1}$

d) Determinação da Entalpia Padrão de Formação da aapH

A entalpia padrão de formação da aapH, definida pela variação de entalpia do processo



foi então calculada com base na equação 7, tomando-se os valores -286,10 kJ mol⁻¹ e -394,88 kJ mol⁻¹ para as entalpias padrões de formação da água líquida e dióxido de carbono gasoso (17). Dessa maneira $\Delta_f H^\ominus(\text{aapH}, s) = -172,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.

VI - 3. DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA PADRÃO DE FORMAÇÃO DOS ADUTOS

A entalpia padrão de formação para cada aduto, foi obtida a partir dos valores da entalpia de reação na fase sólida ($\Delta_R H^\circ$), da entalpia padrão de formação da aapH ($\Delta_f H^\circ(\text{aapH}, s)$) e da entalpia padrão de formação do haleto metálico ($\Delta_f H^\circ(\text{MX}_2, s)$). Assim, pela primeira lei da termodinâmica vem:

$$\Delta_f H^\circ(\text{aduto}, s) = \Delta_R H^\circ + n \Delta_f H^\circ(\text{aapH}, s) + \Delta_f H^\circ(\text{MX}_2, s) \quad (\text{eq. 12}).$$

Os valores de $\Delta_f H^\circ(\text{MX}_2, s)$, foram compilados dos dados de Brewer e colaboradores (18), estando indicados na tabela abaixo, sendo que na tabela 12 estão mostrados os valores obtidos para a entalpia padrão de formação dos adutos.

Tabela 11 - Entalpia padrão de formação dos haletos metálicos sólidos a 298 K.

MX_2	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
ZnCl_2	- 416,8
ZnBr_2	- 328,0
ZnI_2	- 208,4
CdCl_2	- 389,1
CdBr_2	- 317,2
CdI_2	- 202,5
HgCl_2	- 223,4
HgBr_2	- 170,3

Tabela 12 - Entalpia padrão de formação dos adutos sólidos a 298 K

Aduto	$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 835,6
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 750,8
$\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 628,7
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 769,8
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 700,0
$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 588,5
$\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$	- 592,2
$\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$	- 526,8

VI - 4. DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA PADRÃO DE SUBLIMAÇÃO DA N-(2-PIRIDIL)ACETAMIDO.

Necessitou-se determinar a entalpia padrão de sublimação da aapH, definida pela variação de entalpia do processo



para posteriores determinações das "entalpias reticulares".

A seguir será mostrado como $\Delta_s^{\ominus} H^{\ominus}(\text{aapH}, s)$ foi calculada.

Como foi observado pelas formas das curvas obtidas no calorímetro exploratório diferencial, não ocorre sublimação do ligante ao ser aquecido. Conforme aumenta-se a temperatura, nota-se que primeiramente ocorre uma fusão a 343 K e a seguir uma vaporização a 520 K. A maneira como foi feita a estimativa desses pontos de mudança de fase foi baseada em instruções do catálogo que acompanha o aparelho, como mostra a fig. 5.(19).

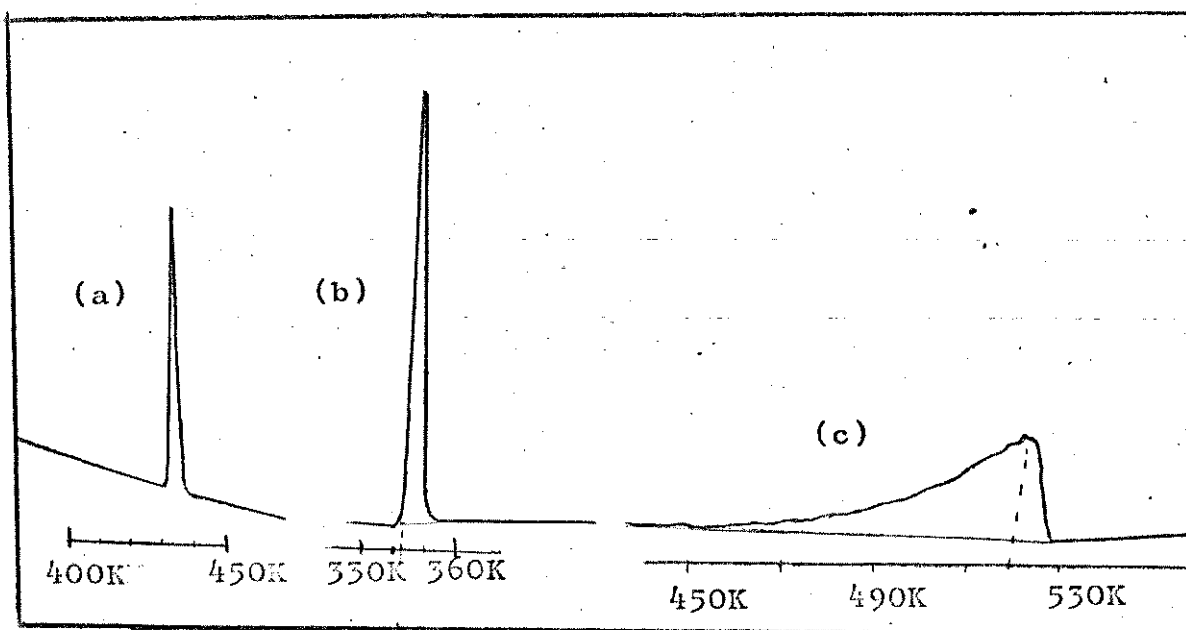
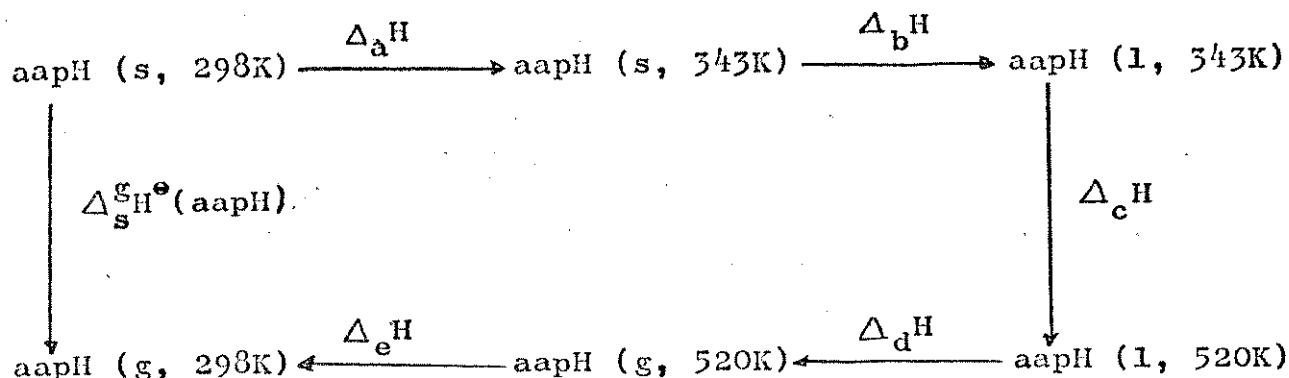


Fig. 5 - Curvas de transição para a fusão do Índio (a), fusão (b) e vaporização (c) da aapH, mostrando as temperaturas de mudanças de fase correspondentes.

Devido a impossibilidade da estimativa direta da entalpia de sublimação da aapH, o valor de sua entalpia padrão de sublimação foi determinada indiretamente através do seguinte ciclo termodinâmico:



Do ciclo tira-se:

$$\Delta_s^{gH^\ominus}(\text{aapH.}) = \Delta_a H + \Delta_a H + \Delta_b H + \Delta_c H + \Delta_d H + \Delta_e H$$

(eq. 13).

onde: $\Delta_a H$ = variação de entalpia ocasionada pela variação da temperatura do sólido de 298 K a 343 K.

$\Delta_b H$ = entalpia de fusão, a 343 K.

$\Delta_c H$ = variação de entalpia ocasionada pela variação da temperatura do líquido de 343 K a 520 K.

$\Delta_d H$ = entalpia de vaporização a 520 K.

$\Delta_e H$ = variação de entalpia ocasionada pela variação da temperatura do gás de 520 K a 298 K.

Os valores das grandezas termodinâmicas do ciclo, expressas na equação 13, serão determinadas em etapas, como mostrado a seguir.

a) Cálculo de $\Delta_b H$ e $\Delta_d H$ - Tanto a entalpia de fusão, a 343 K, como a de vaporização, a 520 K, foram determinadas usando-se o calorímetro exploratório diferencial, e aplicando-se as equações 3 e 4 do capítulo 5, ou seja:

$$\Delta H_{am} = \Delta H_{ind} \times \frac{m_{ind}}{m_{am}} \times \frac{m_{Aam}}{m_{Aind}} \times \frac{F_{am}}{F_{ind}} \times \frac{V_{ind}}{V_{am}}$$

$$\Delta H_{am} = \Delta H_{ind} \times \frac{m_{ind}}{m_{am}} \times \frac{m_{Aam}}{m_{Aind}}$$

Assim, para o processo de fusão teve-se: $m_{ind} = 4,44$ mg; $m_{am} = 2,26$ mg; $m_{Aind} = 18,73$ mg; $m_{Aam} = 39,58$ mg, sendo $\Delta H_{ind} = 6,79$. Aplicando-se então a equação 4, capítulo 5, acha-se $\Delta_b H = 28,21 \text{ cal g}^{-1}$, ou seja $\Delta_b H = 16,07 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Utilizando-se o mesmo processo para a vaporização teve-se: $m_{ind} = 4,44$ mg; $m_{am} = 5,31$ mg; $m_{Aind} = 18,73$ mg; $m_{Aam} = 109,12$ mg; $F_{am} = 20 \text{ mcal seg}^{-1} \text{ pol}$; $F_{ind} = 10 \text{ mcal seg}^{-1} \text{ pol}$, sendo $\Delta H_{ind} = 6,79 \text{ cal g}^{-1}$ (11). Aplicando-se a equação 3, ca-

pítulo 5, acha-se $\Delta_d H = 66,21 \text{ cal g}^{-1}$, ou seja $\Delta_d H = 37,72 \text{ kJ mol}^{-1}$.

b) Cálculo de $\Delta_a H$ - A variação de entalpia ocasionada pela variação de temperatura da aapH sólido de 298 K a 343 K, foi determinada com base na equação abaixo (5):

$$\Delta_a H = \int_{298}^{343} \bar{C}_p(s) dT \quad (\text{eq. 14}).$$

onde $\bar{C}_p(s)$ é a capacidade calorífica média, à pressão constante, da aapH sólida, no intervalo de 298 K a 343 K, cujo valor foi tomado como $0,192 \text{ kJ mol}^{-1}$. Esse valor foi tomado como sendo igual ao da acetanilida (20), um composto orgânico de estrutura e massa molecular semelhante ao aapH, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$.

Substituindo-se então o valor de $\bar{C}_p(s)$ na equação 14, vem:

$$\Delta_a H = 0,192 \times (343 - 298) = 8,64 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

c) Cálculo de $\Delta_c H$ - A variação de entalpia ocasionada pela variação de temperatura de 343 K a 520 K, da aapH na fase sólida, foi determinada usando-se a equação abaixo (5):

$$\Delta_c H = \int_{343}^{520} \bar{C}_p(l) dT \quad (\text{eq. 15}).$$

onde $\bar{C}_p(l)$ é a capacidade calorífica média, à pressão constante, da aapH na fase líquida no intervalo de temperatura 343-520 K.

O valor de $\bar{C}_p(l)$ foi estimado pelo método do fator de expansão de Watson, como descrito por Gambill(21). Por esse método, a relação entre a temperatura reduzida (Tr) e a massa molecular (M) de uma substância orgânica líquida é dada pela expressão:

$$\bar{C}_p(0,1745 - 0,0838 Tr)^{2,8} = bM \quad (\text{eq. 16}),$$

onde a constante b é característica da substância.

Dos diversos compostos existentes na tabela da referência (21), os valores de b variam muito pouco de substância para substância. Estimou-se o seu valor tomando uma média entre um composto acetilado, no caso a acetona ($b = 0,00162$) e uma amina aromática, a anilina ($b = 0,00182$). O valor médio, $0,00172$, deverá se aproximar do valor para a aapH, uma vez que as partes consideradas se aproximam do mesmo.

Sabendo-se que a uma dada temperatura T , a relação entre a temperatura reduzida e a temperatura crítica (T_c) de uma

substância é dada por: $T_r = T/T_c$, a qual substituída na equação 16, proporciona a obtenção de uma relação entre C_p e T_c , dada por

$$C_p (0,1745 - 0,0858 T/T_c)^{2,8} = bM \quad (\text{eq. 17})$$

Para a estimativa do valor de T_c para a aapH, usou-se uma das equações de Meissner e Redding, descrita por Gambill (23) e Janz (24). Assim, para uma substância aromática, livre de Halogênios e Enxofre, a relação entre T_c e a temperatura de ebulição (T_b) é dada por:

$$T_c = 1,41 T_b + 66 - r (0,383 T_b - 93) \quad (\text{eq. 18}),$$

onde a constante r é igual a razão entre o número de átomos de carbono acíclicos e o número total de átomos de carbono da molécula. Segundo Janz (24), os valores de T_c estimados pela equação 18 oferecem bons resultados. Para a aapH, sendo $r = 2/7$ e $T_b = 520$ K, tem-se:

$$T_c = 1,41 \times 520 + 66 - 2/7 (0,383 \times 520 - 93) = 769 \text{ K}.$$

Substituindo-se o valor de T_c , M ($136,15 \text{ g mol}^{-1}$) e b na equação 17, e convertendo-se para unidades S.I., obtem-se uma equação relacionando C_p do líquido e a temperatura, para a aapH:

$$C_p = 0,98 \times 10^{-3} (0,1745 - 1,09 \times 10^{-4} T)^{-2,8} \quad (\text{eq. 19})$$

Usando-se essa última equação construiu-se a tabela 13, abaixo, donde se tira pela média aritmética dos valores de C_p , o valor de $\bar{C}_p(1)$ na faixa de 343-520 K.

Tabela 13 - Capacidade calorífica da aapH na fase líquida em função da temperatura.

T (K)	C_p (kJ grau ⁻¹ mol ⁻¹)
343	0,255
390	0,284
440	0,320
480	0,353
520	0,391
	$\bar{C}_p(1) = 0,321$

Através do valor de $\bar{C}_p(1)$ calculou-se $\Delta_c H$, usando-se a equação 15:

$$\Delta_c H = 0,321 (520 - 343) = 56,82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

d) Cálculo de $\Delta_e H$ - O valor da variação de entalpia ocasionada pela variação de temperatura na faixa 520-298 K da aapH, na fase gasosa, foi determinado com base na equação abaixo (5):

$$\Delta_e H = \int_{520}^{298} \bar{C}_p(g) dT \quad (\text{eq. 20}),$$

onde $\bar{C}_p(g)$ é a capacidade calorífica média, a pressão constante da aapH na fase gasosa, na faixa de temperatura 298-520 K.

O valor de $\bar{C}_p(g)$ por outro lado, foi estimado pelo método de Dobratz, como descrito por Janz (24). Esse método de cálculo considera que a substância comporte-se como gás ideal e baseia-se em dados da termodinâmica estatística e dados espectroscópicos. Para tanto usa as frequências de vibração generalizadas para os modos de estiramento (ν) e deformação (δ) de cada ligação da molécula.

O método de Dobratz utiliza a equação genérica abaixo, para relacionar C_p em função da temperatura absoluta:

$$C_p = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (\text{eq. 21})$$

As constantes a_i , b_i e c_i são determinadas através das frequências generalizadas de ligação e ainda relacionadas com a expressão

$$C_p = 4R + \frac{aR}{2} + \sum q_i C_{\nu_i} + \left(\frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \right) \sum q_i C_{\delta_i}$$

(eq. 22),

onde R = constante universal dos gases; a = número de ligações C-C que permitem rotação livre; C_{ν_i} e C_{δ_i} = contribuições vibracionais generalizadas das funções de Einstein para estiramento e deformações; n = número de átomos na molécula e q_i = número de um dado tipo de ligação.

Essas correlações foram tabeladas por Dobratz (25) e compiladas por Janz (26). A tabela 14 mostra parte dessa tabela com os dados necessários para o cálculo do C_p do ligante na fase gasosa.

Assim, para a aapH $a = 1$, $n = 18$, $\sum q$ (soma de todos os tipos de ligações) = 18, $\varphi = (3n - 6 - a - \sum q) / \sum q = 1,61$. Usando-se a tabela 14, pode-se fazer o seguinte resumo:

Tabela 14 - Frequências generalizadas das ligações e constantes para determinação das funções de

Einstein , $(C_p)_i = a_i + b_i T + c_i T^2$

Ligação	Contribuições de estiramento (ν)				Contribuições de deformações (δ)			
	Nº de onda (cm^{-1})	a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$	Nº de onda (cm^{-1})	a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C , C-N	990	-1,090	6,000	-3,441	390	0,730	3,414	-2,577
C=C , C=N	1620	-0,432	1,233	0,935	845	-1,140	7,254	-4,936
C=O	1700	-0,324	0,724	1,308	390	0,730	3,414	-2,577
C-H _{al} , N-H	2920	0,229	-1,224	1,658	1320	-0,938	3,900	-1,342
C-H _{arom}	3050	0,171	-0,934	1,284	1320	-0,938	3,900	-1,342

Ligação	q	φ	Contribuições C_D		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	3	-	-3,270	18,000	-10,323
C-N	3	-	-3,270	18,000	-10,323
C=C	2	-	-0,864	2,466	1,870
C=N	1	-	-0,432	1,233	0,935
C=O	1	-	-0,324	0,724	1,308
C-H _{al}	3	-	0,687	- 3,672	4,974
C-H _{arom}	4	-	0,684	- 3,736	5,136
N-H	1	-	0,229	- 1,224	1,658
$\sum q_i C_D$			-6,560	31,791	- 4,765

Ligação	q	φ	Contribuições C_F		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C-C	3	1,61	2,19	10,242	- 7,731
C-N	3	1,61	2,19	10,242	- 7,731
C=C	2	1,61	-2,28	14,508	- 9,872
C=N	1	1,61	-1,140	7,254	- 4,936
C=O	1	1,61	0,730	3,414	- 2,577
C-H _{al}	3	1,61	-2,814	11,700	- 4,026
C-H _{arom}	4	1,61	-3,752	15,600	- 5,368
N-H	1	1,61	-0,938	3,900	- 1,342
$\sum q_i C_D$			-5,814	76,860	-43,583
$\varphi \sum q_i C_F$			-9,360	123,745	-70,168

Somando-se os termos $\sum q_i C_D$ e $\varphi \sum q_i C_F$ das colunas a_i , b_i , c_i respectivamente usando-se as equações 21 e 22, tem-se:

$C_p(g) = 4 \times R + R/2 - 15,92 + 155,54 \times 10^{-3}T - 74,93 \times 10^{-6}T^2$,
e sendo $R = 1,987 \text{ cal grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, vem:

$$C_p(g) = - 6,98 + 155,54 \times 10^{-3}T - 74,93 \times 10^{-6}T^2$$

(eq. 23)

Pela equação acima, tem-se então a relação entre a capacidade calorífica da aapH na forma gasosa e a temperatura absoluta, que para cálculos em unidades S.I. ($\text{kJ grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), transforma-se em :

$$C_p(g) = - 2,92 \times 10^{-2} + 6,51 \times 10^{-4}T - 3,12 \times 10^{-7}T^2$$

(eq. 24)

Usando-se então a equação 24, construiu-se a tabela abaixo, donde tira-se pela média aritmética dos valores de $C_p(g)$, na faixa de 298-520 K.

Tabela 15 - Capacidade calorífica da aapH na fase gasosa em função da temperatura.

T (K)	C_p (kJ grau ⁻¹ mol ⁻¹)
298	0,137
360	0,164
410	0,185
460	0,204
520	0,225
	$\bar{C}_p(g) = 0,183$

Substituindo-se o valor de $\bar{C}_p(g)$ na equação 20, vem:

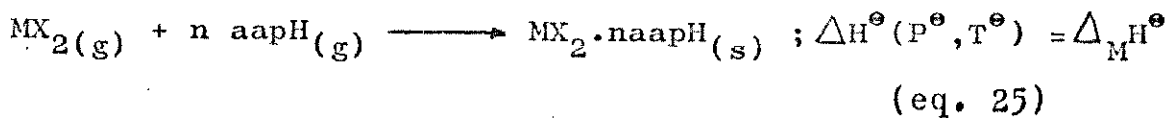
$$\Delta_e H = 0,183 (298 - 520) = -40,63 \text{ kJ mol}^{-1}$$

e) Cálculo de $\Delta_s H^\circ$ - Com os valores de $\Delta_a H$, $\Delta_b H$, $\Delta_c H$, $\Delta_d H$ e $\Delta_e H$, o valor da entalpia padrão de sublimação da aapH foi calculado pela equação 13, ou seja:

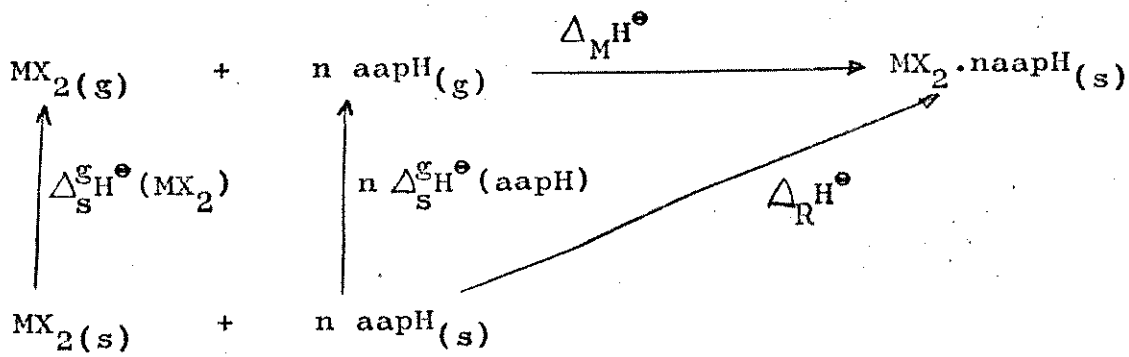
$$\begin{aligned} \Delta_s H^\circ &= 8,64 + 16,04 + 56,82 + 37,72 - 40,63 \\ &= 78,59 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

VI - 5. DETERMINAÇÃO DA "ENTALPIA RETICULAR DE VAN DER WAALS"

A "entalpia reticular de van der Waals", como definida no capítulo IV, refere-se ao processo:



$\Delta_M H^\circ$ foi calculada através do ciclo termodinâmico mostrado a seguir:



Donde se tira:

$$\Delta_{\text{M}}^{\text{H}^\ominus} = \Delta_{\text{R}}^{\text{H}^\ominus} - n\Delta_{\text{s}}^{\text{gH}^\ominus}(\text{aapH}) - \Delta_{\text{s}}^{\text{gH}^\ominus}(\text{MX}_2) \quad (\text{eq. 26}),$$

sendo $\Delta_{\text{s}}^{\text{gH}^\ominus}(\text{MX}_2)$, a entalpia padrão de sublimação do haleto met lico, a 298 K. Seus valores estão mostrados na tabela abaixo , tendo sido extra idos do trabalho de Brewer e colaboradores (18).

Tabela 16 - Entalpias de sublimação dos haletos metálicos a 298 K.

Haleto	$\Delta_{\text{s}}^{\text{gH}^\ominus}(\text{MX}_2) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
ZnCl ₂	131,8
ZnBr ₂	129,7
ZnI ₂	133,9
CdCl ₂	179,9
CdBr ₂	163,2
CdI ₂	146,4
HgCl ₂	83,7
HgBr ₂	83,7

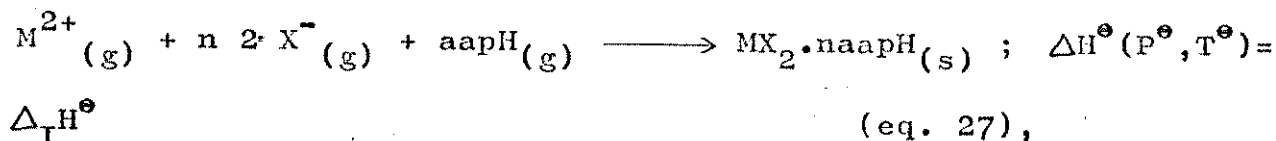
Na tabela 17, encontram-se os valores de $\Delta_{\text{M}}^{\text{H}^\ominus}$, calculados a partir da equação 26.

Tabela 17 - Valores de "entalpia reticular de van der Waals" dos adutos.

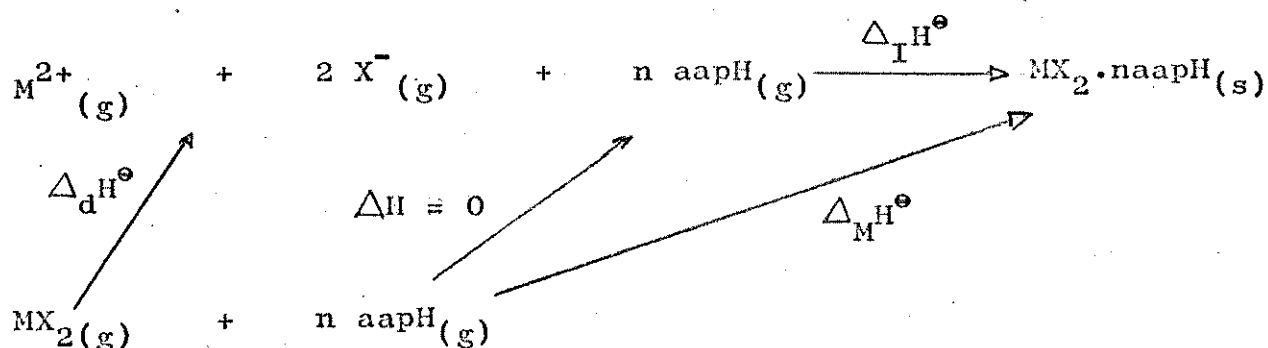
Aduto	$\Delta_{\text{M}}^{\text{H}^\ominus} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$
ZnCl ₂ .2aapH	-362
ZnBr ₂ .2aapH	-363
ZnI ₂ .2aapH	-365
CdCl ₂ .2aapH	-372
CdBr ₂ .2aapH	-357
CdI ₂ .2aapH	-344
HgCl ₂ .2aapH	-264
HgBr ₂ .1aapH	-173

VI - 6. DETERMINAÇÃO DA "ENTALPIA RETICULAR IÔNICA"

Usando-se o valor da "entalpia reticular de van der Waals", a "entalpia reticular iônica" ($\Delta_I H^\circ$), que se refere ao processo:



foi calculada com base no ciclo termodinâmico abaixo:



Deste ciclo tira-se:

$$\Delta_I H^\circ = \Delta_M H^\circ - \Delta_d H^\circ \quad (\text{eq. 28}),$$

onde $\Delta_d H^\circ$, a "entalpia de ionização do haleto gasoso", foi tabe_lada por Brewer e colaboradores (18) e está reproduzida abaixo: para cada haleto metálico utilizado no ciclo.

Tabela 18 - "Entalpias de ionização" dos haletos metálicos a 298 K.

Haleto	$\Delta_d H^\circ(MX_2)$ (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂	2577
ZnBr ₂	2515
ZnI ₂	2439
CdCl ₂	2343
CdBr ₂	2310
CdI ₂	2259
HgCl ₂	2540
HgBr ₂	2510

Com esses valores, e aplicando-se a equação 28, calculou-se os valores de $\Delta_I H^\circ$, estando os mesmos reproduzidos na tabe

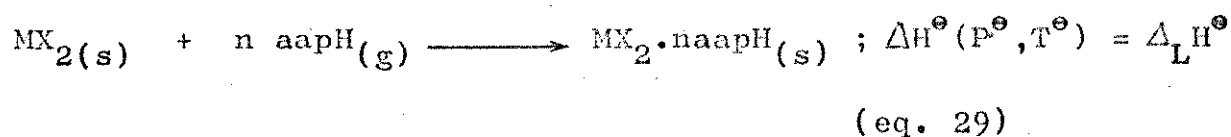
la abaixo:

Tabela 19 - Valores de "entalpia reticu
lar iônica" dos adutos.

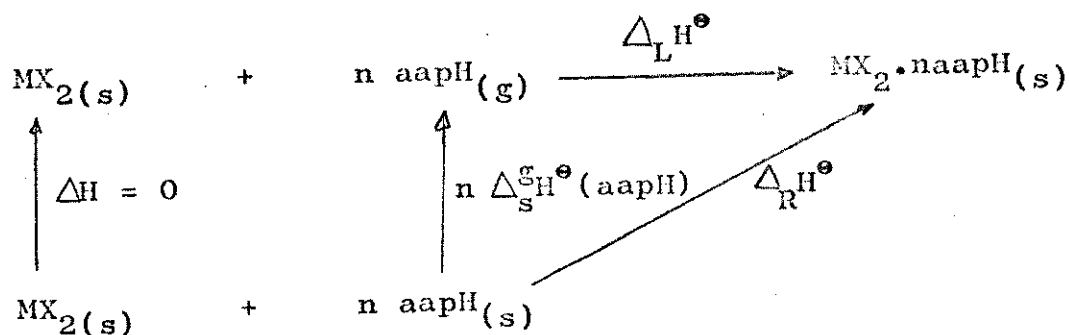
Aduto	$\Delta_I H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂ .2aapH	-2939
ZnBr ₂ .2aapH	-2878
ZnI ₂ .2aapH	-2804
CdCl ₂ .2aapH	-2715
CdBr ₂ .2aapH	-2667
CdI ₂ .2aapH	-2603
HgCl ₂ .2aapH	-2804
HgBr ₂ .1aapH	-2683

VI - 7. DETERMINAÇÃO DA "ENTALPIA DE LIGAÇÃO"

A "entalpia de ligação", como discutido no capítulo IV, foi definida pela variação de entalpia do processo:



Esta grandeza por outro lado, foi calculada através do ciclo termodinâmico abaixo, usando-se os valores da entalpia padrão de sublimação do ligante e a entalpia de reação na fase sólida.



Sendo: $\Delta_L H^\circ = \Delta_R H^\circ - n \Delta_S^g H^\circ(\text{aapH})$ (eq. 30)

Os resultados obtidos para o cálculo de $\Delta_L H^\circ$ estão mostrados na tabela 20.

Tabela 20 - Valores de "entalpia de ligação" dos adutos.

Aduto	$\Delta_L H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)
ZnCl ₂ .2aapH	-230
ZnBr ₂ .2aapH	-234
ZnI ₂ .2aapH	-232
CdCl ₂ .2aapH	-192
CdBr ₂ .2aapH	-194
CdI ₂ .2aapH	-197
HgCl ₂ .2aapH	-180
HgBr ₂ .1aapH	- 89

VI - 8. DISCUSSÃO

A tabela 21 condensa os valores dos parâmetros termodinâmicos determinados para os adutos.

Tabela 21 - Resumo dos valores determinados para os diversos parâmetros termodinâmicos dos adutos (kJ mol⁻¹)

Aduto	$\Delta_R H^\circ$	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_M H^\circ$	$\Delta_I H^\circ$	$\Delta_L H^\circ$
ZnCl ₂ .2aapH	-72,80 [±] 0,60	-835,6	-362	-2939	-230
ZnBr ₂ .2aapH	-76,53 [±] 0,83	-750,8	-363	-2878	-234
ZnI ₂ .2aapH	-74,44 [±] 0,75	-628,7	-365	-2804	-232
CdCl ₂ .2aapH	-35,02 [±] 0,72	-769,8	-372	-2715	-192
CdBr ₂ .2aapH	-36,71 [±] 0,78	-700,0	-357	-2667	-194
CdI ₂ .2aapH	-40,16 [±] 0,42	-588,5	-344	-2603	-197
HgCl ₂ .2aapH	-22,90 [±] 1,1	-592,2	-264	-2804	-180
HgBr ₂ .1aapH	-10,66 [±] 0,65	-526,8	-173	-2683	- 89

Esses dados, aliados aos resultados termogravimétricos e espectroscópicos, permitem alguma discussão sobre a "força de ligação" metal-ligante nesses adutos.

Os adutos de Zinco e Cádmio parecem não existirem fora do estado sólido, o que foi evidenciado pela perda de massa correspondendo a um ligante, nas proximidades de seus pontos de fusão, o que leva a conclusão que os mesmos não existem na fase gasosa. Isso também foi evidenciado pelo fato dos espectros de massa não apresentarem o pico molecular desses adutos. Esses fa

tos sugerem que a medida da interação aapH-haleto metálico na fase gasosa provavelmente não seja acessível.

No caso dos adutos de Mercúrio fica-se na dúvida sobre suas existências no estado gasoso, já que embora as análises termogravimétricas parecem indicar uma evaporação completa do aduto, isso também pode ser interpretado como uma saída simultânea do haleto metálico e da aapH. Do mesmo modo que nos adutos de Zinco e Cádmio, o espectro de massa não apresentou o pico molecular dos mesmos. Consequentemente, pode-se colocar em dúvida, também nesses casos, a acessibilidade experimental da medida da interação aapH-haleto de Mercúrio em fase gasosa.

Das várias grandezas determinadas, nenhuma delas sozinha é suficientemente boa para medir a interação metal-ligante.

Cada uma dessas grandezas reflete de seu ângulo as várias interações que influirão na formação do retículo cristalino dos adutos. Assim, $\Delta_M H^\circ$ leva em consideração o termo energético da parte covalente apenas, ao passo que $\Delta_I H^\circ$ refere-se a uma contribuição maior do termo iônico. Como foi dito anteriormente, os haletos dos três metais estudados têm ligações intermediárias entre iônicas e covalentes, o que deverá ser estendido para os adutos.

Como discutido anteriormente, alguns desses compostos apresentam estruturas diferentes. Como a geometria do cristal é um dos termos de que dependerá o ganho em energia na formação do retículo cristalino, essas grandezas, onde as geometrias são diferentes, não refletirão diretamente a interação doador-receptor.

Uma comparação pode ser feita, no entanto, entre os compostos que provavelmente apresentam a mesma estrutura. Assim, uma análise da tabela 21, permite concluir que o termo em energia referente a contribuição covalente ($\Delta_M H^\circ$) é praticamente constante para os adutos de Zinco, sendo um pouco menor para os adutos de Cádmio contendo os ânions brometo e iodeto. O termo energético referente a contribuição iônica da formação do retículo ($\Delta_I H^\circ$), é bem maior para os primeiros compostos em relação aos segundos. O mesmo se pode dizer de $\Delta_L H^\circ$ e $\Delta_F H^\circ$. Isso parece indicar a maior estabilidade energética dos compostos de Zinco em relação àqueles de Cádmio, devendo então a força de ligação Zinco-aapH ser maior que Cádmio-aapH.

Comparações com os outros compostos da tabela tornam-se difíceis, devido as prováveis estruturas diferentes. Mesmo

assim há que se ressaltar os baixos valores de $\Delta_M H^\circ$ e $\Delta_L H^\circ$ para o $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, o que talvez seja uma indicação de sua menor estabilidade energética, entre todos os compostos obtidos.

Outra observação que pode ser feita é em relação aos valores de $\Delta_f H^\circ$: nota-se que diminui dentro de uma série de adutos com o mesmo metal, na ordem Cl, Br, I.

Com relação aos adutos $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, uma comparação dos dados da tabela 21 revela uma maior contribuição energética covalente para a formação do retículo cristalino do composto de Cádmio, sendo que o de Mercúrio a contribuição energética iônica é maior.

Referências Bibliográficas

1. S.J. Aschroft, J. Chem. Soc. A , 1020 (1970).
2. R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio (II)", Tese de Mestrado, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas (1976).
3. G.T. Morgan, S.R. Carter e Wn. F. Harrison, J. Chem. Soc. 127, 1917 (1925) ;
4. G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw Hill Book Co. (1968) pag. 37.
5. W.J. Moore, "Físico Química", Ao Livro Técnico SA, Tradução de H.L. Cesar (1968).
6. J.D. Roberts, M.C. Caserio, "Basic Principles of Organic Chemistry", W.A. Benjamin Inc. (1965).
7. E.D. Prosen, "Experimental Thermochemistry", Interscience Publishing. (1956), cap. 6, Editado por F.D. Rossini.
8. J.D. Cox e G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, (1970).
9. G. Waddington, "Experimental Thermochemistry", Vol. II, Interscience Publishers (1962), Cap. 1, Editado por H.A. Skinner.
10. W.N. Hubbard, C. Katz e C. Waddington, J. Phys. Chem. 58, 142 (1954).
11. W.N. Hubbard, D.W. Scott e G. Waddington, "Experimental Thermochemistry", Interscience Publishing (1956), cap. 5, Editado por F.D. Rossini.
12. W.D. Good e R.T. Moore, J. Chem. Thermod. 3, 701 (1975).
13. E.W. Washburn, J. Research Natl. Bur. Standards 10, 525 (1933)

14. B.N. Oleinik e V.S. Uskov, Zh. Fiz. Khim. 38, 2162 (1964).
15. Ref. 8, pag. 70.
16. Ref. 8, pag. 10.
17. Handbook of Chemistry and Physics - The Chemical Rubber Company, 53ª Edição (1972), pag. D-235.
18. L. Brewer, G.R. Somayajulu e E. Brackett, Chem. Rev. 63, 111 (1963).
19. Manual do Calorímetro Exploratório Diferencial, Perkin-Elmer Corporations, U.S.A.
20. S. Sato e T. Sogabe, Chem. Abstr. 35, 4276¹ (1941).
21. W.R. Gambill, Chem. Eng. 267, (1957).
22. Ref. 5, pag. 23.
23. W.R. Gambill, Chem. Eng. 157, (1959)
24. G.J. Janz, "Thermodynamic Properties of Organic Compounds" , 2ª Edição (1968), pag. 116.
25. C.J. Dobratz, Ind. Eng. Chem. 33, 759 (1941).
26. Ref. 24, tabela 76, pag. 228.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES GERAIS

Nos capítulos precedentes descreveu-se a preparação, caracterização, e estudo termodinâmico dos compostos obtidos entre sais de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) e o ligante N-(2-piridil)acetamida. Os métodos usados para essa investigação compreenderam análises químicas, medidas de condutância, pontos de fusão, espectroscopia vibracional e termogravimetria.

Os estudos termodinâmicos foram realizados com os compostos de coordenação obtidos de estequiometria $MX_2.naapH$, onde $X = Cl, Br, I$ e $n = 2$ ou 1 (caso onde $M = Hg$ e $X = Br$). Esses estudos compreenderam calorimetria de solução, entalpias padrões de formação, "entalpias reticulares iônica e de van der Waals" e "entalpia de ligação".

Ainda foram determinados (ou estimados algumas vezes), parâmetros termodinâmicos do ligante, a saber: entalpia de combustão, entalpia padrão de formação, entalpia padrão de sublimação, entalpia de fusão e vaporização nas temperaturas de fusão e vaporização respectivamente, e ainda capacidades caloríficas médias do sólido, do líquido e do gás em diversas faixas de temperaturas. O ligante foi estudado também através de espectrometria de massa, onde o mecanismo de fragmentação foi proposto.

Neste capítulo serão resumidos os resultados obtidos.

Com base nos resultados da microanálise pode-se concluir que os compostos obtidos apresentam estequiometria bem definida: $ZnCl_2.2aapH$, $ZnBr_2.2aapH$, $ZnI_2.2aapH$, $Zn(NO_3)_2.2aapH$, $Zn(ClO_4)_2.3aapH$, $CdCl_2.2aapH$, $CdCl_2.1aapH$, $CdBr_2.2aapH$, $CdBr_2.1aapH$, $CdI_2.2aapH$, $Cd(NO_3)_2.2aapH$, $HgCl_2.2aapH$, $HgBr_2.1aapH$.

Os resultados das medidas de condutância indicaram, pelo menos nos solventes em que foram efetuadas, que todos os ânions encontram-se coordenados, com exceção do perclorato e um dos nitratos do composto de Zinco.

Com relação à análise termogravimétrica, estas indicaram que os compostos de Mercúrio deixaram dúvidas de sua estabilidade na forma gasosa, pelo fato de que apesar de não se decompor com perda de massa, pelo menos nas faixas de temperatura consideradas, o espectro de massa não apresentar pico molecular do aduto. Os compostos de Zinco e de Cádmio por outro lado têm uma

pequena estabilidade térmica, pois praticamente suas decomposições iniciam-se na faixa de 100-200 °C, abaixo de seus pontos de fusão.

Quanto a parte envolvendo espectroscopia vibracional, cujas atribuições foram feitas comparativamente, com base em bandas de grupos, algumas conclusões puderam ser tiradas, aliadas a outras informações, como medidas de condutância:

a) Todos os compostos ligam-se à aapH através do nitrogênio piridínico;

b) Todos os compostos de Zinco ligam-se ao oxigênio da aapH.

c) Todos os compostos de Cádmiu, com exceção de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, ligam-se também ao oxigênio do ligante.

d) Os dois compostos de Mercúrio comportam-se diferentemente, sendo que o $\text{HgBr}_2 \cdot \text{laapH}$ liga-se também ao oxigênio do ligante, o que não ocorre com o $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$.

e) Quanto às estruturas propostas, dificuldades apareceram devidas às poucas informações obtidas com relação à vibração de estiramento metal-haleto, em parte, devido ao grande número de bandas do ligante na região. Mesmo assim, com os dados obtidos e comparando-se com moléculas análogas ao aapH, pôde-se propor algumas prováveis estruturas para os compostos, a saber:

1ª) Os compostos de Zinco com os ânions Cl^- , Br^- , I^- e NO_3^- , juntamente com o $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{aapH}$, provavelmente apresentam estruturas trans-octaédricas. Quanto ao $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$, apresenta estrutura com simetria D_3 .

2ª) Os compostos $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{laapH}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, apresentam provavelmente estruturas tetraédricas, não estando excluídas as possibilidades de apresentarem outras estruturas possuindo pontes de haletos, como octaédrica para os dois primeiros, e tetraédricas diméricas para os dois últimos.

O estudo termodinâmico dos compostos de adição, realizado a partir de medidas calorimétricas em solução, possibilitou a obtenção de diversas grandezas para os adutos envolvendo os ânions haletos, a saber: entalpia de reação na fase sólida, entalpia padrão de formação, "entalpia reticular de van der Waals", "entalpia reticular iônica" e "entalpia de ligação". Nenhuma delas sozinha no entanto, serviu para a medida da força da interação metal-ligante. Cada uma refletiu de seu ângulo essa interação, na formação do retículo cristalino dos adutos. Compara

ções entre os valores determinados para os diversos adutos tornaram-se difíceis, devido às prováveis diferenças em estruturas cristalinas, porém algumas foram efetuadas entre os de mesmas estruturas.

Comparou-se assim os valores dessas grandezas entre os compostos de Zinco, e de Cádmio contendo os ânions brometo e iodo. Os valores das grandezas termodinâmicas apresentadas nos compostos de Zinco, parecem indicar uma estabilidade energética maior.

Já as comparações entre $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ não foram conclusivas devido à alternância dos valores obtidos.

Nota-se que os valores das grandezas termodinâmicas obtidas com o composto $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$ são as menores de todas, em relação aos compostos estudados, o que parece refletir a sua estequiometria; no entanto comparações ficam dificultadas devido à inexistência de compostos similares.

No trabalho desenvolvido nesta tese, treze novos compostos foram estudados, visando tanto a parte estrutural, como a dos termodinâmicos de oito deles.

Obviamente que através das diversas técnicas empregadas, pôde-se fazer hipóteses a respeito das estruturas dos mesmos, muito embora a resposta final só seria obtida com o uso de difração de raio-X. Resultados estes que iriam facilitar enormemente as comparações das grandezas termodinâmicas, quer dos haletos de um mesmo elemento, ou de haletos de diferentes metais.

Um dado importantíssimo para caracterizar bem o poder doador do ligante, seria a obtenção da energia de ligação metal-ligante; infelizmente ela depende do estudo da reação no estado gasoso, onde dificuldades foram encontradas.

Com os dados termodinâmicos obtidos, pouca comparação pôde ser feita devido a escassez de dados na literatura e ainda mais pela inexistência de adutos com ligantes semelhantes. Por outro lado, este é o primeiro de uma série de projetos em desenvolvimento nos laboratórios do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, o que poderá levar a um estudo sistemático no futuro próximo, onde as comparações tornar-se-ão mais conclusivas.

RESUMO

Neste trabalho foram preparados e caracterizados uma série de compostos entre sais de Zinco(II), Cádmio(II) e Mercúrio(II), e a N-(2-piridil)acetamida (aapH), com as seguintes estequiometrias: $MX_2 \cdot 2aapH$ ($M = Zn, Cd$ e $X = Cl, Br, I, NO_3$), $MX_2 \cdot 1aapH$ ($M = Cd$ e $X = Cl, Br$), $Zn(ClO_4)_2 \cdot 3aapH$, $HgCl_2 \cdot 2aapH$ e $HgBr_2 \cdot 1aapH$.

Além da análise química elementar, os compostos foram caracterizados por espectroscopia vibracional, medidas de condutância molar e termogravimetria.

Os estudos espectroscópicos, aliados aos de condutância, revelaram que em todos os compostos o metal liga-se à aapH pelo Nitrogênio piridínico, estando também os ânions coordenados, com exceção do perclorato. Todos também ligam-se pelo Oxigênio, a não ser o $HgCl_2 \cdot 2aapH$ e $CdCl_2 \cdot 2aapH$.

Os compostos apresentam provavelmente, diferentes estruturas, tendo algumas sido propostas.

As curvas termogravimétricas permitiram algumas conclusões a respeito da estabilidade térmica dos compostos preparados.

Com os compostos $MX_2 \cdot 2aapH$ ($M = Zn, Cd$ e $X = Cl, Br, I$), $HgCl_2 \cdot 2aapH$ e $HgBr_2 \cdot 1aapH$, foram também realizados estudos termodinâmicos com base em medidas calorimétricas em solução, e em determinações de entalpias de combustão, entalpia padrão de formação, estimativas das capacidades caloríficas médias a pressão constante nas fases sólida, líquida e gasosa da aapH.

Dessa maneira as seguintes grandezas termodinâmicas foram determinadas para esses compostos: entalpia padrão de formação, entalpia de reação na fase sólida, "entalpia reticular de van der Waals", "entalpia reticular iônica" e "entalpia de ligação".

Procurou-se discutir essas grandezas para os compostos que apresentaram as mesmas estruturas, tendo sido propostas algumas correlações em relação à estabilidade energética dos mesmos.

ABSTRACT

In the present work the following compounds: $\text{MX}_2 \cdot 2\text{aapH}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3$ and $\text{aapH} = \text{N}-(2\text{-pyridyl})\text{acetamide}$), $\text{MX}_2 \cdot 1\text{aapH}$ ($\text{M} = \text{Cd}$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{aapH}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ and $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, were prepared and characterized by elemental analysis, vibrational spectroscopy, measurements of molar conductance and thermogravimetry.

The spectroscopic data together with the conductance measurements have revealed that in all compounds the metal is bound to aapH through the pyridine Nitrogen, and the anions are coordinated, except in the case of the perchlorate. With the exception of $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ and $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$, all the metals are bound through the Oxygen also.

The compounds probably have different structures, and some of them were proposed.

The thermograms have been used to draw some conclusions about the thermal stability of the compounds prepared.

For the compounds $\text{MX}_2 \cdot 2\text{aapH}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH}$ and $\text{HgBr}_2 \cdot 1\text{aapH}$, thermodynamic studies were performed by using measurements from solution calorimetry, and determinations of the following thermodynamic quantities for the aapH: combustion enthalpy, standard enthalpy of formation, average values of heat capacity at constant pressure in the solid, liquid and gaseous phases. Accordingly, the standard enthalpy of formation, the reaction enthalpy in the solid phase, the "van der Waals reticular enthalpy", the "ionic reticular enthalpy" and the "bond enthalpy" were determined for the compounds studied.

A discussion about the magnitude of these quantities for the compounds having the same structure, and some relationships concerning the energetic stability of these compounds were proposed.

APÊNDICE - MEDIDAS EM SOLUÇÃO: DETERMINAÇÃO DE $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ E $\Delta_3 H$, PARA OS PROCESSOS NÃO TABULADOS NO CAPÍTULO VI

a) Ciclo Envolvendo o Aduto de Cloreto de Cádmio

Tabela 1 - Efeito térmico do processo $\text{CdCl}_2 + \text{Solvente} \longrightarrow$
Solução de CdCl_2 em 100 ml de álcool etílico a 298 K

massa de CdCl_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
9,411	5,134	-0,3655
13,30	7,255	-0,4944
15,91	8,679	-0,6082
18,50	10,09	-0,7136
22,54	12,28	-0,9270

$$\Delta_1 H = -7,20 \pm 0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 2 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}_{(\text{s})} + \text{Solução de } \text{CdCl}_2 \longrightarrow$ Solução de $(\text{CdCl}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de Solução de CdCl_2 em álcool etílico a 298 K.

m_{CdCl_2} (mg)	$n_{\text{CdCl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,96	5,980	16,28	11,96	2,455
13,59	7,414	20,19	14,83	2,974
17,10	9,330	25,39	18,65	3,780
19,85	10,83	29,64	21,77	4,272
27,85	15,19	41,57	30,54	6,011

$$\Delta_2 H = 19,86 \pm 0,15 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 3 - Efeito térmico do processo $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{aapH} + \text{Solvente} \longrightarrow$ Solução de $(\text{CdCl}_2 + 2 \text{ aapH})$ em álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,57	2,320	1,491
13,35	2,930	2,128
17,38	3,814	2,492
20,85	4,576	3,149
23,13	5,076	3,391
23,87	5,458	3,682

$$\Delta_3 H = 67,54 \pm 0,87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

b) Ciclo Envolvendo o Aduto de Cloreto de Mercúrio

Tabela 4 - Efeito térmico do processo $\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{Solvente} \longrightarrow$
 Solução de HgCl_2 em 100 ml de 1,2 dicloroetano a 298 K.

massa de HgCl_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
4,124	1,519	0,3162
8,475	3,122	0,4680
10,98	4,044	0,5710
14,01	5,160	0,7410
17,27	6,361	0,8493
20,64	7,602	1,017
27,27	10,04	1,295
32,88	12,11	1,578

$$\Delta_1 H = 13,40 \pm 0,30 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 5 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}(\text{s}) + \text{Solução de}$
 $\text{HgCl}_2 \longrightarrow$ Solução de $(\text{HgCl}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de Solu
 ção de 1,2 dicloroetano a 298 K.

m_{HgCl_2} (mg)	$n_{\text{HgCl}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
5,213	1,920	5,224	3,837	0,9255
7,375	2,716	7,386	5,425	1,290
9,414	3,467	9,437	6,931	1,560
16,24	5,982	16,31	11,98	2,595
27,61	10,17	27,71	20,35	4,248
32,91	12,12	33,05	24,28	5,153

$$\Delta_2 H = 21,30 \pm 0,27 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 6 - Efeito térmico do processo $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{aapH} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de $(\text{HgCl}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 1,2 dicloroetano a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,42	1,916	1,594
11,35	2,087	1,742
20,92	3,847	3,164
32,89	6,048	4,785
40,79	7,492	5,787

$$\Delta_3 H = 78,90 \pm 1,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

c) Ciclo Envolvendo o Aduto de Brometo de Zinco

Tabela 7 - Efeito térmico do processo $\text{ZnBr}_{2(s)} + \text{Solvente} \longrightarrow$
 Solução de ZnBr_2 em 100 ml de álcool etílico a 298 K

massa de ZnBr_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
8,920	3,961	-1,791
15,92	7,069	-3,338
18,94	8,411	-3,990
22,12	9,823	-4,646
27,85	12,37	-5,994

$$\Delta_1 H = -47,69 \pm 0,37 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Tabela 8 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}_{(s)} + \text{Solução de}$
 $\text{ZnBr}_2 \longrightarrow$ Solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de Solução
 de álcool etílico a 298 K.

m_{ZnBr_2} (mg)	$n_{\text{ZnBr}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
8,920	3,961	10,79	7,925	1,674
15,92	7,069	19,32	14,20	3,015
18,94	8,411	22,92	16,83	3,597
22,12	9,823	26,74	19,64	4,150
27,82	12,37	33,70	24,75	5,100

$$\Delta_2 H = 20,97 \pm 0,16 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Tabela 9 - Efeito térmico do processo $\text{ZnBr}_2.2 \text{ aapH} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2 \text{ aapH})$ em álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,73	2,156	1,627
15,25	3,065	2,158
17,50	3,518	2,456
19,56	3,932	2,755
24,81	4,987	3,540

$$\Delta_3 H = 70,78 \pm 0,68 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

d) Ciclo Envolvendo o Aduto de Brometo de Cádmio

Tabela 10 - Efeito térmico do processo $\text{CdBr}_2(\text{s}) + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de CdBr_2 em 100 ml de álcool etílico a 298 K.

massa de CdBr_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
9,68	3,556	-0,1910
15,50	5,694	-0,3350
21,02	7,722	-0,4356
28,24	10,37	-0,5970
36,45	13,39	-0,7810
49,39	18,14	-1,080

$$\Delta_1 H = -5,85 \pm 0,05 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Tabela 11 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}(\text{s}) + \text{Solução de}$
 $\text{CdBr}_2 \longrightarrow$ Solução de $(\text{CdBr}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de Solu
 ção de álcool etílico a 298 K.

m_{CdBr_2} (mg)	$n_{\text{CdBr}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
9,68	3,556	9,740	7,154	1,490
15,50	5,694	15,51	11,39	2,381
21,02	7,722	21,18	15,56	3,165
28,24	10,36	28,24	20,74	4,197
49,39	18,14	49,42	36,30	7,144

$$\Delta_2 H = 19,96 \pm 0,19 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Tabela 12 - Efeito térmico do processo $\text{CdBr}_2.2\text{aapH} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de $(\text{CdBr}_2 + 2 \text{ aapH})$ em álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,32	1,895	1,472
12,52	2,300	1,768
15,05	2,764	2,097
16,90	3,104	2,360
20,42	3,750	2,842
22,80	4,190	3,145

$$\Delta_3 H = 75,85 \pm 0,31 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

e) Ciclo Envolvendo o Aduto de Brometo de Mercúrio

Tabela 13 - Efeito térmico do processo $\text{HgBr}_{2(s)} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de HgBr_2 em 100 ml de álcool etílico a 298 K.

massa de HgBr_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
23,35	6,479	0,1200
39,37	10,92	0,1410
44,46	12,34	0,1575
50,08	13,90	0,1700

$$\Delta_1 H = 1,31 \pm 0,1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 14 - Efeito térmico do processo $1 \text{ aapH}_{(s)} + \text{Solução de}$
 $\text{HgBr}_2 \longrightarrow \text{Solução de } (\text{CdBr}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de solu-
ção de álcool etílico a 298 K.

m_{HgBr_2} (mg)	$n_{\text{HgBr}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
23,35	6,480	8,838	6,491	1,450
29,43	8,166	11,13	8,175	1,817
44,46	12,34	16,82	12,35	2,730
61,35	17,02	23,20	17,04	3,627
67,37	18,70	25,42	18,67	3,997

$$\Delta_2 H = 21,59 \pm 0,19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 15 - Efeito térmico do processo $\text{HgBr}_2.1\text{aapH} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de $(\text{HgBr}_2 + 1 \text{ aapH})$ em álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
9,590	1,931	0,7110
11,87	2,390	0,8720
14,19	2,857	0,9838
18,43	3,711	1,261
21,69	4,368	1,420
24,29	4,891	1,597

$$\Delta_3 H = 33,56 \pm 0,61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

f) Ciclo Envolvendo o Aduto de Iodeto de Zinco

Tabela 16 - Efeito térmico do processo $\text{ZnI}_{2(s)} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de ZnI_2 em 100 ml de álcool etílico a 298 K

massa de ZnI_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
19,15	6,000	-3,296
26,10	8,177	-4,101
35,52	11,13	-5,902
45,22	14,17	-7,527
50,07	15,69	-8,314
62,84	19,69	-10,42

$$\Delta_1 H = -52,88 \pm 0,35 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 17 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}_{(s)} + \text{Solução de } \text{ZnI}_2 \longrightarrow \text{Solução de } (\text{ZnI}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de Solução de álcool etílico a 298 K.

m_{ZnI_2} (mg)	$n_{\text{ZnI}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
12,04	3,770	10,29	7,558	1,560
19,15	6,000	16,36	12,02	2,603
26,10	8,177	22,25	16,34	3,458
50,07	15,69	42,72	31,38	6,582
62,84	19,69	53,62	39,38	7,936

$$\Delta_2 H = 20,59 \pm 0,24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 18 - Efeito térmico do processo $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{aapH}_{(s)} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de $(\text{ZnI}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
17,46	2,952	1,910
26,75	4,522	2,856
43,19	7,302	4,695
51,79	8,756	5,464
63,53	10,74	6,661

$$\Delta_3 H = 62,74 \pm 0,46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

g) Ciclo Envolvendo o Aduto de Iodeto de Cádmio

Tabela 19 - Efeito térmico do processo $\text{CdI}_{2(s)} + \text{Solvente}$
 $\longrightarrow$ Solução de CdI_2 em 100 ml de álcool etílico a 298 K.

massa de CdI_2 (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,88	2,971	0,3820
21,22	5,794	0,8800
31,90	8,711	1,284
38,83	10,60	1,640
47,08	12,86	2,014
59,57	16,27	2,557

$$\Delta_1 H = -15,48 \pm 0,19 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 20 - Efeito térmico do processo $2 \text{ aapH}_{(s)} + \text{Solução de } \text{CdI}_2 \longrightarrow \text{Solução de } (\text{CdI}_2 + 2 \text{ aapH})$ em 100 ml de Solução de álcool etílico a 298 K.

m_{CdI_2} (mg)	$n_{\text{CdI}_2} \times 10^5$ (moles)	m_{aapH} (mg)	$n_{\text{aapH}} \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
10,88	2,971	8,10	5,950	1,347
21,22	5,794	15,80	11,61	2,510
31,90	8,711	23,71	17,42	3,663
38,83	10,60	28,90	21,23	4,410
47,08	12,86	35,04	25,74	5,514

$$\Delta_2 H = 21,21 \pm 0,18 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 21 - Efeito térmico do processo $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{aapH} + \text{Solvente} \longrightarrow \text{Solução de } (\text{CdI}_2 + 2 \text{ aapH})$ em álcool etílico a 298 K.

massa do aduto (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
9,50	1,488	1,087
20,78	3,254	2,170
32,47	5,085	3,341
40,34	6,318	4,332
50,39	7,892	5,305
57,15	8,950	6,014

$$\Delta_3 H = 67,31 \pm 0,43 \text{ kJ mol}^{-1}$$

h) Dissoluções da aapH

Tabela 22 - Efeito térmico do processo $\text{aapH}_{(s)} + 1,2 \text{ Dicloro-etano} \longrightarrow \text{Solução de aapH em 1,2 dicloroetano.}$

massa de aapH (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
5,348	3,928	1,003
7,275	5,343	1,309
9,465	6,952	1,660
16,38	12,03	2,841
27,69	20,34	4,733
33,07	24,29	5,600

$$\Delta H = 23,28 \pm 0,17 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Tabela 23 - Efeito térmico do processo $\text{aapH}_{(s)} + \text{alcool etílico} \longrightarrow \text{Solução de aapH em alcool etílico.}$

massa de aapH (mg)	$n \times 10^5$ (moles)	Q_{OBS} (J)
11,41	8,380	1,887
16,06	11,80	2,614
21,55	15,83	3,492
28,51	20,94	4,483
55,20	40,54	8,570

$$\Delta H = 21,40 \pm 0,20 \text{ kJ mol}^{-1}$$