

ADUTOS ENTRE HALETOS DA FAMÍLIA DO ZINCO
COM HEXAMETILFOSFORAMIDA E TRIFENILFOSFI
NÓXIDO: UM ESTUDO TERMOQUÍMICO

JOSÉ CLAUDIO DE QUEIROZ
Tese de Doutorado

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



UNICAMP

COORDENAÇÃO DOS CURSOS DE PÓS-GRADUAÇÃO

AUTORIZAÇÃO PARA QUE A UNICAMP POSSA FORNECER, A PRE-
ÇO DE CUSTO, CÓPIAS DA TESE A INTERESSADOS

Nome do Aluno: José Claudio de Queiroz

Nº de Identificação: 765238

Endereço para Correspondência: Instituto de Química-UNICAMP

Curso: Química/Química Inorgânica

Nome do Orientador: Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas

Título da Dissertação ou Tese: ADUTOS ENTRE NALETOS DA FAMÍLIA DO ZINCO
COM HEXAMETILFOSFORANIDA E TRIFENILFOSFINÓXIDO; UM ESTUDO TERMOQUÍMICO

Data proposta para a Defesa: 11/08/83

(O Aluno deverá assinar um dos 3 itens abaixo)

1) Autorizo a Universidade Estadual de Campinas a partir des-
ta data, a fornecer, a preço de custo, cópias de minha Dissertação ou
Tese a interessados.

11
Data

assinatura do aluno

2) Autorizo a Universidade Estadual de Campinas, a fornecer, a
partir de dois anos após esta data, a preço de custo, cópias de minha
Dissertação ou Tese a interessados.

11
Data

assinatura do aluno

3) Solicito que a Universidade Estadual de Campinas me consul-
te, dois anos após esta data, quanto à minha autorização para o forne-
cimento de cópias de minha Dissertação ou Tese, a preço de custo, a in-
teressados.

22/12/82.
Data

José Claudio de Queiroz
assinatura do aluno

De acordo

Aécio Pereira Chagas
Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

ADUTOS ENTRE HALETOS DA FAMÍLIA DO ZINCO COM
HEXAMETILFOSFORAMIDA E TRIFENILFOSFINÓXIDO :
UM ESTUDO TERMOQUÍMICO

JOSÉ CLAUDIO DE QUEIROZ

Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas

Campinas (SP) - 1983

Dedico este trabalho:

À Ana, minha esposa pela
compreensão, carinho e
amor.

Aos meus filhos:
Claudio, Francio,
Ana Claudia e
Paulo Cristiano ,
pelo que representam
para mim.

AGRADECIMENTOS

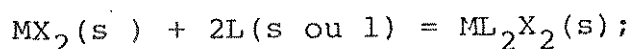
Meus sinceros agradecimentos:

- ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas, orientador e amigo, pela compreensão e apoio durante toda execução deste trabalho;
- a Universidade Federal do Ceará pela oportunidade oferecida;
- a Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas;
- a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Plano de Capacitação Docente (PICD), pela bolsa de estudos concedida;
- a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo auxílio financeiro concedido;
- aos Profs.Drs. Claudio Airoidi, Eduardo Joaquim de Souza Vichi, Pedro Oliver Dunstan Lozano, Yoshitaka Gushikem, pelas sugestões;
- aos colegas Otom A. de Oliveira, Francisco P. Assunção, Joaquim Matias B. Lima, Maria Lucia Caetano, José de Alencar Simoni, Francisco de Assis Pereira Matos e Francisco dos Santos Dias, pelas discussões e amizade;
- Sra. Neusa Maria Couto de Moraes, Srta. Cássia Regina Rigoleto, pela colaboração na purificação de solventes e na realização de algumas medidas;
- aos Srs. André Conrado Breda, Carlos Feliciano Rodrigues e Luiz Euclides Fontana, pela ajuda na parte de vidraria;
- à Sra. Marilza Vezehaci Roque pelo excelente trabalho datilográfico;
- aos professores e funcionários do Instituto de Química que de uma forma ou de outra, colaboraram neste trabalho.

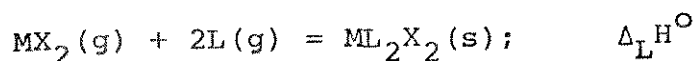
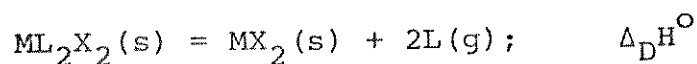
RESUMO

Os adutos de fórmulas gerais $M(\text{HMPA})_2X_2$ ($M = \text{Zn}$, Cd e Hg ; $X = \text{Cl}$, Br e I ; HMPA = hexametilfosforamida e $M(\text{TPPO})_2X_2$ ($M = \text{Zn}$, Cd e Hg ; $X = \text{Br}$ e I e TPPO = trifenilfosfinóxido) foram preparados e caracterizados por análise elementar, espectroscopia infravermelho, análise térmica e espectrometria de massa.

Utilizando a calorimetria em solução e ciclos termoquímicos convenientes, determinou-se a variação de entalpia padrão da reação ($\Delta_r H^\circ$).



Com este dado e outros da literatura (entalpias de formação e sublimação dos sais e ligantes) calculou-se a entalpia padrão de formação dos adutos ($\Delta_f H^\circ$) e também as variações de entalpia associadas às reações:



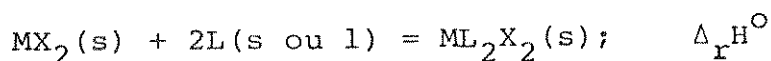
A entalpia da ligação metal-oxigênio ($\Delta H^\circ(\text{MO})$) foi também estimada. Discute-se a acidez e a basicidade relativas das diferentes espécies.

Observa-se certas correlações entre as diferentes quantidades termoquímicas determinadas, envolvendo os adutos supra citados e outros análogos já estudados.

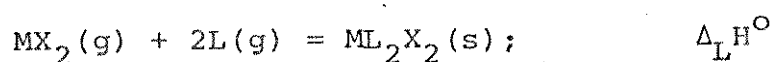
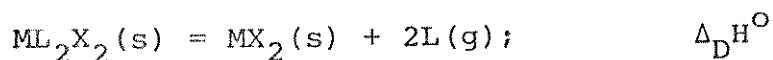
SUMMARY

The adducts of general formulas $M(\text{HMPA})_2X_2$ ($M = \text{Zn, Cd}$ and Hg ; $X = \text{Cl, Br}$ and I ; $\text{HMPA} = \text{hexamethylphosphoramide}$) and $M(\text{TPPO})_2X_2$ ($M = \text{Zn, Cd}$ and Hg ; $X = \text{Br}$ and I ; $\text{TPPO} = \text{triphenylphosphine oxide}$) were prepared and characterized through elemental analysis, infrared spectroscopy, thermal analytical and mass spectrometry.

By using solution calorimetry and thermochemical serial cycles, the standard enthalpy variation for the following reaction, were determined:



With this datum and data that were taken from the literature (standard formation and standard sublimation enthalpies of the salts and ligands), the standard formation enthalpy of the adducts ($\Delta_f H^\circ$) and also the enthalpy variations of the following reactions, were calculated:



The enthalpy of the bond metal-oxygen ($\Delta H^\circ(\text{MO})$) was also determined. It is discussed the relative acidity and basicity of the different species. It was observed certain correlations among the thermochemically determined data, when these adducts and others similar adducts previously described in the literature are considered.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

pm	= picometro
λ	= comprimento de onda
nm	= nanometro
ν	= frequência
$\Delta\nu$	= variação de frequência
s	= sólido
l	= líquido
g	= gasoso
n	= quantidade de substância
T	= temperatura termodinâmica
P	= pressão
ξ	= grau de avanço de reação
X°	= função padrão
K	= Kelvin
t	= tempo
R	= constante universal dos gases
$^\circ\text{C}$	= grau Celsius
ΔU	= variação de energia interna
ΔH°	= variação de entalpia padrão
$\Delta_s H^\circ$	= variação de entalpia padrão de dissolução
$\Delta_r H^\circ$	= variação de entalpia padrão ácido-base
$\Delta_r H^\circ(\text{sol})$	= variação de entalpia padrão ácido-base em soluções
$\Delta_f H^\circ$	= variação de entalpia padrão de formação
$\Delta_c U^\circ$	= variação de energia interna padrão de combustão
$\Delta_c H^\circ$	= variação de entalpia padrão de combustão
$\Delta_D H^\circ$	= variação de entalpia padrão de decomposição
$\Delta_L H^\circ$	= variação de entalpia padrão reticular

$\Delta_g H^\circ$	= variação de entalpia padrão de reação em fase gasosa
$\Delta H^\circ (MO)$	= variação de entalpia padrão da ligação metal-oxigênio
$\Delta_{sub} H^\circ$	= variação de entalpia padrão de sublimação
$\Delta_{vap} H^\circ$	= variação de entalpia padrão de vaporização
kJ	= quilojoule
W	= trabalho
q	= calor
HMPA	= Hexametilfosforamida
TPPO	= Trifenilfosfinóxido
TEPO	= Trietilfosfinóxido
TBPO	= Tribenzilfosfinóxido
sol	= solução
EtOH	= Etanol
MeOH	= Metanol
DXNO	= 1,4-Dioxano
ATNA	= Acetona
DCE	= 1,2-Dicloroetano

ÍNDICE

Página

1. INTRODUÇÃO.....	
1.1 Adutos.....	
1.2 Família do Zinco.....	
1.3 Ligantes Fosfinóxidos.....	
1.4 Adutos entre Fosfinóxidos e Haletos Metálicos....	
1.5 Objetivos.....	
1.6 Bibliografia.....	

PARTE EXPERIMENTAL

2. SOLVENTES E REAGENTES (HALETOS METÁLICOS E LIGANTES) ..	
2.1 Purificação dos Solventes.....	
2.2 Preparação e Purificação dos Haletos Metálicos...	
2.3 Ligantes.....	
2.4 Bibliografia.....	
3. PREPARAÇÃO DOS ADUTOS.....	
3.1 Adutos com a Hexametilfosforamida $ M(HMPA)_2X_2 $	
3.2 Adutos com o Trifenilfosfinóxido $ M(TPPO)_2X_2 $	
3.3 Bibliografia.....	
4. CARACTERIZAÇÃO DOS ADUTOS.....	
4.1 Análises Químicas.....	
4.2 Análises Térmicas.....	
4.2.1 Termogravimetria.....	
4.2.2 Ponto de Fusão.....	
4.3. Espectrometria de Massa.....	
4.4 Espectrometria Infravermelho.....	
4.5 Bibliografia.....	
5. DETERMINAÇÕES TERMOQUÍMICAS E RESULTADOS OBTIDOS.....	
5.1 Introdução, Descrição do Aparelho e das Técnicas.	
5.2 Entalpia Padrão de Dissolução ($\Delta_s H^0$).....	
5.3 Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta_r H^0$).....	
5.4 Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base em Solução $ \Delta_r H(sol) $	

5.5	Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta_f H^\circ$).....
5.6	Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos ($\Delta_D H^\circ$).....
5.7	Entalpia Padrão Reticular dos Adutos ($\Delta_L H^\circ$).....
5.8	Entalpia da Ligação Metal-Oxigênio ($\Delta H^\circ(MO)$).....
5.9	Bibliografia.....
6.	CONCLUSÃO.....
6.1	Bibliografia.....

1. INTRODUÇÃO

No Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, está sendo desenvolvido uma ampla pesquisa envolvendo a Química de Adutos. Este trabalho por exemplo faz parte de uma sistemática para o estudo termoquímico dos adutos de haletos da família do zinco, com bases orgânicas de Lewis, que se ligam pelo oxigênio (oxo-bases), como fosfinóxidos, amidas, etc.

1.1. Adutos

Recentemente, AIROLDI e CHAGAS(1) fizeram um apanha do sobre a Química de adutos no Brasil. O relato dos referidos pesquisadores, resume a história da Química destes compostos, desde o seu início em 1937 com os trabalhos do Prof. HEINRICH RHEINBOLDT na Universidade de São Paulo, até 1981. Destacaram a importância dos adutos no panorama da Química; o que foi feito e o que estava sendo feito em todo país, pelos vários grupos de pesquisadores envolvidos neste campo de pesquisa Química.

Os adutos que falamos, são compostos que resultam de uma interação do tipo doador-aceitador (ácido-base de Lewis), sendo que as suas espécies formadoras são neutras (moléculas) (2, 3,4).

LINDQVIST(2), ao definir a interação doador-aceitador na formação de um aduto, mencionou acontecer um aumento do número de coordenação associado a um ganho de energia, e que portanto, ganham destaques neste tipo de interação, os aspectos

tos estruturais e energéticos.

As interações doador-aceitador nos adutos, cobrem uma ampla gama de valores de energia, desde interações muito fracas do tipo de Van der Waals, de alguns kJ/mol até muito fortes, como numa ligação covalente, envolvendo centenas de kJ/mol (3). Daí a importância do estudo da energética de formação dos mesmos. Acresce-se que os adutos podem ser considerados compostos modelos para interações soluto-solvente, solvente-solvente, enzimas-substrato, etc.

1.2. Família do Zinco

A família do zinco, o grupo - IIB da tabela periódica, é constituída dos elementos zinco, cádmio e mercúrio. Estes elementos, não apresentam múltiplas valências, e também não possuem estados de oxidação maiores que M(II). Em todos seus compostos, os subníveis d destes elementos permanecem completos, e não sofre efeitos de estabilização por campo cristalino (5,6). O mercúrio é o único que frequentemente aparece na forma de Hg(I), ou seja, Hg_2^{2+} (5).

São conhecidos todos os compostos desta família com os halogênios (F, Cl, Br, I), em que o metal está no estado de oxidação II.

Os haletos de zinco (cloreto, brometo e iodeto), possuem geometria tetraédrica, coordenando em torno de cada átomo metálico, quatro haletos e cada haleto fica coordenado a dois átomos de metal. O cloreto de zinco apresenta uma estrutura cristalina formado por grupos tetraédricos ZnCl_4 , que compartilham todos os vértices. As estruturas cristalinas do brometo

to e iodeto de zinco não são conhecidas detalhadamente (7).

Com o cádmio os haletos (cloreto, brometo e iodeto), apresentam geometria octaédrica, ficando cada átomo de cádmio coordenado a seis haletos, e cada haleto coordenado a três átomos de cádmio. A estrutura cristalina do iodeto é constituída de camadas hexagonais compostas de íons I^- , em que os íons Cd^{2+} ocupam todos os buracos octaédrico entre pares alternados destas camadas (7).

Os haletos de mercúrio, apresentam estruturas octaédricas destorcidas em torno do átomo metálico. Nestes compostos, o átomo de mercúrio fica também envolvido por seis haletos, sendo que apenas dois coordena direto ao metal, enquanto que os quatro outros ficam ligados por forças de Van der Waals. Cada haleto também fica envolvido por três átomos de mercúrio, coordenando-se a um deles e ligando-se aos outros dois por forças de Van der Waals. Quanto as estruturas cristalinas, o cloreto e o brometo de mercúrio podem ser descritos como tendo também estruturas como os compostos de cádmio, porém muito destorcidas. O HgI_2 (vermelho), tem uma estrutura de camada na qual cada átomo de mercúrio tem quatro vizinhos equidistantes arranjados tetraedricamente (5,7).

Na formação dos adutos, os haletos metálicos funcionam como espécies aceitadoras de elétrons (ácidos de Lewis), e ao interagirem com as espécies doadoras (Ligantes, base de Lewis), ocorrerão rompimentos de ligação metal-haleto e formação de ligação metal-ligante.

O zinco é considerado o ácido mais duro dos três metais da família II-B, e portanto tem tendência para formar compostos mais estáveis com bases duras, isto é, fluor, cloro ou

ligantes contendo oxigênio como átomo doador. O mercúrio, ao contrário do zinco, é considerado um ácido mole, tem por conseguinte maior preferência por bases moles: bromo, iodo ou ligantes, contendo enxofre, nitrogênio ou fósforo como átomos doadores. O cádmio apresenta comportamento intermediário, entre o zinco e o mercúrio (8).

1.3. Ligantes Fosfinóxidos

A Química dos aspectos preparativos destes compostos, tem sido bastante revisada na literatura (9-12). Aqui iremos mencionar apenas algumas peculiaridades da química destes compostos, citadas na revisão de KARAYANNIS e colaboradores (13); e que são particularmente importantes no estudo das interações doador-aceitador (ácido-base de Lewis), na formação de adutos com estes compostos.

Os fosfinóxidos que iremos nos referir, são os ligantes monodentados pertencentes a categoria $(RR'R''PO)$, em que R, R' e R'' podem ser: substituintes orgânicos, halogênios ou hidrogênio.

Nos fosfinóxidos, a energia de dissociação da ligação PO, é da ordem de 500 a 630 kJ mol^{-1} enquanto que, a da ligação NO nos aminóxidos é da ordem de 200-290 kJ mol^{-1} (14). Esta diferença de energia, é um indicativo do envolvimento $p\pi-d\pi$ na ligação PO (14). O comprimento da ligação PO nestes compostos, fica situado na faixa de 144 a 156 pm, obviamente mais curto que o calculado para uma ligação sigma pura (15).

As propriedades físicas e químicas dos fosfinóxidos são largamente influenciadas pelo tipo de substituinte ligado

ao átomo de fósforo (13).

As correlações entre as frequências de vibração do estiramento $\nu(\text{PO})$, e a eletronegatividade dos substituintes, indicam que a ordem de ligação PO, é aumentada com o aumento da eletronegatividade dos átomos ou grupos substituintes no átomo de fósforo (16).

Com respeito as interações doador-aceitador estes compostos atuam como doadores de par de elétrons (base de Lewis) para aceptadores inorgânicos (ácidos de Lewis) (2). GROENEVED, foi o primeiro a sugerir que o POCl_3 coordena com íons metálicos através do oxigênio da fosforila (17).

Esta sugestão foi logo confirmada por várias determinações cristalográficas de adutos de POCl_3 ou fosfinóxidos, com haletos metálicos (18-20). Em adição aos dados cristalográficos, surgiram na mesma época, os estudos espectroscópicos de adutos entre fosfinóxidos com haletos metálicos. Nestes estudos invariavelmente foi identificado, um deslocamento da frequência de vibração do estiramento $\nu(\text{PO})$, para a região de frequências mais baixas, com a formação do complexo (21-26). E a partir destes estudos, ficou então evidenciado que em complexos com ligantes fosfinóxidos, é o oxigênio da fosforila que funciona como átomo doador.

1.4. Adutos entre Fosfinóxidos e Haletos Metálicos

Os adutos envolvendo fosfinóxidos (R_3PO) e haletos metálicos (MX_n), são bastante numerosos, e alguns já são conhecidos desde o século passado.

Revisões bastante completas foram realizadas por KARAYANNIS e colaboradores em 1971 (13), e posterior por MASSA

BINI em 1976 (27).

No caso de adutos envolvendo a família do zinco, os estudos tiveram início em 1861, quando HOFFMANN (28) descreveu a preparação do aduto $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{TEPO}$.

A grande maioria dos trabalhos existentes na literatura sobre esta classe de adutos, envolve aspectos de preparação, caracterização e estudos estruturais em vários níveis. E tendo em vista que os estudos termoquímicos são muito raros, e no caso da família do zinco, praticamente existem só os realizados no Instituto de Química da UNICAMP que são: a) Termoquímica de adutos entre Trifenilfosfinóxido e cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II (20,30); b) Termoquímica de adutos entre Tribenzil e Trietilfosfinóxidos com cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II) (31,32). Portanto, não iremos fazer aqui uma revisão atualizada do campo, por fugir do nosso objetivo. Entretanto, citaremos de maneira sucinta, alguns dos estudos realizados que nos parecem relevantes para este trabalho.

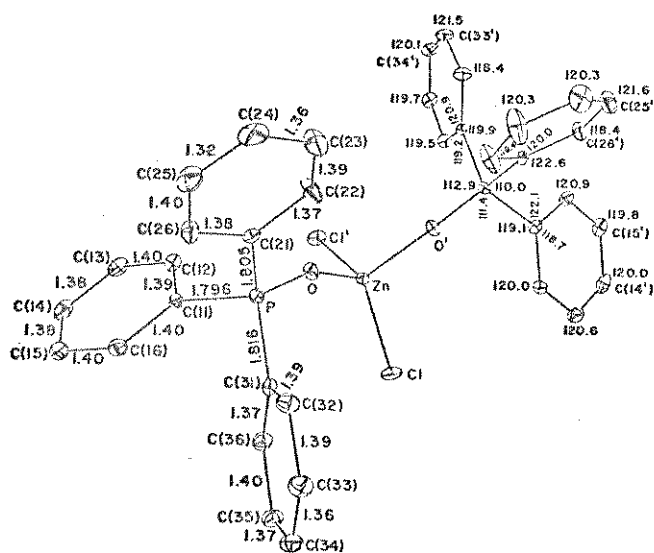
COTTON e colaboradores (24) estudaram o efeito da complexação na frequência de vibração do estiramento $\nu(\text{PO})$. Os deslocamentos observados em $\nu(\text{PO})$, foram interpretados como sendo resultantes da variação da constante de força K_{PO} , ocasionada por uma diminuição de retrodoação $\text{p}\pi\text{-d}\pi$ ($\text{O} \rightarrow \text{P}$), com a complexação, e conseqüentemente, uma diminuição na ordem da ligação PO .

KINEL e colaboradores (33) e recentemente ALVES (34) estudaram os complexos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ e $\text{SbCl}_5 \cdot \text{TMPO}$, e comprovaram que não se pode correlacionar a magnitude da frequência do estiramento $\nu(\text{PO})$, com o poder doador dos fosfinóxidos.

GOLDSTHEIN e colaboradores (35), determinaram as en

talpias de formação de uma série de complexos formados entre $(C_2H_5)SnX_2$ ($X = Cl, Br$), $(C_4H_9)SnX_2$ ($X = Cl, Br$) e $(C_4H_9)SnCl_3$ e fosfinóxidos. Não obtiveram correlação entre a variação de frequência e variação de entalpia, mas observaram que a magnitude da entalpia de formação, é afetada substancialmente por dois fatores: o grau de alquilação do haleto e o caráter do substituinte no átomo de fósforo.

Em dois trabalhos recentes de grupos distintos (36,37), foram feitos estudos de difração de raio-X para o aduto $Zn(TPPO)_2Cl_2$. Os resultados por eles obtidos indicam que o $Zn(TPPO)_2Cl_2$ tem uma estrutura tetraédrica distorcida, na qual é verificado que cada átomo de zinco está ligado a dois átomos de oxigênio e a dois átomos de cloro. A estrutura obtida para o $Zn(TPPO)_2Cl_2$, é mostrada na figura (1.4.1), conjuntamente com os dados de comprimentos e ângulos de ligação.



. View of the title complex showing the atom-numbering scheme and selected bond distances (Å) and angles (°). Additional angles not shown are: P-C(21)-C(22), 117.4; O-P-C(21), 108.8; C(21)-P-C(31), 107.8; C(31)-P-C(11), 105.9°. Average e.s.d.'s are as follows: P-C, 0.007; C-C, 0.01 Å; O-P-C, 0.3; C-P-C, 0.3; P-C-C, 0.5; C-C-C, 0.8°.

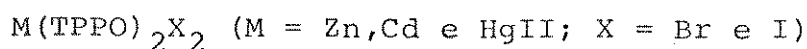
Figura (1.4.1) (da ref. 36)

1.5. Objetivos

O presente trabalho, é uma continuação de um estudo sistemático de adutos entre haletos da família do Zinco, com ôxo-bases orgânicas, no caso, Trifenilfosfinóxido e Hexametilfosforamida; e que tem como objetivo geral, a caracterização energética das interações doador-aceitador, utilizando quantidades termodinâmicas.

Os objetivos específicos são relacionados a seguir:

1) Preparação dos Adutos:

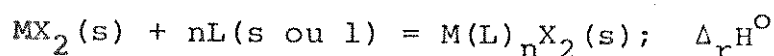


2) Caracterização dos adutos obtidos por:

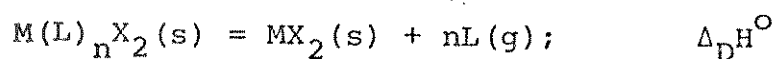
- Análise elementar (metal, haleto e ou nitrogênio)
- Análise Térmica (Termogravimetria e Ponto de Fusão)
- Espectroscopia Infravermelho
- Espectrometria de Massa

3) Determinar as quantidades termodinâmicas usando calorimetria em solução e ciclos termoquímicos convenientes, para as seguintes reações:

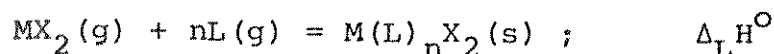
- Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base



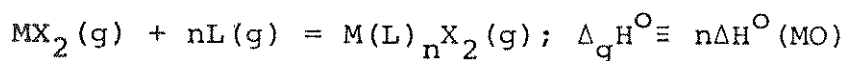
- Entalpia Padrão de Decomposição



- Entalpia Padrão Reticular



- Entalpia Padrão da Ligação Metal-Oxigênio



$$\text{ou } \Delta\text{H}^{\circ}(\text{MO}) = 1/n \Delta_{\text{g}}\text{H}^{\circ}$$

- Calcular também a entalpia de formação dos adutos $\Delta_{\text{f}}\text{H}^{\circ}$.

4) Estabelecer correlações entre as quantidades termodinâmicas obtidas com a acidez e basicidade dos ligantes.

5) Verificar o comportamento da banda $\nu(\text{PO})$, correspondente a vibração do estiramento da ligação PO, perante os dados termoquímicos.

1.6. Bibliografia

- (1) C. Airolidi e A.P. Chagas, "A Química dos Adutos no Brasil: de 1934 a 1981", Química Nova, 6(1), 13 (jan. 1983).
- (2) I. Lindqvist, "Inorganic Adducts Molecules of Oxo-Compounds", Springer Verlag, Berlin (1963).
- (3) W.B. Jensen, "The Lewis acid-base concepts", Wiley-Interscience Publication, New York (1980).
- (4) V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York (1978).
- (5) B.Y. Aylett, "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury", Pergamon Press, Oxford (1973).
- (6) F.D. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3a. ed. Interscience Publishers, London (1973).

- (7) A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 4a. ed. Clarendon, Oxford (1975).
- (8) J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers (1972).
- (9) J.R. Cox and O.B. Ramsay, Chem. Rev., 64, 317 (1964).
- (10) K.D. Berlin and G.B. Butler, Chem. Rev., 60, 243 (1960).
- (11) H. Teichmann and G. Hilgetag, Angew. Chem., 79, 1077 (1967); Internat. Edit., 6, 1013 (1967).
- (12) H. Normant, Angew. Chem., 79, 1029 (1967); Internat.Edit., 6, 1046 (1967).
- (13) N.M. Karayannis, C.M. Mikulski and L.L. Pytlewski, Inorg. Chim. Acta Rev., 5, 69 (1971).
- (14) S.B. Hartley, W.S. Holmes, J.K. Jacques, M.F. Mole and J.C. McCoubrey, Quart. Rev., 17, 204 (1963).
- (15) J.R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc. 78 5709 (1956).
- (16) J.V. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum and J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., 76, 5185 (1954).
- (17) W.L. Groeneveld, Recl. Trav. Chim., 75, 594 (1956).
- (18) I. Lindqvist and C.I. Brändén, Acta Crystallogr., 12, 642 (1959).
- (19) C.I. Brändén and I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 14, 726 (1960).
- (20) C.I. Brändén, and I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 15, 167 (1961).
- (21) J.C. Sheldon and S.Y. Tyree, J. Am. Chem. Soc., 80, 4775 (1958).

- (22) I. Lindqvist and G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1753 (1959).
- (23) M.J. Frazer, W. Gerrard and J.K. Patel, *J. Chem. Soc.*, 726 (1960).
- (24) F.A. Cotton, R.D. Barnes and E. Bannister, *J. Chem. Soc.*, 2199 (1960).
- (25) P.O. Kinnel, I. Lindqvist and M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.* 13, 1159 (1959).
- (26) R. Gut and G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 42, 2156 (1959).
- (27) A.C. Massabini, *Eclética Química* 1, 81 (1976).
- (28) A.W. Hoffman, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 1, 7 (1861).
- (29) R.A. Jorge "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)", Tese de Mestrado, I.Q. - UNICAMP (1976).
- (30) R.A. Jorge, C. Airolidi and A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Dalton*, 156 (1978).
- (31) J.C. Queiroz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trifenilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)" Tese de Mestrado, I.Q. - UNICAMP (1979).
- (32) J.C. Queiroz, C. Airolidi and A.P. Chagas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1207 (1981).
- (33) P.O. Kinnel, I. Lindqvist and M. Zackrisson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 190 (1959).
- (34) O.L. Alves "Estudo da Natureza de Coordenação por Análise Vibracional de Complexos de SbCl_5 e Ligantes O- e N-Doadores", Tese de Doutorado, I.Q. - UNICAMP (1977).

- (35) I.P. Gol'dsthein, A.A. Muratova, E.N. Gur'yanova, V.P. Plekhov, T.A. Pestova, É. S. Shcherbakova, R.R. Shifrina and A.N. Pudovik, J. Gen. Chem. (URSS), 45, 1653 (1975).
- (36) J.P. Rose, R.A. Lalancette, J.A. Potenza and H.L. Schugar, Acta Cryst. B36, 2409 (1980).
- (37) C.A. Kosky, J.-P. Gayda, J.F. Gibson, S.F. Jones and D.J. Williams, Inorg. Chem. 21, 3173 (1982).

PARTE EXPERIMENTAL

2. Solventes e Reagentes (Haletos Metálicos e Ligantes)

Neste capítulo, far-se-á uma descrição dos métodos de purificação dos solventes, preparação e purificação dos haletos metálicos e ligantes, bem como os métodos de preparação dos adutos.

2.1. Purificação dos Solventes

Acetona (Carlo Erba)

Primeira destilação, secagem por uma noite com sulfato de calcio anidro, refluxo por duas horas, e em seguida destilação. Recolheu-se a fração entre 56-56,5°C, rejeitando-se os 50 ml da fração inicial (1,2). T.E. da literatura (3) = 56,2°C.

Acetato de Etila (Carlo Erba)

Ao acetato de etila, adicionou-se anidrido acético e ácido sulfúrico concentrado, a mistura foi então refluxada por quatro horas e depois destilada. O destilado foi tratado com carbonato de potássio anidro e redestilado na faixa de temperatura 77-77,5°C (4). T.E. da literatura (3) = 77,2°C.

Alcool Etilico (QUEEL)

a) Para medidas calorimétricas: método de desidratação pelo óxido de cálcio (5). Adicionam-se cerca de 200 g de óxido

de cálcio recém calcinado a 900°C por duas horas a 1 litro de etanol, deixa-se ferver em refluxo por 24 horas e destila-se. T. E. = $78-78,5^{\circ}\text{C}$.

b) Para sínteses e purificações: método de LUND e BJERRUM (6). O etanol após ter sido desidratado com óxido de cálcio é ainda refluxado por uma hora com etilato de magnésio e depois novamente destilado a $78,3^{\circ}\text{C}$. T.E. da literatura (3) = $78,5^{\circ}\text{C}$.

Alcool Metílico (QUEEL)

Para fins preparativos e medidas calorimétricas, foi purificado e secado por tratamento idêntico ao alcool etílico. Recolheu-se a fração que destilou a $64,5^{\circ}\text{C}$. T.E. da literatura (3) = $64,96^{\circ}\text{C}$.

Benzeno (Carlo Erba)

Tratamento por um dia com cloreto de cálcio anidro, de_u canta-se, em seguida secagem com fitas de sódio metálico por uma noite e destila-se (1). T.E. 80°C . T.E. da literatura (3) = $80,1^{\circ}\text{C}$.

Clorofórmio (Carlo Erba)

Tratamento sob agitação com ácido sulfúrico concentra_u do durante 30 minutos, e em seguida lavado com água repetidas vezes, até pH neutro. Depois, secagem por uma noite com sulfa_u to de cálcio anidro, destilado e guardado em frasco escuro sob o resguardo da luz (7). T.E. $61,5^{\circ}\text{C}$. T.E. da literatura (3) = $61,7^{\circ}\text{C}$.

1,2 Dicloroetano (Carlo Erba)

Secagem por uma noite com P_2O_5 e destilado (8). T.E. $83,5^{\circ}C$. T.E. da literatura (3) = $84^{\circ}C$.

Éter Etílico (Carlo Erba)

Secagem com cloreto de cálcio por 24 horas e destilado. Em seguida secagem com fitas de sódio e redistilado (1). T.E. $34,5^{\circ}C$. T.E. da literatura (3) = $34,5^{\circ}C$.

Éter de Petróleo (Ligroina, fração $80-100^{\circ}C$, comercial)

Primeira destilação, colheu-se a fração de $80-100^{\circ}C$; secagem com cloreto de cálcio anidro, redistilado e guardado com fitas de sódio (1).

2.2. Preparação e Purificação dos Haletos Metálicos

O controle da pureza dos haletos metálicos foi feita através da análise elementar quantitativa (composição centesimal) e os resultados encontram-se na tabela (2.2). A determinação do halogênio foi feita por titulação potenciométrica com nitrato de prata e a do metal, espectrocolorimetricamente com EDTA e indicador colorimétrico adequado. Ver parágrafo 4.1..

Cloreto de Zinco

Foi preparado segundo método descrito por Hamilton e Butler (9). Borbulhou-se cloreto de hidrogênio em éter etílico anidro contendo zinco metálico seco. Depois que todo ácido clo

hídrico reagiu, filtrou-se a solução etéfrica em placa porosa e atmosfera de nitrogênio para eliminar o excesso de zinco colocado previamente. Evaporou-se o filtrado à vácuo, inicialmente a temperatura ambiente até o aparecimento do sólido branco e logo a seguir a 170°C durante oito horas, obtendo-se assim o produto puro.

Brometo de Zinco

Foi obtido adicionando-se lentamente carbonato de zinco (Carlo Erba) a 50 ml de solução 4M de ácido bromídrico, mantendo-se o sistema sob agitação vigorosa até pH fracamente ácido (5 a 6). A mistura resultante foi filtrada em placa porosa para eliminar o excesso de carbonato, e o filtrado foi concentrado em banho-maria. Após resfriamento a solução foi colocada no congelador até total cristalização do brometo de zinco (cerca de 24 horas). O produto foi filtrado e lavado com éter etílico seco e gelado, e depois secado sob vácuo; inicialmente à temperatura ambiente por quatro horas e a seguir a 150°C por três dias.

Iodeto de Zinco

Utilizou-se o produto comercial P.A. (Merck), e por se encontrar ligeiramente amarelado, foi secado previamente à temperatura ambiente protegido da luz, e de quando em quando durante a secagem passava-se um fluxo de nitrogênio seco até tornar-se branco. Este tratamento durou cerca de cinco horas.

Cloreto de Cádmio

O produto comercial (Carlo Erba), foi purificado con

forme método descrito por CHRISTOV (10). Cerca de 6 g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2.1/2 \text{H}_2\text{O}$ foi tratado com 40 ml de cloreto de acetila à temperatura ambiente durante aproximadamente 14 horas com agitação constante. Depois o cloreto de acetila foi removido por filtração à vácuo em placa porosa, e o CdCl_2 sólido foi secado à vácuo durante 12 horas sob aquecimento, brando, aproximadamente a 70°C para evitar a perda de cloro.

Brometo de Cádmio

Foi preparado de modo semelhante ao brometo de zinco fazendo-se reagir o carbonato de cádmio P.A. (Carlo Erba), com a solução de ácido bromídrico.

Iodeto de Cádmio

O produto comercial anidro P.A. (Carlo Erba) antes de ser utilizado, foi secado à vácuo por três horas à temperatura ambiente. Durante a secagem, foi passado sobre o mesmo várias vezes, um fluxo de nitrogênio seco.

Cloreto e Brometo de Mercúrio

Os produtos comerciais P.A. (Carlo Erba) foram apenas secados em linha de vácuo por cerca de três horas antes de serem utilizados.

Iodeto de Mercúrio

O produto comercial P.A. (Carlo Erba) foi primeiramente secado à vácuo durante três horas e em seguida foi sublimado a uma pressão de aproximadamente 5mm de Hg com aquecimento em

banho de óleo a 100°C.

Tabela - (2.2) - Resultados das Análises Químicas dos
Haleto Metálicos

	% de Metal		% de Haleto	
	Observada	Calculada	Observada	Calculada
ZnCl ₂	47,72	47,97	51,70	52,03
ZnBr ₂	28,69	29,03	70,13	70,97
ZnI ₂	20,19	20,48	79,00	79,52
CdCl ₂	61,42	61,32	38,20	38,68
CdBr ₂	40,97	41,29	58,50	58,71
CdI ₂	30,48	30,69		69,31
HgCl ₂	73,16	73,88		26,12
HgBr ₂	55,18	55,66		44,34
HgI ₂	43,88	44,14		55,86

2.3. Ligantes

Hexametilfosforamida (FLUKA) - HMPA

Foi purificada usando o procedimento descrito por BRUSSET e Colaboradores (11). Primeiramente foi secada em peneira molecular 4Å, durante 48 horas. Em seguida foi destilada a pressão reduzida, e coletou-se a terceira fração que destilou a 98°C a uma pressão de aproximadamente 5mm de Hg. O produto foi recolhido e guardado também sobre peneira molecular 4Å, e

em atmosfera de nitrogênio seco.

Trifenilfosfinóxido - TPPO

Foi preparado a partir da Trifenilfosfina conforme o método proposto por MICHAELIS e VON SADEN (12). 26,2g (~0,1 mol) de Trifenilfosfina (Fluka) e 16,0g (~0,1 mol) de bromo (Carlo Erba) foram dissolvidos em benzeno separadamente. As duas soluções foram resfriadas a 0°C e a solução de bromo foi adicionada lentamente para a solução de Trifenilfosfina, sob banho de gelo e mantida em agitação. Formou-se um precipitado amarelo alaranjado que fumea ao ar. Filtrou-se rapidamente, lavou-se com benzeno e em seguida com éter de petróleo. O precipitado foi tratado com 50 ml de solução 4M de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida sob agitação até fervura e observou-se a formação do sólido branco. O trifenilfosfinóxido foi purificado por sucessivas recristalizações (13), dissolvendo-se em benzeno quente e adicionando-se éter de petróleo (ligroina) até a solução tornar-se turva. Logo depois foi resfriada e colocada na geladeira para cristalização do TPPO. O rendimento foi de 80%. P. F. 153-153,5°C. P.F. (Lit.) 152-154°C (12 e 14).

2.4. Bibliografia

- (1) A.I. Vogel, "Análise Orgânica Qualitativa", tradução da 3a. edição inglesa Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro (1978).
- (2) P.E. Wenger and R. Duckert, "Reagents for Qualitative Inorganic Analysis", 1a. ed., (1948).

- (3) R.C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 53rd Edition, The Chemical Rubber Co., Cleveland (1972-1973).
- (4) C.D. Hurd and J.S. Strong, Anal. Chem., 23, 542 (1951).
- (5) F.H. Noyes, J. Am. Soc., 45, 857 (1923).
- (6) H. Lund and J. Bjerrum, Ber., 64, 210 (1931).
- (7) A.I. Vogel, J. Chem. Soc., 1833 (1948).
- (8) S. Sudgen, J. Chem. Soc., 768 (1933).
- (9) R.T. Hamilton and J.A. Butler, J. Chem. Soc., 2283 (1932).
- (10) D. Christov, Comp. Rend. Acad. Bulgare Sci., 2(16), 177(1963)
Chem. Abstr. 60, 1310 g (1964).
- (11) H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin and P. Rajaonera, Bull.
Soc. Chim. France, 3800 (1969).
- (12) A. Michaelis and H.V. Saden, Ann., 229, 285 (1885).
- (13) F.A. Cotton, R.D. Barnes and E. Bannistes, J. Chem. Soc.,
2199 (1960).
- (14) I. Lindqvist and G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 13, 1753
(1959).

3. Preparação dos Adutos

As sínteses de todos os adutos foram efetuadas em condições rigorosamente anídras, pelo fato da maioria dos reagentes e produtos serem sensíveis à umidade. Os haletos metálicos higroscópicos foram manuseados em câmara seca, e todas as preparações foram feitas em linha de vácuo sob atmosfera de nitrogênio seco. O sistema vácuo-nitrogênio está esquematizado na figura (3.1). O balão de reação utilizado com capacidade para 150 ml, contendo duas bocas esmerilhadas 24/40, estando uma delas conectada ao sistema vácuo/N₂, e a outra utilizada para a adição de solventes e ou reagentes. Os solventes e ou reagentes líquidos foram sempre adicionados com seringas de vidro, estando o balão de reação sob atmosfera de nitrogênio seco, após ter sido evacuado.

3.1. Adutos com Hexametilfosforamida. $M(HMPA)_2X_2$: (M = Zn, Cd e Hg; X = Cl, Br e I)

Todos os adutos com a hexametilfosforamida foram preparados segundo um procedimento comum, obedecendo em parte o método descrito por SCHAFER E CURRAN (1).

Para cerca de 5 a 15 mmoles do haleto metálico, foi adicionada hexametilfosforamida em ligeiro excesso, em relação a estequiometria desejada de 1:2 (haleto: ligante). As quantidades dos haletos metálicos e da HMPA usadas nas preparações dos adutos se encontram na tabela (3.1). A mistura em agitação foi então submetida a um aquecimento, até aproximadamente 60°C, para facilitar a dissolução do haleto metálico. Após a total solubilização deste, o aquecimento foi retirado e manteve-se a

SISTEMA VÁCUO / GÁS INERTE

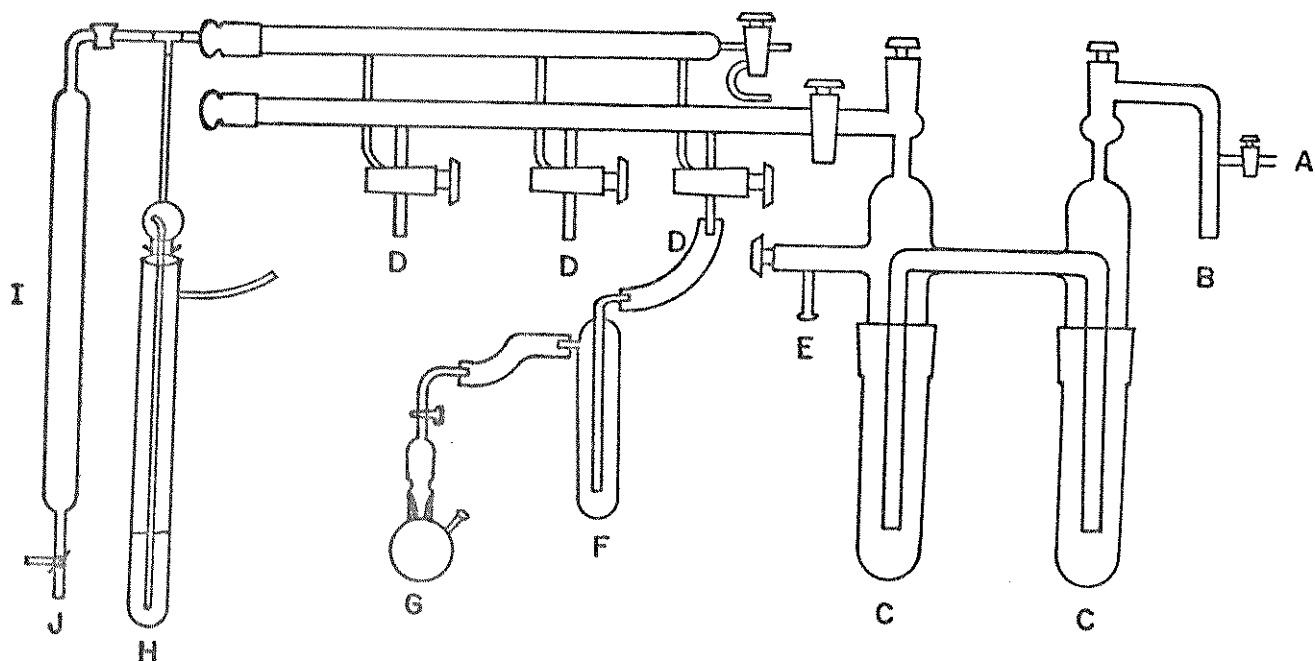


Figura 3.1.

- A = Torneira para entrada de ar.
- B = Saída para bomba de vácuo.
- C = "Traps" de segurança resfriado com N_2 líquido.
- D = Torneiras com ligação vácuo/gás inerte.
- E = Extremidade de sucção mais rápida.
- F = "Trap" para captar excesso de solvente.
- G = Balão de reação.
- H = Selo de segurança e controlador de pressão.
- I = Coluna com agente secante sílica gel.
- J = Entrada para gás inerte.

agitação magnética. E tão logo o sistema se aproximou da temperatura ambiente, ocorreu a precipitação do complexo, que foi completada com a adição de éter de petróleo seco. Deixou-se ainda a mistura em banho de gelo sob agitação magnética por duas horas. Os produtos assim obtidos foram em atmosfera de nitrogênio seco, filtrados em placa porosa, lavados de quatro a cinco vezes com éter de petróleo, para eliminação do excesso de ligante, e depois secados em linha de vácuo durante seis a oito horas.

O aduto $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ é mais sensível ao ar, de difícil manipulação, e para evitar sua decomposição, foi tomada a seguinte precaução: após a filtração em placa porosa, foi primeiramente secado em linha de vácuo por duas horas, para em seguida ser lavado com éter de petróleo e novamente secado em vácuo por duas horas. Sendo que este procedimento, lavagem seguido de secagem foi repetido por quatro vezes. O produto foi estocado sob vácuo em ampolas de vidro e seladas.

3.2. Adutos com o Trifenilfosfinóxido - TPPO $\text{M}(\text{TPPO})_2\text{X}_2$: ($\text{M}=\text{Zn}$, Cd e Hg ; $\text{X} = \text{Br}$ e I)

Com exceção do aduto $\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$, todos demais iodetos e brometos foram preparados seguindo os procedimentos usados por COTTON (2) e PICKARD (3). Reagiu-se cerca de 5 a 10 mmoles do haleto metálico dissolvidos em 15 ml de etanol seco, com trifenilfosfinóxido (em quantidade suficiente para satisfazer a estequiometria 1:2 haleto metálico-ligante) dissolvido também em 25 ml do mesmo solvente. As quantidades dos haletos metálicos e do TPPO na obtenção de cada aduto, encontram-se na tabela (3.1).

A adição da solução alcoólica de TPPO para a solução do haleto metálico, foi efetuada com auxílio de uma seringa de vidro estando a mistura em agitação magnética e sob atmosfera de nitrogênio. Nas preparações com haletos de zinco o sistema foi mantido na temperatura ambiente, e quando se tratava de haletos de cádmio ou mercúrio, o sistema foi aquecido até 50°C. A precipitação dos adutos ocorre imediatamente a adição da solução do ligante, e mesmo assim os sistemas foram mantidos em agitação por mais duas horas, e depois deixados em repouso na geladeira de dois a cinco dias. Os produtos foram filtrados em placa porosa sob atmosfera de nitrogênio seco, e lavados três vezes com etanol seco, e em seguida secados em linha de vácuo durante cerca de seis horas.

Com relação a preparação do aduto $\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$, foram feitas várias tentativas de sínteses obedecendo primeiramente o método executado por Frazer e colaboradores (4), mesmo variando o solvente e as condições de temperatura além de outros procedimentos, não foi possível o seu isolamento.

Obs.: Além dos adutos supracitados e estudados, foram feitas preparações de adutos com trifenilfosfina $\text{MX}_2(\text{TPP})_n$; num total de 13. O estudo não foi levado adiante devido dentre outras a dificuldade de caracterização dos compostos preparados (5-8).

Tabela - (3.1): Dados Relativos aos Reagentes Utilizados na
Preparação dos Adutos

ADUTOS	Haletos-Metálicos m/mg	HMPA v/ml	TPPO m/mg	Solventes
$\text{Zn(HMPA)}_2\text{Cl}_2$	3,28	11,0		Éter de Petróleo
$\text{Zn(HMPA)}_2\text{Br}_2$	2,50	5,0		Éter de Petróleo
$\text{Zn(HMPA)}_2\text{I}_2$	2,12	4,0		Éter de Petróleo
$\text{Cd(HMPA)}_2\text{Cl}_2$	1,37	4,5		Éter de Petróleo
$\text{Cd(HMPA)}_2\text{Br}_2$	2,56	5,0		Éter de Petróleo
$\text{Cd(HMPA)}_2\text{I}_2$	1,90	5,0		Éter de Petróleo
$\text{Hg(HMPA)}_2\text{Cl}_2$	3,16	6,0		Éter de Petróleo
$\text{Hg(HMPA)}_2\text{Br}_2$	4,38	6,0		Éter de Petróleo
$\text{Hg(HMPA)}_2\text{I}_2$	6,25	8,0		Éter de Petróleo
$\text{Zn(TPPO)}_2\text{Br}_2$	3,06		7,60	Etanol
$\text{Zn(TPPO)}_2\text{I}_2$	2,08		3,68	Etanol
$\text{Cd(TPPO)}_2\text{Br}_2$	0,94		1,93	Etanol
$\text{Cd(TPPO)}_2\text{I}_2$	1,86		2,84	Etanol
$\text{Hg(TPPO)}_2\text{Br}_2$	2,12		3,76	Etanol

3.3. Bibliografia

- (1) M. Schafer e C. Curran, Inorg. Chem., 4(5), 623 (1965)
- (2) F.A. Cotton, R.D. Barnes e E. Bannistes, J. Chem. Soc., 2199 (1960).
- (3) R.H. Pickard e J. Kenyon, J. Chem. Soc., 89 (1906).
- (4) M.J. Frazer, W. Gerrard e R. Twaits, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 637 (1963).
- (5) R.C. Evans, F.G. Mann, H.S. Peiser and D. Purdie, J. Chem. Soc. 1209 (1940).
- (6) W. Reppe and W.J. Schweckendiek, Annalen 560, 104 (1948).
- (7) G.B. Deacon and B.O. West, J. Chem. Soc. 5127 (1961).
- (8) G.B. Deacon and B.O. West, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 169 (1962).

4. Caracterização dos Adutos

Os adutos preparados foram caracterizados por:

- Análises Química (Metal, Haleto e Nitrogênio)
- Análises Térmica (Termogravimetria e intervalos de fusão)
- Espectrometria de Massa
- Espectroscopia Infravermelho

4.1. Análises Químicas

Para os adutos com a hexametilfosforamida ($M(\text{HMPA})_2X_2$), foram analisados: metal, haleto e nitrogênio. Enquanto que para os adutos com o trifenilfosfinóxidos ($M(\text{TPPO})_2X_2$), foram analisados apenas metal e haleto. Os resultados destas análises se encontram na tabela (4.1), e confirmam as fórmulas empíricas $M(L)_2X_2$, para os adutos em estudo.

As pesagens para fins analíticos foram realizadas em uma micro-balança METTLER-ME-22, e todas as manipulações para as pesagens foram efetuadas em câmara seca. Para cada tipo de análise, foram feitas em média de duas a três determinações e os métodos empregados em cada caso, serão descritos a seguir.

Análises dos Metais

As determinações dos íons metálicos $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Hg(II)$ foram feitas por titulação complexiométrica, com a utilização de um espectrocolorímetro Methron-Herisan modelo E 1009, para uma melhor identificação do ponto final. As titulações fo

ram realizadas como recomendam FLASCHKA (1) e SCHWARZENBACH (2) usando-se EDTA como agente complexante, em pH 10 (solução tampão de $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) e ericromo T como indicador.

- O Zinco foi analisado pelo método da titulação direta (1), com o acompanhamento espectrofotométrico do ponto final em um comprimento de onda de 665 mμ (3).

- O Cádmio e o Mercúrio, como apresentaram dificuldades para se detectar o ponto final em pH 5 e 6 respectivamente, foram determinados pelo método da titulação por substituição ou deslocamento (1 e 2). Ao aduto de cádmio ou mercúrio, foi adicionado uma solução equimolar Mg-EDTA, e depois titulou-se o magnésio substituído com EDTA, acompanhando-se a viragem no espectrocolorímetro, a um comprimento de onda, $\lambda = 660 \text{ m}\mu$, como (4 e 5).

Análises dos Haletos

Os haletos (cloreto, brometo, iodeto), foram determinados por titulação potenciométrica com nitrato de prata, como descreve VOGEL (6), usando-se um potenciômetro Metrohm Herisan modelo E 536 acoplado ao dosímetro E 535.

Para os adutos de zinco e cádmio as amostras foram dissolvidas em água, e depois as misturas foram aciduladas com ácido nítrico concentrado, e tituladas com nitrato de prata.

Os adutos de mercúrio, onde o haleto não se dissocia totalmente em água, e também pelo fato do mercúrio interagir com o eletrodo, utilizou-se o procedimento recomendado por GONDINHO (7) e citado por SIMONI (8). Cerca de 15 a 20 mg do aduto

de mercúrio, foram dissolvidos em 20 ml de água quente ($\sim 60^{\circ}$). Após a total dissolução adicionou-se de 2 a 3g de zinco metálico P.A. A solução resultante foi então mantida sob agitação magnética durante três horas, em seguida filtrada e titulada como no caso anterior.

Análises de Nitrogênio

O nitrogênio dos compostos com a hexametilfosforamida, foi determinado por modificações do método KJELDAHL, utilizando-se o procedimento recomendado por OGG (9). Preparou-se a mistura para a digestão constituída de aproximadamente 15 mg do aduto, sulfato de potássio, óxido de mercúrio e ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi deixada em digestão durante duas a três horas, e depois tratada com uma solução de hidróxido de sódio e tiosulfato de sódio. Finalmente a amônia produzida foi destilada e recolhida em uma solução concentrada de ácido bórico contendo o indicador misto vermelho de metila e azul de metileno. A amônia assim recolhida foi titulada com uma solução de ácido sulfurico 0,025 M.

4.2. Análise Térmica

4.2.1. Termogravimetria

A análise termogravimétrica dos adutos foi realizada em uma termobalança Perkin Elmer TGS-1.

As curvas TG, foram obtidas em duas relações de aquecimento, 2,5 e $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, mantendo-se o forno sob atmosfera dinâ

Tabela - (4.1) - Resultados das Análises Químicas dos Adutos

Adutos	% Metal		% Haleto		% Nitrogênio	
	Observado	Esperado	Observado	Esperado	Observado	Esperado
Zn(HMPA) $2Cl_2$	13,04	13,21	14,19	14,33	16,77	16,99
Zn(HMPA) $2Br_2$	10,99	11,20	27,21	27,38	14,70	14,40
Zn(HMPA) $2I_2$	9,70	9,65	37,60	37,46	12,33	12,40
Cd(HMPA) $2Cl_2$	20,48	20,75	12,86	13,09	15,77	15,51
Cd(HMPA) $2Br_2$	17,50	17,82	25,09	25,34	13,50	13,33
Cd(HMPA) $2I_2$	15,30	15,51	34,87	35,03	11,50	11,60
Hg(HMPA) $2Cl_2$	31,51	31,85	11,02	11,26	13,65	13,34
Hg(HMPA) $2Br_2$	27,68	27,91	22,04	22,23	11,96	11,69
Hg(HMPA) $2I_2$	24,38	24,68	31,00	31,23	10,42	10,34
Zn(TPPO) $2Br_2$	8,19	8,36	20,22	20,44	-	-
Zn(TPPO) $2I_2$	7,29	7,46	28,70	28,98	-	-
Cd(TPPO) $2Br_2$	13,30	13,56	19,09	19,28	-	-
Cd(TPPO) $2I_2$	11,98	12,18	27,23	27,50	-	-
Hg(TPPO) $2Br_2$	21,68	21,87	17,16	17,43	-	-

mica de nitrogênio, a uma vazão de 25 ml/min.

A massa das amostras oscilou de 0,75 a 1 mg de composto. A faixa de aquecimento variou de -20°C até a temperatura em que 100% da massa inicial foi perdida, isto é, 700°C para os compostos de cádmio e 550°C para os compostos de mercúrio. Os compostos de zinco foram aquecidos até 900°C .

As perdas de massa foram consideradas quando se observou uma mudança perceptível na linha de base, início ou término dos patamares em cada curva TG estudada.

Para as curvas que não apresentaram patamares bem definidos, em particular para os compostos de zinco, utilizou-se os pontos de inflexão da curva como pontos de referência, e a partir dos quais foram calculadas as perdas de massa. Para atribuição das temperaturas referentes ao início e término de cada perda de massa, previamente foi feita uma curva de calibração com base nas temperaturas Cúrie precisamente conhecidas de várias substâncias padrões (10), e então todas temperaturas de interesse em cada curva TG obtida, foram corrigidas.

Procurou-se tirar informações relativas a estabilidade térmica dos compostos, visando principalmente a possível existência dos adutos em fase gasosa. Não faremos aqui uma rigorosa atribuição de fórmulas e massa dos intermediários e produtos gasosos de decomposição. Os resultados que obtivemos com esta técnica não são rigorosamente quantitativos, haja visto existirem vários fatores de natureza instrumental, ou mesmo ligados as características da amostra (11-13) influentes nas condições experimentais, que podem afetar as curvas TG e contribuir como fontes de erro.

Os dados relativos as porcentagens de perda de massa

se encontram na tabela (4.2.1) e as curvas TG obtidas, são apresentadas em escala reduzida nas figuras (4.2.a-c). A seguir faremos uma descrição sumária por tipo de metal e ligante, dos resultados observados para as diversas curvas TG obtidas.

De um modo geral, a curva TG, de um determinado composto poderá representar os seguintes processos ocorridos durante o período de aquecimento para uma dada amostra do composto considerado. Estes processos, poderão ocorrer em etapas distintas como a seguir, ou simultaneos em uma mesma etapa:

a) Vaporização do ligante da massa fundida (como num processo de destilação).

b) Rearranjos com formação de intermediários e fragmentação molecular durante o processo de aquecimento.

c) Eventuais alterações de fase (por exemplo líquido-sólido) decorrentes das transformações a e b.

d) Vaporização do haleto sólido ou líquido.

Adutos com Haletos de Zinco

Para os adutos de zinco, os perfis das curvas termo gravimétricas se apresentaram bastante semelhantes. Demonstraram duas etapas de perdas de massa que não são bem nítidas, isto é, não estão separadas uma da outra por patamares bem definidos. Os adutos com HMPA apresentam as temperaturas de início de decomposição na faixa de 115-145°C e obedecem a seguinte ordem de estabilidade térmica: I > Br > Cl. Para os adutos com o TPPO as temperaturas de início de decomposição são 125 e 135°C.

e indicam também a sequência $I > Br$.

A primeira etapa de perda de massa corresponde a saída do ligante, enquanto que a segunda, corresponde a saída do haleto metálico.

Nos adutos $Zn(HMPA)_2Cl_2$ e $Zn(HMPA)_2Br_2$, após se completar a segunda etapa de perda de massa, ainda permaneceram resíduos de 16% e 18%, respectivamente, da massa inicial, possivelmente constituídos de óxido de zinco. Este fato já foi verificado em estudos de adutos com haletos de zinco (8, 14-18). Os compostos $Zn(TPPO)_2Br_2$ e $Zn(TPPO)_2I_2$, as suas primeiras etapas de perda de massa correspondem quantitativamente a saída das moléculas do ligante e fração do sal. No final após a segunda etapa, não apresentaram resíduo. Dada a proximidade das etapas de perda de massa, que dificultam uma análise mais rigorosa, sob o ponto de vista quantitativo, os resultados são mais satisfatórios para os adutos com HMPA.

Adutos com Haletos de Cádmio

As curvas TG destes compostos, apresentam duas ou mais etapas distintas de perda de massa, com patamares bem definidos entre as mesmas, em quase todos os casos. Começam a se decompor em temperaturas mais baixas que os adutos semelhantes com haletos de zinco, e não deixam resíduo no final.

As temperaturas de início de decomposição dos adutos com a HMPA também obedecem a sequência $I > Br > Cl$. Enquanto aqueles com o TPPO a sequência é invertida $Br > I$.

O aduto $Cd(HMPA)_2Cl_2$, apresenta quatro etapas de perda de massa. De 70 a 253°C, observamos uma perda de 66% da mas

sa total, e corresponde a saída das duas moléculas do ligante em três etapas. As percentagens de massa observadas em cada uma destas três etapas, parecem indicar a saída total da primeira molécula do ligante conjunta com um fragmento da segunda molécula, como da maneira seguinte:

- No intervalo de 70 a 165°C, a perda de massa corresponde à $1\text{HMPA} + \text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- No intervalo de 70 a 225°C, a perda de massa corresponde à $1\text{HMPA} + 2\text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- No intervalo de 70 a 253°C, a perda corresponde à 2HMPA.

Vale salientar que este mesmo tipo de fragmentação da molécula da HMPA é observada também nos dados de espectrometria de massa. A quarta etapa é indicativa da perda do haleto metálico, e se inicia após um longo patamar horizontal que compreende a faixa de temperatura de 253-420°C.

A curva TG referente ao aduto $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$ apresenta três etapas de perda de massa. As duas primeiras se referem a saída das duas moléculas do ligante como se segue:

- De 95 a 216°C a perda de massa corresponde a $1\text{HMPA} + \text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- De 95 a 260°C a perda de massa corresponde a saída total de 2HMPA.

A saída do haleto metálico, correspondente a terceira etapa de perda de massa, só acontece como no composto anterior, depois de uma longa faixa de aquecimento após a saída das duas moléculas do ligante.

As curvas TG, para os adutos $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$, $\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$ e $\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$, apresentam apenas duas etapas de perda de massa. A saída das duas moléculas do ligante ocorre apenas em uma única etapa. Para os adutos $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ e $\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$, a separa

ção entre a primeira e segunda etapa de perda de massa, envolve uma longa faixa de aquecimento, enquanto que para o aduto $\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$ a sua curva TG, apresenta apenas uma inflexão a 350°C que delimita as duas etapas, isto é, indicando o término da saída das moléculas do ligante e ao mesmo tempo início da perda do haleto. Em termos quantitativos os adutos de haletos de cádmio, foram os que apresentaram resultados mais claros.

Adutos com Haletos de Mercúrio

As curvas TG para estes adutos se apresentam muito similares, indicando que a perda de massa total ocorre praticamente em uma única etapa. Não apresentam informações suficientes (patamares ou inflexões acentuadas) para esclarecer se a saída das duas moléculas do ligante é simultânea com a sublimação do haleto ou se a saída de ambos (ligante mais haleto) ocorre separadamente.

Na curva TG do aduto $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$, tirada na razão de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$, e que corresponde a curva nº 9 da figura (4.2.b), observamos uma inflexão a 154°C cuja percentagem de perda de massa corresponde a 61% da massa total, e que pode ser indicativa da saída conjunta das moléculas do ligante com um átomo de iodo ($2\text{L} + \text{I}$), ou a formação de composto intermediário resultante de rearranjo estrutural do composto de partida (11). Tal inflexão, não é observada na curva TG tirada a uma razão de aquecimento de $2,5^\circ\text{C}/\text{min.}$ Esta verificação está em acordo com as informações de WENDLANDT (11) de que tais inflexões poderão também ser causadas por uma variação abrupta na razão de aquecimento, e isto acontecendo, poderão desaparecer ou serem minimizadas em uma baixa razão de aquecimento.

Tabela (4.2.1) - Resultados de Termogravimetria Para os Adutos

ADUTOS	Primeira Perda de Massa		Segunda Perda de Massa		Resíduo Δm/%
	ΔT/°C	Calc. Δm/% Enc.	ΔT/°C	Calc. Δm/% Enc.	
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂	115-360	72,45 70,0	360-770	27,55 14,0	16,0
Zn(HMPA) ₂ Br ₂	125-347	61,41 63,0	347-720	38,59 19,0	18,0
Zn(HMPA) ₂ I ₂	145-306	52,89 76,0	306-670	47,11 21,0	
Zn(TPPO) ₂ Br ₂	225-421	71,20 91,0	421-560	28,80 18,0	
Zn(TPPO) ₂ I ₂	235-372	63,55 91,0	372-460	36,45 8,0	
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂	70-253	66,16 66,0	420-630	33,84 33,00	
Cd(HMPA) ₂ Br ₂	95-260	56,83 56,0	400-600	43,17 42,00	
Cd(HMPA) ₂ I ₂	100-278	49,46 51,0	333-430	50,54 48,00	
Cd(TPPO) ₂ Br ₂	195-318	67,16 66,00	410-630	32,84 32,00	
Cd(TPPO) ₂ I ₂	185-350	60,32 59,0	350-560	39,68 37,00	
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂	55-185	56,90 99,0		43,10	
Hg(HMPA) ₂ Br ₂	75-220	49,86 98,0		50,14	
Hg(HMPA) ₂ I ₂	60-155	44,10 61,0	155-300	55,90 38,00	
Hg(TPPO) ₂ Br ₂	135-280	60,70 98,0		39,30	

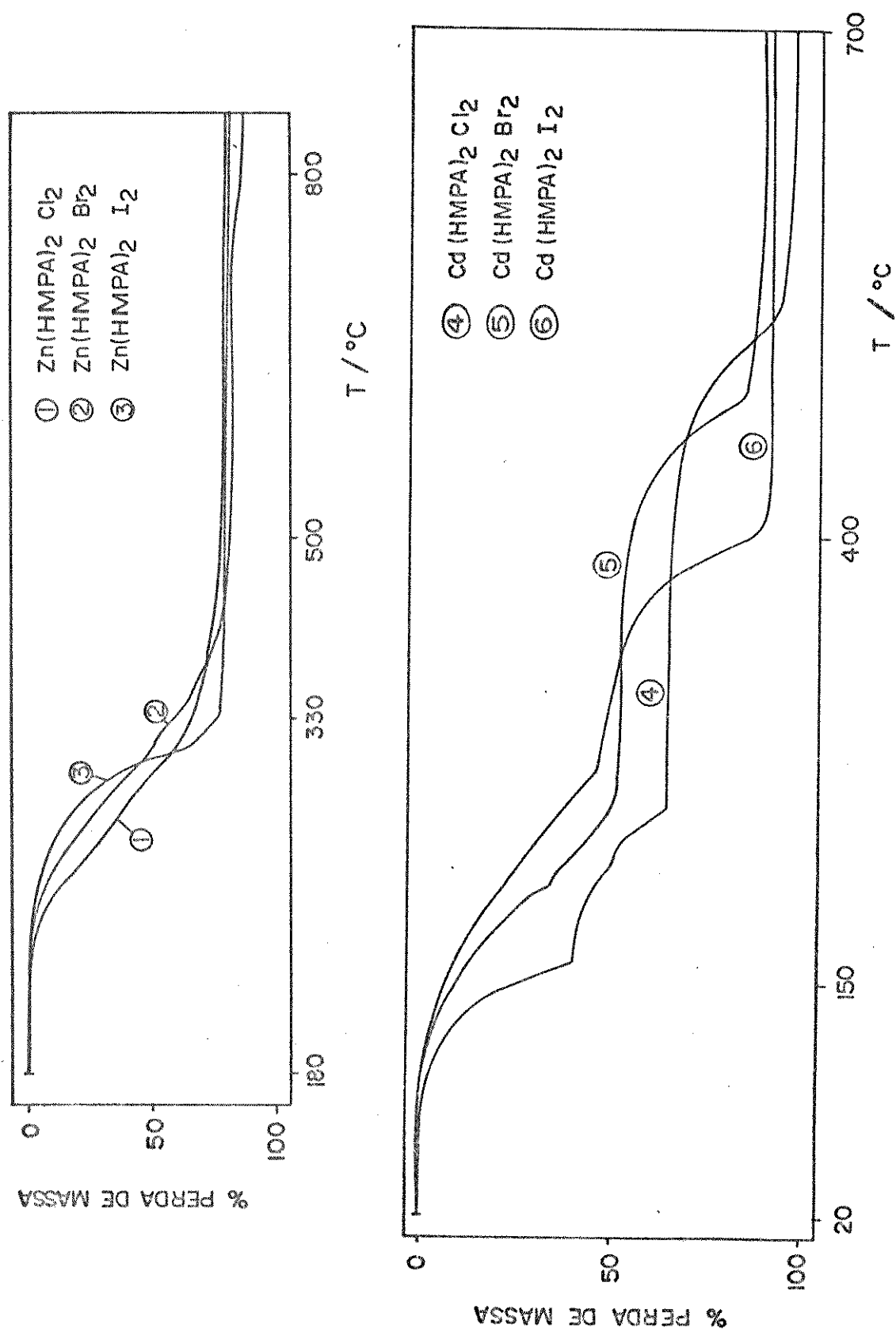


Figura 4.2.a

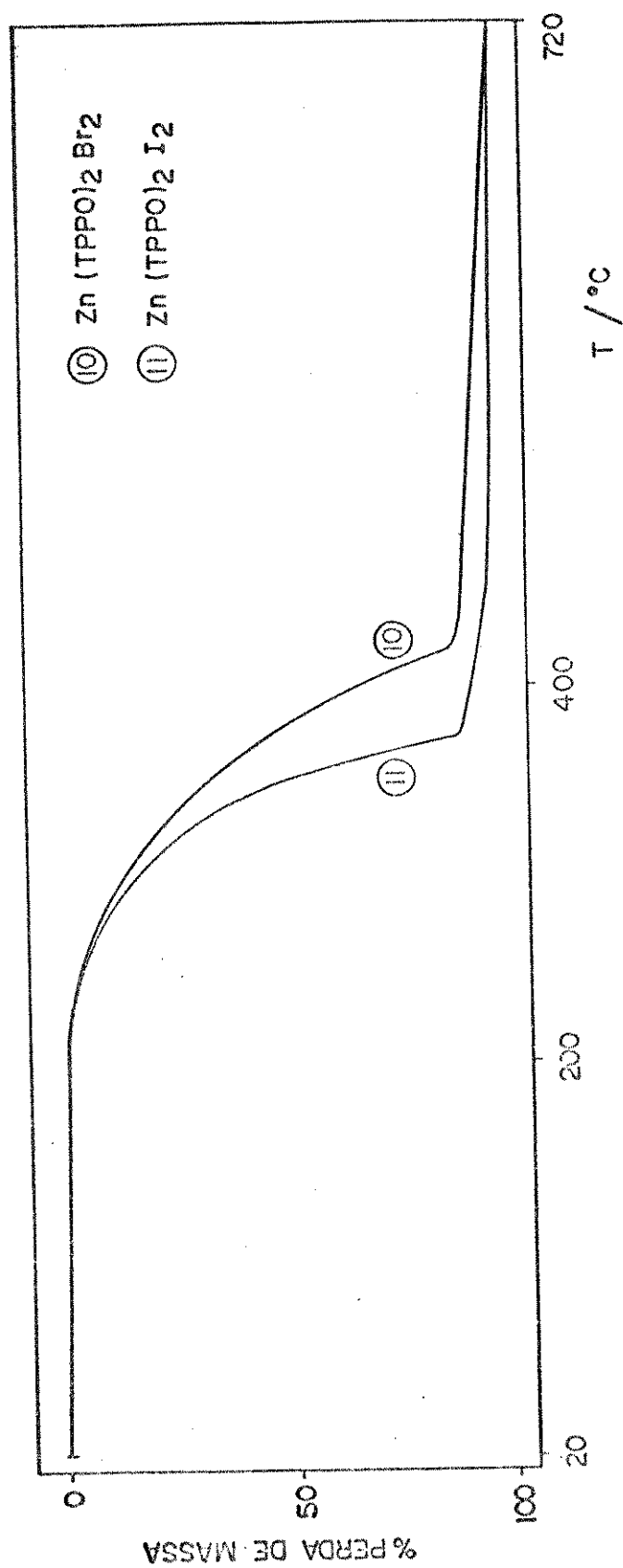
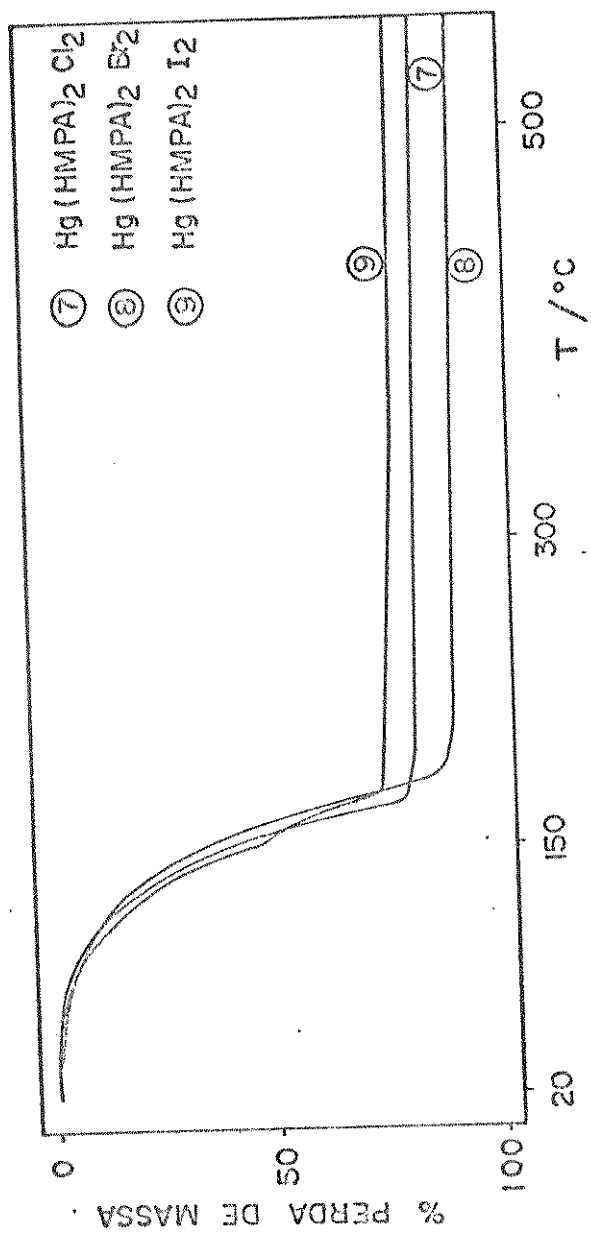


Figura 4.2.b

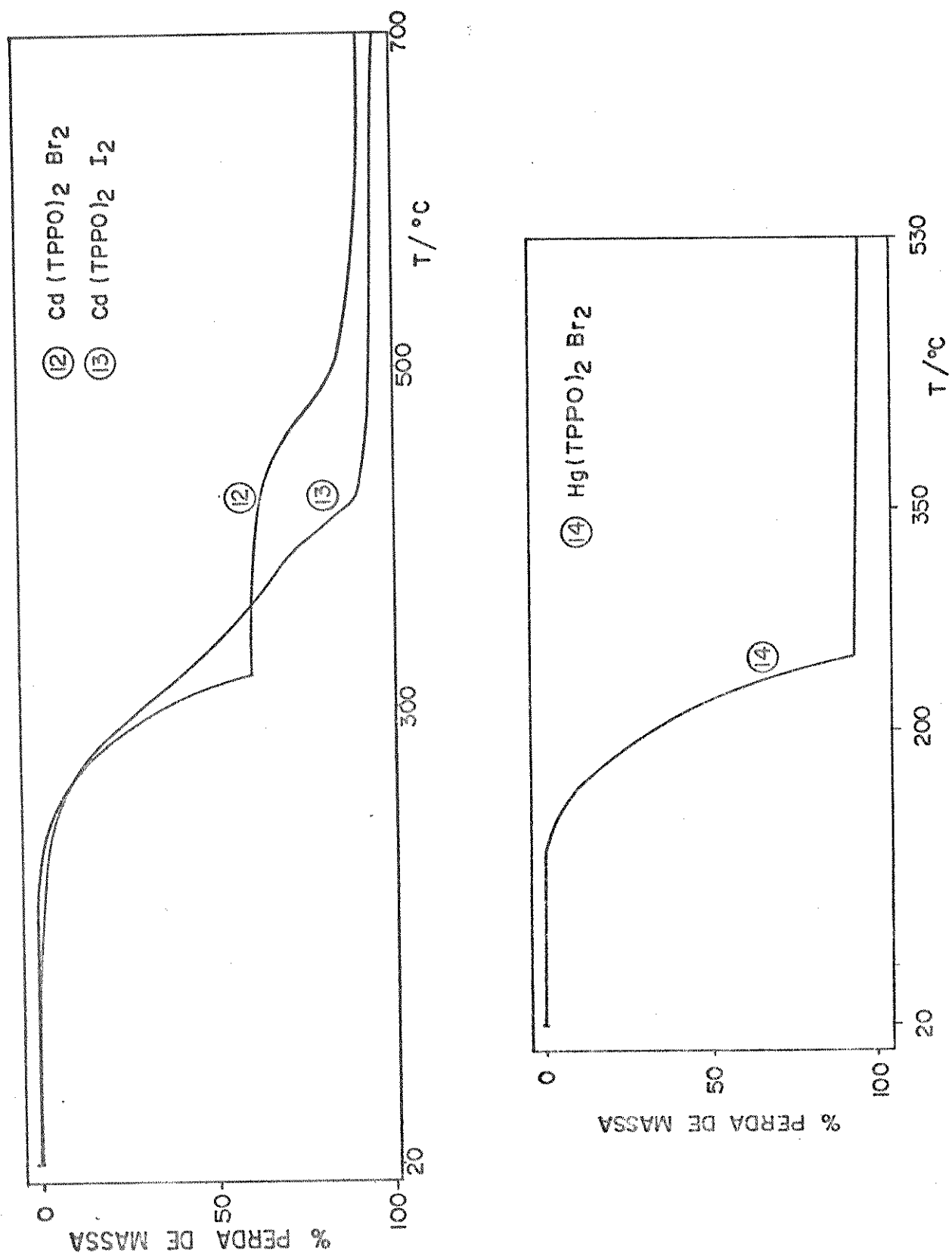


Figura 4.2.c

O comportamento observado nas curvas TG, para os compostos de mercúrio em estudo, pode indicar tanto uma sublimação completa do aduto ou uma evaporação do ligante, simultânea a sublimação do haleto. Caso esta última hipótese seja verdadeira, as temperaturas de início de decomposição para os adutos de mercúrio serão ainda menores que aquelas verificadas para os adutos semelhantes de haletos de cádmio.

De um modo geral, os resultados quantitativos para as perdas de massa confirmam a estequiometria fornecida pelas análises químicas dos adutos, e as temperaturas de início de decomposição estabelecem as sequências para as suas estabilidades térmicas. Adutos de um mesmo ligante, iniciam a decomposição na seguinte sequência de ordem crescente de temperatura $Hg < Cd < Zn$.

4.2.2. Ponto de Fusão

Os pontos de fusão foram obtidos em um aparelho UNIMELT da THOMAS HOOVER. Para cada determinação foi utilizada pequena quantidade de composto devidamente triturado e colocado em um tubo capilar de vidro, sendo depois selado. Foram realizadas duas ou mais determinações para cada composto em uma baixa razão de aquecimento. Os intervalos de temperatura que aparentemente ocorrem a fusão dos adutos são apresentados na tabela (4.2.2) juntamente com as temperaturas de início de decomposição constatadas pelo estudo termogravimétrico.

Uma discussão e algumas observações sobre os resultados obtidos são necessárias, tendo em vista esclarecer se para cada aduto ocorre realmente fusão ou decomposição.

Tabela - (4.2.2) - Intervalos de Fusão ou Decomposição

ADUTOS	Início de Decomposição/°C	Intervalos de Fusão/°C
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂	115	106 - 106,5
Zn(HMPA) ₂ Br ₂	125	121,5 - 122,5
Zn(HMPA) ₂ I ₂	145	122,0 - 122,5
Zn(TPPO) ₂ Br ₂	225	222,5 - 223,5
Zn(TPPO) ₂ I ₂	235	231,0 - 232,0
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂	70	76,5 - 77,5
Cd(HMPA) ₂ Br ₂	95	100,5 - 101,5
Cd(HMPA) ₂ I ₂	100	109,5 - 110,0
Cd(TPPO) ₂ Br ₂	195	198,0 - 199,0
Cd(TPPO) ₂ I ₂	185	195,5 - 196,0
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂	55	58,0 - 59,0
Hg(HMPA) ₂ Br ₂	75	77,5 - 78,5
Hg(HMPA) ₂ I ₂	60	62,5 - 64,0
Hg(TPPO) ₂ Br ₂	135	130,0 - 131,0

Todos os adutos em estudo apresentaram ponto de fusão observável diretamente. Entretanto, em nenhum caso, foi observada a reprodução do intervalo de fusão, quando se repetiu o processo de fusão para uma mesma amostra. Em todos os casos a fusão originou dentro do tubo capilar uma fase líquida gelatinosa que não se cristalizou com o abaixamento de temperatura.

Os adutos de zinco e o $\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$, apresentaram intervalos de fusão não coincidentes e um pouco abaixo da temperatura de início de decomposição observada pela termogravimetria. Entretanto, como não se repete o processo de fusão para uma mesma amostra, isto deve ser, um indicativo de que os referidos adutos apresentam intervalos de decomposição e não verdadeiros intervalos de fusão.

Para os demais adutos (adutos de cádmio e mercúrio), cujos intervalos de fusão estão um pouco acima da temperatura de início de decomposição observada pela termogravimetria, e também, diante do fato da não repetição do processo de fusão para uma mesma amostra é mais provável do que para os compostos de zinco, tratar-se de decomposição para os referidos adutos, que propriamente ponto de fusão.

4.3. Espectrometria de Massa

Utilizamos esta técnica com o objetivo de verificar mos se é possível a existência dos adutos no estado gasoso.

Os espectros de massa dos adutos foram obtidos em temperaturas abaixo e acima do ponto de fusão em um espectrômetro FINNIGAN, modelo 1015 S/L. Cada espectro foi estendido até uma relação m/e, que pudesse conter o pico do íon molecular do aduto. Todos os adutos seguem um padrão geral de fragmentação: apresentam o pico do íon molecular do ligante, além dos principais picos resultantes da fragmentação do mesmo. As vezes aparecem picos relativos aos haletos metálicos e/ou fragmentos. Em nenhum caso foi observado o pico referente ao íon molecular do aduto.

Os resultados obtidos são listados a seguir, indicando-se para cada composto as temperaturas de obtenção dos espectros, as relações (m/e) com os prováveis fragmentos correspondentes.

Os dados de (m/e) para a HMPA e TPPO foram retirados da literatura (19 e 20), respectivamente, e atribuímos aos mesmos os prováveis tipos de fragmentos.

<u>179</u>	HMPA	;	<u>136</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3)_2 _2\text{HPO}$	;	<u>135</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3)_2 _2\text{PO}$			
<u>93</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3)_2 _{\text{H}_2\text{PO}}$	;	<u>92</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3)_2 _{\text{HPO}}$	;	<u>91</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3)_2 _2\text{PO}$			
<u>90</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3) _2\text{HP}$	;	<u>76</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3) _{\text{HP}}$	;	<u>75</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3) _{\text{P}}$			
<u>73</u>	$ \text{H}_3\text{CNNCH}_3 $	;	<u>60</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3) _{\text{P}}$	;	<u>58</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3) _2$			
<u>49</u>	$ \text{H}_2\text{PO} $	;	<u>47</u>	$ \text{PO} $	;	<u>46</u>	$ \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 $			
<u>45</u>	$ \text{HN}(\text{CH}_3)_2 $	;	<u>44</u>	$ \text{N}(\text{CH}_3)_2 $	;	<u>43</u>	$ \text{HN}_3 $	;	<u>32</u>	$ \text{O}_2 $
<u>30</u>	$ \text{C}_2\text{H}_6 $	;	<u>28</u>	$ \text{N}_2 $	;	<u>18</u>	$ \text{H}_2\text{O} $	;	<u>15</u>	$ \text{CH}_3 $

Os adutos: $\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$ (90° e 130°C e $\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$

(105° e 140°C), sob impacto de elétrons se fragmentam de maneira semelhante e observamos para ambos os picos relativos às relações m/e: 179, 136, 135, 92, 91, 87, 75, 58, 46, 45, 44, 32 e 28. O fragmento de m/e 87, pode ser atribuído ao $|\text{N}(\text{CH}_3)|_3$.

O espectro de massa do aduto $\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ (90° e 170°C) apresentou a fragmentação do ligante como nos compostos anteriores e também os picos resultantes da fragmentação do haleto m/e: 370 $|\text{Zn}|\text{HMPA}|$; 319 $|\text{ZnI}_2|$ 193 $|\text{ZnI}|$; 127 $|\text{I}|$ e 68, 66, 64 $|\text{Zn}|$.

Os adutos $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$ (100° e 170°C), $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$ (95° e 170°C) e $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ (100° e 140°C) possuem espectros de massa semelhantes, observaram o mesmo padrão de fragmentação do ligante na faixa de m/e 28 a 179; incluindo ainda os fragmentos de m/e 120 $|\text{N}_2(\text{CH}_3)_3|\text{PO}$ e m/e 118 $|\text{N}(\text{CH}_3)|_3\text{P}$. Não apresentaram picos relativos à fragmentação do haleto metálico.

Os espectros de massa dos compostos: $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$ (45° e 80°C), $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$ (60° e 100°C) e $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ (55° e 100°C) são semelhantes na faixa de m/e 28 a 179 correspondente a fragmentação do ligante, onde contém os picos com as mesmas relações m/e, encontradas nos compostos anteriores de cádmio. Além destes picos, observamos também aqueles dos haletos metálicos e relativos a sua fragmentação, os quais listaremos a seguir: $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$ (45° e 80°C) - m/e: 455 $|\text{HgClOPN}(\text{CH}_3)_2|$; 271 $|\text{HgCl}_2|$; 236 $|\text{HgCl}|$; e 200 $|\text{Hg}|$. $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$ (60° e 100°C) - m/e: 407 $|\text{HgBr}_2\text{OP}|$; 360 $|\text{HgBr}_2|$; 280 $|\text{HgBr}|$; 200 $|\text{Hg}|$; e 79 $|\text{Br}|$. $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ (90° e 100°C) - m/e: 454 $|\text{HgI}_2|$; 254 $|\text{I}_2|$; 200 $|\text{Hg}|$; e 127 $|\text{I}|$.

Para a fragmentação do TPPO, foi feita a seguinte atribuição:

TPPO (35°C) - m/e 278 |TPPO|; 201 |Ph₂PO|; 185 |Ph₂P|; 154 |PH₂|; 124 |PhPO| e 77 |Ph|.

Os espectros de massa dos adutos:

Zn(TPPO)₂Br₂ (190°C e 250°C), Cd(TPPO)₂Br₂ (180°C e 220°C) e Cd(TPPO)₂I₂ (175°C e 210°C), são semelhantes e apresentam somente os picos referentes a fragmentação do ligante.

Os adutos Zn(TPPO)₂I₂ e Hg(TPPO)₂Br₂, apresentam em seus espectros de massa, os picos referentes a fragmentação do ligante e mais a fragmentação referente aos haletos metálicos como listaremos a seguir:

Zn(TPPO)₂I₂ (210°C e 250°C) - m/e: 469 |ZnI-TPPO|; 318 |ZnI₂|; 191 |ZnI|; 128 |HI|; 127 |I|; e 64 |Zn|.

Hg(TPPO)₂Br₂ (115°C e 150°C) - m/e: 360 |HgBr₂|; 200 |Hg|; 80 |HBr| e 79 |Br|.

A título de ilustração apresentaremos nas figuras (4.3.1-3) os espectros de massa dos adutos Zn(HMPA)₂I₂, Cd(HMPA)₂Br₂ e Hg(HMPA)₂Cl₂.

O não aparecimento dos picos referentes aos íons moleculares dos adutos nos espectros de massa é uma indicação de que é muito pouco provável a existência dos adutos em fase gasosa, ou ainda uma afirmação de que os adutos em estudo não são sublimáveis.

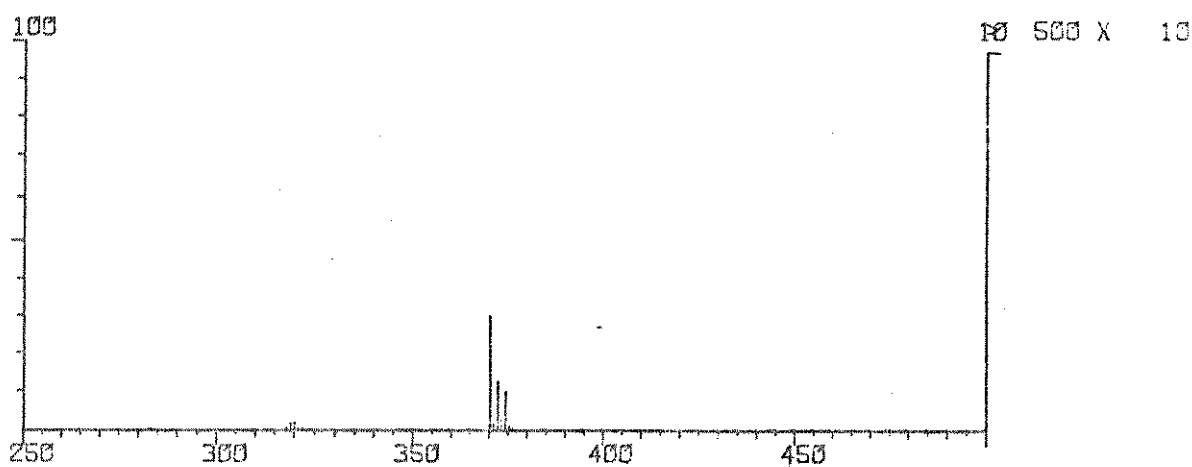
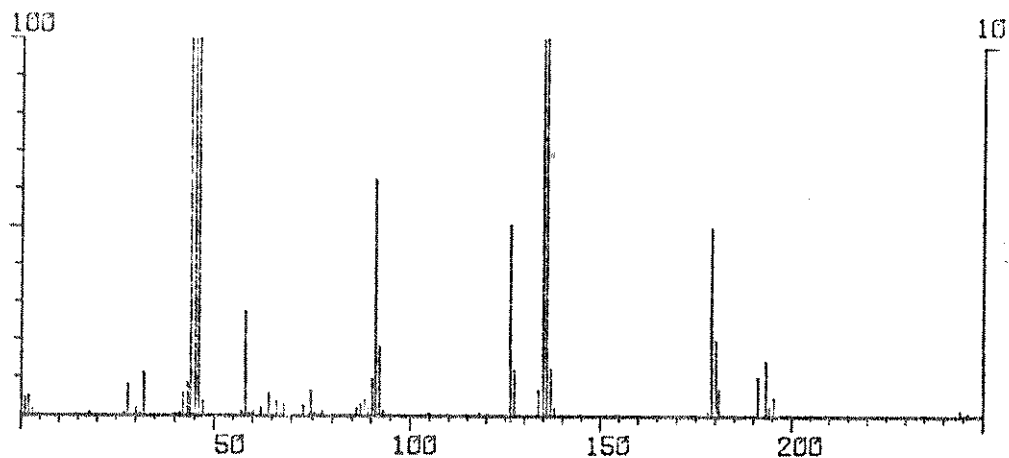
4.4. Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelhos dos compostos foram obtidos na região de 4000-400 cm⁻¹ em um espectrofotometro Perkin-Elmer, modelo 399 B. Os valores das frequências obtidas foram determinados utilizando-se um filme de poliestireno como refe

1C

12 TEMPERATURA AMOSTRA: 170C

46



23

21 TEMPERATURA AMOSTRA: 170C

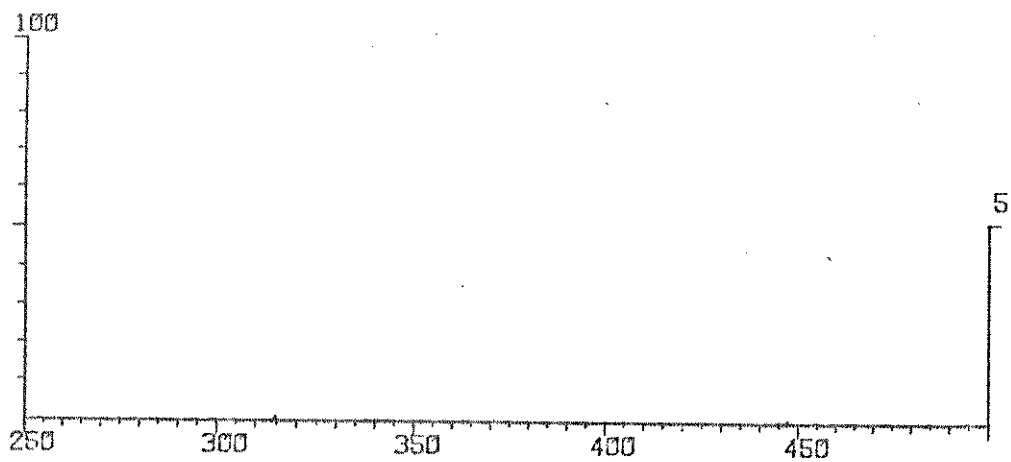
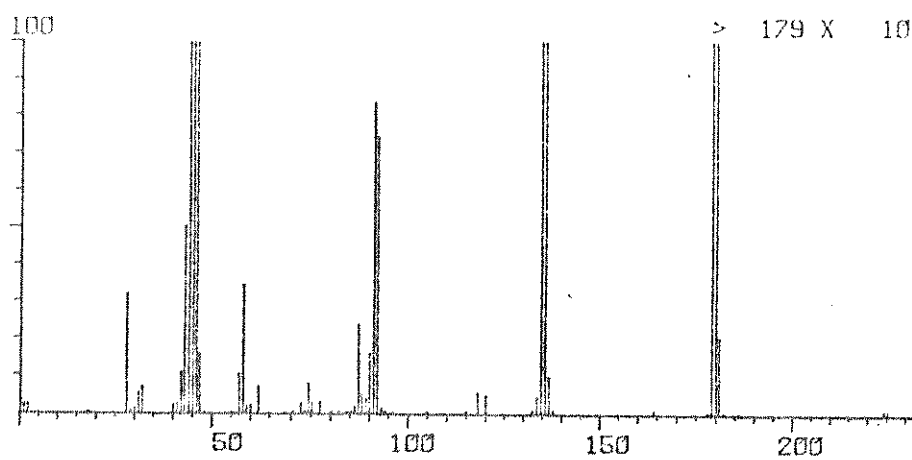


Figura 4.3.2

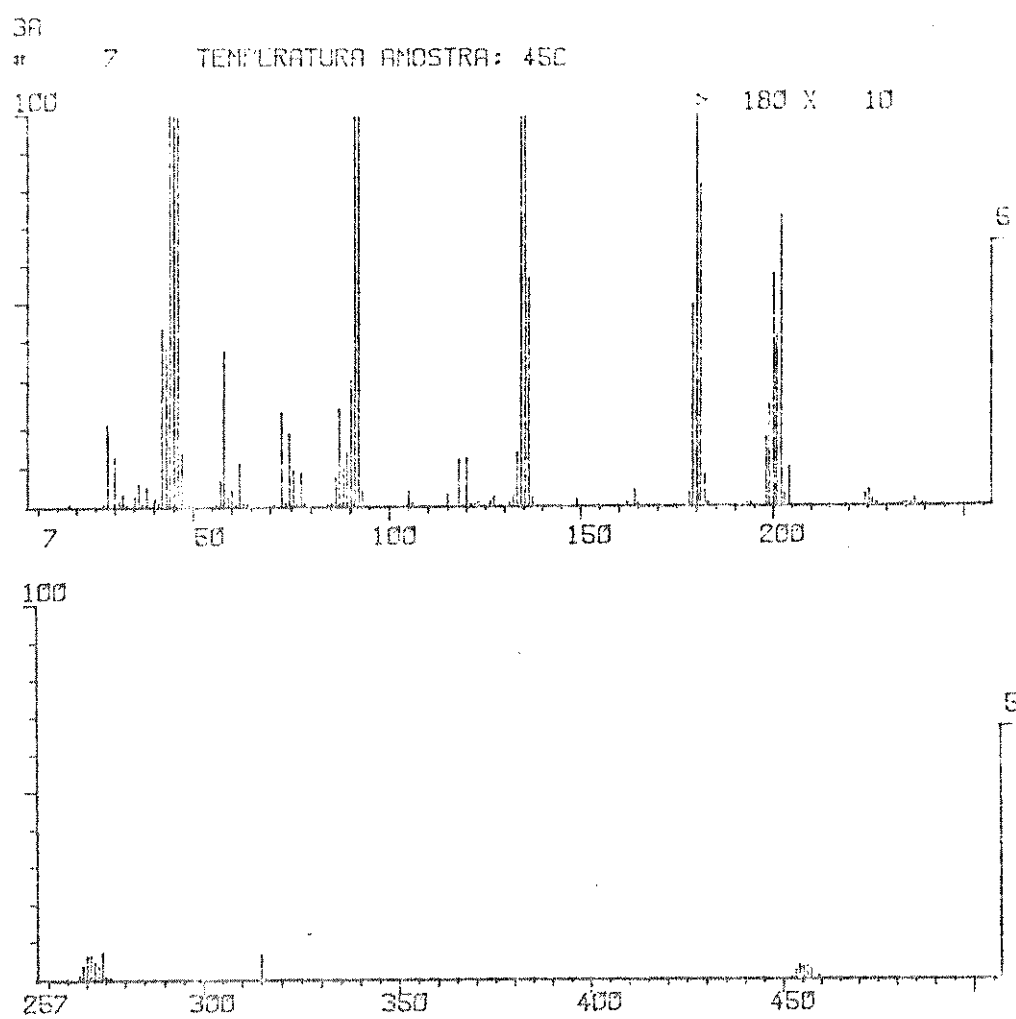


Figura 4.3.3

rência.

Para a hexametilfosforamida usou-se a técnica de filme entre placas de KBr, enquanto que para os adutos, foram feitas suspensões das amostras em óleo mineral ("Nujol") e colocadas entre placas de KBr.

Pretendemos com os dados de infravermelho, estabelecer se houve a complexação, e em isto acontecendo, confirmar que o sítio de coordenação metal-ligante se localiza no oxigênio do grupo PO.

Baseando-se no conceito de "frequência de grupo" (21) e nos efeitos que a coordenação causa nessas frequências, iremos nos preocupar apenas com o grupo PO, uma vez que, como veremos sofre alterações mais significativas ao coordenar.

Os ligantes (TPPO e HMPA) já tiveram seus espectros estudados, e portanto as bandas correspondentes as diversas frequências foram atribuídas por comparação com os resultados da literatura.

As atribuições referentes aos ligantes são apresentadas nas tabelas (4.4.1 e 2) juntamente com os números indicativos das referências bibliográficas consultadas. Nas tabelas os símbolos aos lados das frequências significam intensidades: (f) = forte; (fr) = fraca; (vf) = muito forte; (vfr) = muito fraca, (m) = média e (oh) = ombro. Os símbolos colocados ao lado esquerdo das atribuições significam: ν = estiramento; ρ = "rocking"; π = deformação fora do plano e δ = outras deformações.

Para os adutos, as frequências de absorção estão registradas na tabela (4.4.3-5). Os seus espectros foram comparados com os dos ligantes livres, e os resultados indicaram para as bandas de absorção encontradas a do estiramento fósfo

Tabela - (4.4.1) - Espectro Infravermelho do TPPO

Freq. Observadas cm^{-1}	Atribuições Ref. (23.26)
450 (m)	ν PC
* 500 (m)	- -
540 (vf)	π CCC
618 (fr)	δ CCC
698 (vf)	π CCC
724 (vf)	δ CCC
749 (f)	π CH
756 (f)	π CH
762 (f)	π CH
863 (fr)	π CH
940 (m)	π CH
973 (fr)	π CH
998 (m)	δ CCC
1023 (m)	δ CH
1072 (m)	δ CH
1094 (fr)	δ CCC
1122 (vf)	δ CH
1165 (f)	δ CH
1178 (oh)	δ CH
1190 (vf)	ν PO
1279 (fr)	δ CH
* 1313 (m)	? ?
1440 (vf)	ν CC
1483 (m)	ν CC
1573 (vfr)	ν CC
1590 (m)	ν CC
3050 (m)	ν CH
4073 (fr)	ν CH

* Não foram encontradas atribuições na literatura.

ro-oxigênio $\nu(\text{PO})$, é a que apresenta maior deslocamento negativo com a coordenação. Na literatura já existem várias maneiras de explicar tal abaixamento na frequência do estiramento $\nu(\text{PO})$.

Segundo COTTON e colaboradores (22), assumindo-se que a ligação PO tem multiplicidade maior do que um, devem ser considerados três efeitos após a complexação, na ordem da ligação PO e, conseqüentemente sobre a constante de força desta ligação, K_{PO} . 1) Quando o átomo de oxigênio é colocado em contato com um íon metálico, carregado positivamente, e formando uma

Tabela (4.4.2) - Espectro Infravermelho da HMPA

Freq. Observadas cm^{-1}	Atribuições Ref. (27-30)
483 (f)	δ PNC
631 (vfr)	δ PN
744 (vf)	ν PN
983 (vf)	ν PN
1001 (oh)	ρ CH_3
1067 (m)	ν CN
1106 (vfr)	ρ CH_3
1149 (oh)	ρ CH_3
1167 (oh)	ν CN
1209 (vf)	ν PO
1294 (f)	ρ CH_3
1405 (vfr)	δ CH_3
1436 (oh)	δ CH_3
1458 (f)	δ CH_3
1481 (oh)	δ CH_3

ligação covalente, haverá um aumento do caráter σ da ligação $P \rightarrow O$ como também resultará num aumento da constante de força K_{PO} .

2) Ao mesmo tempo a retro-doação $p\pi-d\pi$ ($O \rightarrow P$) diminuirá abaixando o valor da constante de força K_{PO} . 3) Ocorrerá um deslocamento de elétrons, dos orbitais $d\pi$ de baixa energia do íon metálico, em direção aos orbitais $p\pi$ do oxigênio, deslocando assim os elétrons $p\pi$ do oxigênio, para os orbitais $d\pi$ vazios do fósforo, o que também aumentará K_{PO} .

Como o segundo efeito reflete no abaixamento da frequência após a complexação, os autores acreditam que o segundo efeito seja o predominante.

Uma outra explicação para este deslocamento foi sugerida por NAUMOVA, VVEDENSKAYA e STEPIN (31). Para estes autores, um deslocamento de densidade eletrônica da ligação PO , para o metal, acarretará em um aumento da eletronegatividade do átomo de fósforo, que influenciará o deslocamento da densidade de elétrons ao longo da ligação fósforo-substituente ($P-R$). Como resultado será observado no espectro infravermelho um abaixamento na frequência de estiramento fósforo-oxigênio ν_{PO} , e um aumento na frequência de estiramento fósforo-substituente ($P-R$).

Do exposto, queremos também afirmar, que com os nossos dados para as frequências de estiramento PO , somados com os resultados de Raio-X, já existentes na literatura (32-35), o sítio de coordenação dos compostos em estudo, se localiza no átomo de oxigênio. Entretanto, alguns pontos importantes merecem ser destacados quando são comparados os espectros dos adutos com os dos ligantes livres, notadamente com respeito ao estiramento PO .

Nos adutos, torna-se difícil uma perfeita atribuição para a banda $\nu(PO)$, separadamente, haja visto ocorrerem na re

gião de $1200-1100\text{ cm}^{-1}$, muitas vibrações fundamentais fazendo assim com que a mesma seja muito afetada pela sua vizinhança.

Observamos em alguns dos nossos compostos que a banda PO, aparece um tanto alargada. Outros pesquisadores (20, 27, 36-39), observaram bandas alargadas a também desdobradas. Entretanto COTTON e colaboradores (22), afirmaram que o alargamento ou desdobramento da banda PO nos adutos, podem ser causados, por vários fatores, e os mais prováveis são: a) acoplamento entre as duas vibrações $\nu(\text{PO})$, via átomo metálico, que estão coordenadas, tendendo a produzir ou realmente produzindo modos de estiramento simétrico e assimétrico separados; b) a existência de muitas maneiras possíveis de ligantes não equivalentes no cristal, que poderão diferir mais ou menos em suas frequências vibracionais.

Na tabela(4.4.5) são apresentados todos os valores de $\nu(\text{PO})$ e $\Delta\nu(\text{PO})$, por nós obtidos, e também aqueles que já existem na literatura para os compostos em estudo.

Nos adutos com o TPPO, constatamos que além do estiramento $\nu(\text{PO})$, algumas vibrações do grupo fenil, foram também influenciadas pela formação do aduto. Contudo, não observamos os desdobramentos da $\nu(\text{PO})$ nos adutos $\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$, $\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$ e $\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$ citados por FRAZER e colaboradores (38).

Nos espectros dos compostos com o ligante HMPA, verificamos que os efeitos da coordenação foram mais acentuados do que nos compostos com o TPPO. Constatamos os mesmos efeitos relatados por DEBOLSTER (29). A absorção encontrada a 438 cm^{-1} no ligante livre, atribuída como sendo a frequência da deformação PO, acidentalmente degenerada com a frequência da deformação CNP; nos adutos com os haletos de zinco e cádmio, estas duas frequências aparecem desdobradas devido a um aumento da frequência da

Tabela - (4.4.3) - Frequência de vibração em cm^{-1} observadas para os Adutos com HMPA

$\text{Zn(HMPA)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn(HMPA)}_2\text{Br}_2$	$\text{Zn(HMPA)}_2\text{I}_2$	$\text{Cd(HMPA)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Cd(HMPA)}_2\text{Br}_2$	$\text{Cd(HMPA)}_2\text{I}_2$	$\text{Hg(HMPA)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg(HMPA)}_2\text{Br}_2$	$\text{Hg(HMPA)}_2\text{I}_2$
477 (f)	477 (m)	478 (m)	475 (m)	476 (m)	476 (m)	478 (f)	479 (m)	482 (f)
508 (fr)	509 (fr)	509 (m)	500 (m)	500 (m)	500 (m)	486 (f)	ni	ni
649 (fr)	ni	ni	ni	ni	ni	637 (f)	634 (fr)	634 (fr)
755 (vf)	752 (f)	750 (f)	748 (vf)	749 (vf)	748 (vf)	747 (vf)	745 (vf)	749 (vf)
ni	761 (f)	759 (f)	758 (vf)	759 (vf)	757 (vf)	755 (vf)	754 (f)	ni
989 (vf)	980 (vf)	983 (vf)	977 (vf)	978 (vf)	982 (vf)	984 (vf)	982 (vf)	982 (vf)
ni	995 (vf)	995 (vf)	992 (vf)	992 (vf)	993 (vf)	ni	ni	ni
ni	1008 (oh)	1008 (oh)	1004 (oh)	1005 (oh)	1005 (oh)	ni	ni	ni
1070 (f)	1062 (m)	1063 (m)	1059 (f)	1060 (m)	1064 (m)	1061 (f)	1068 (m)	1064 (m)
ni	1071 (m)	1069 (m)	1069 (m)	1069 (m)	-	1069 (f)	-	-
ni	1137 (vf)	1134 (vf)	1136 (vf)	1136 (vf)	1136 (vf)	ni	ni	ni
1148 (oh)	1154 (oh)	1152 (f)	1155 (vf)	1151 (vf)	1148 (vf)	1146 (vf)	1144 (f)	1145 (oh)
1165 (vf)	1163 (f)	1159 (f)	1165 (oh)	1158 (oh)	1155 (oh)	1161 (vf)	1158 (f)	1166 (vf)
ni	ni	1173 (f)	ni	1170 (oh)	1174 (oh)	ni	ni	ni
1192 (vf)	1191 (f)	1190 (f)	1188 (f)	1189 (vf)	1189 (vf)	1190	1192 (f)	1192 (vf)
1303 (vf)	1308 (f)	1308 (f)	1304 (vf)	1304 (vf)	1304 (vf)	1301 (vf)	1298 (vf)	1298 (vf)
1411 (fr)	1410 (fr)	1410 (fr)	1410 (fr)	1410 (fr)	1409 (fr)	1409 (m)	1408 (fr)	1407 (vf)
1438 (oh)	1438 (oh)	1438 (oh)	ni	ni	1438 (oh)	ni	ni	ni
1459 (f)	1459 (f)	1459 (f)	1459 (f)	1459 (f)	1458 (f)	1459 (f)	1459 (f)	1459 (f)
1480 (oh)	1480 (oh)	ni	1480 (oh)	1480 (oh)	ni	1481 (oh)	1480 (oh)	1480 (oh)

Obs: ni = não identificada

Tabela (4.4.4) - Frequências de Vibração em cm^{-1} Observadas para os adutos com o TPPO

$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$
450 (fr)	450 (fr)	ni	450 (fr)	438 (fr)
467 (oh)	467 (oh)	ni	467 (fr)	464 (fr)
524 (oh)	523 (oh)	518 (fr)	518 (fr)	503 (m)
544 (vf)	547 (vf)	546 (vf)	545 (vf)	540 (vf)
619 (fr)	619 (fr)	ni	619 (fr)	619 (fr)
695 (f)	695 (f)	695 (f)	695 (f)	695 (f)
727 (vf)	728 (vf)	729 (f)	728 (vf)	725 (vf)
749 (m)	749 (m)	749 (m)	749 (m)	749 (f)-760 (m)
850 (fr)	850 (fr)	848 (fr)	849 (fr)	848 (fr)
930 (fr)	929 (fr)	928 (fr)	928 (fr)	925 (fr)
975 (fr)	975 (fr)	975 (fr)	975 (fr)	975 (fr)
1000 (m)	1000 (m)	1000 (m)	1000 (m)	998 (m)
1030 (m)	1030 (m)	1030 (m)	1030 (m)	1028 (m)
1072 (m)	1072 (m)	1072 (m)	1072 (m)	1070 (m)
1093 (f)	1092 (m)	1092 (m)	1092 (f)	1088 (f)
1123 (vf)	1123 (vf)	1123 (vf)	1123 (vf)	1121 (vf)
1154 (vf)	1153 (vf)	1153 (vf)	1153 (vf)	1153 (vf)
ni	1168 (oh)	1165 (oh)	1166 (oh)	1165 (oh)
1176 (oh)	1175 (oh)	ni	1173 (oh)	1182 (oh)
1312 (fr)	1312 (fr)	1312 (fr)	1312 (fr)	1313 (fr)
1336 (fr)	1336 (fr)	1336 (fr)	1336 (fr)	1336 (fr)
1437 (f)	1437 (f)	1437 (f)	1436 (f)	1438 (vf)
1483 (m)	1485 (m)	1485 (m)	1485 (m)	1484 (m)
1571 (fr)	1571 (fr)	1571 (m)	1571 (fr)	1570 (fr)
1590 (m)	1590 (m)	1590 (m)	1590 (m)	1590 (m)
3050 (fr)	3050 (fr)	3050 (fr)	3050 (fr)	3055 (fr)
3070 (oh)	3070 (fr)	3070 (fr)	3070 (fr)	3075 (fr)

deformação PO.

As bandas referentes ao estiramento fósforo-nitrogênio $\nu(\text{PN})$, com a coordenação são deslocadas para a região de maior energia. Esse deslocamento positivo pode ser interpretado, assumindo-se que o par de elétrons solitário do nitrogênio, fica envolvido em uma ligação $p_{\pi}-d_{\pi} \text{ N} \rightarrow \text{P}$ (40). Com a coordenação via átomo de oxigênio, haverá uma redução na retro-doação $p_{\pi}-\text{O} - d_{\pi}\text{P}$, e o par de elétrons do nitrogênio tenderá a se deslocar mais para os orbitais d vazios do átomo de fósforo e aumentará assim, a ordem da ligação P-N. Também observamos que em quase todos os adutos com a HMPA, as frequências de estiramento $\nu(\text{PN})$, aparecem desdobradas em forma de dublete, o que pode ser ocasionado por efeito das forças de empacotamento no cristal. Os mesmos desdobramentos foram constatados para os frequências do estiramento CN e frequências "rocking" do CH_3 .

Os resultados por nós obtidos, são bastante concordantes com os da literatura. Mas de vez que, uma análise vibracional foge aos objetivos deste trabalho, e como as atribuições de frequências foram feitas por comparação, torna-se evidente que nenhuma afirmação conclusiva pode ser feita somente com estes dados, em relação a banda PO.

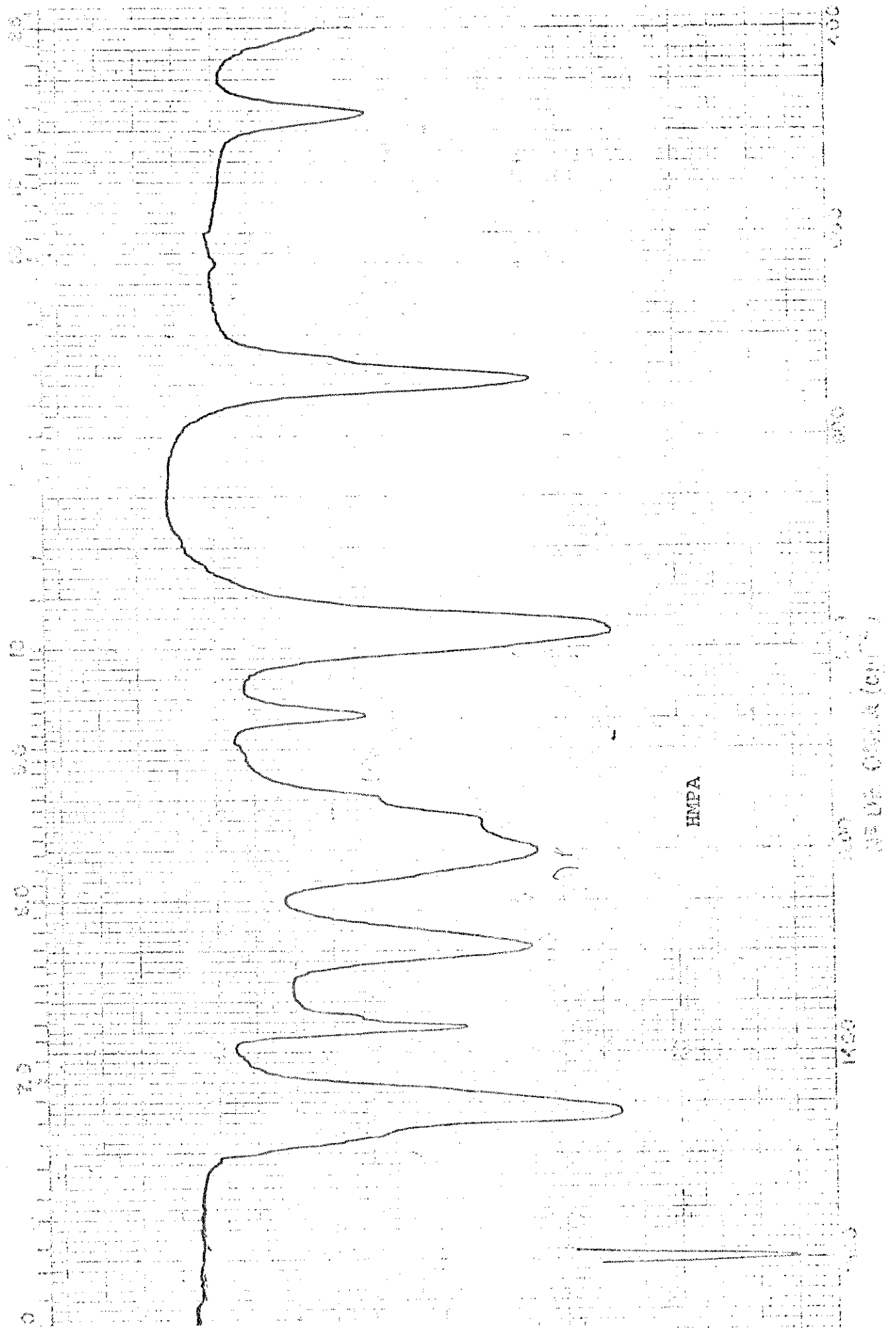
Os espectros da HMPA e de alguns dos adutos: $\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$, $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$, são mostrados nas figuras (4.4.1-4).

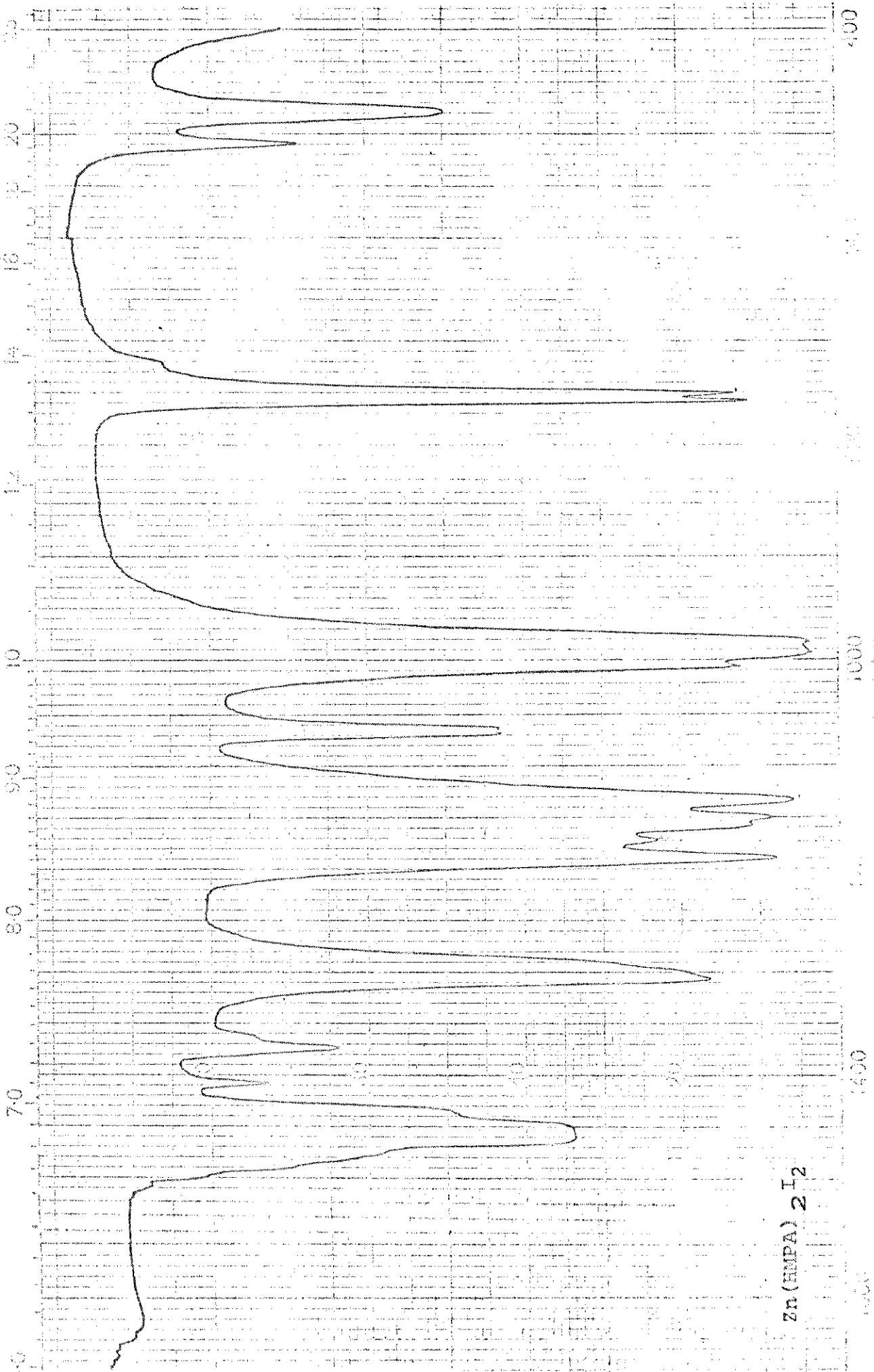
Tabela (4.4.5) - Frequências Observadas em cm^{-1} , para $\nu(\text{PO})$ Livre e Complexado

	$\nu(\text{PO})$ Ref.	$\Delta\nu$ (PO)		$\nu(\text{PO})$ Ref.	$\Delta\nu$ (PO)
TPPO	1195 (22)		HMPA	1210 (42)	
	1190 (38)			1203 (27)	
	1193 (23)			1218 (29)	
	1188 (20)			1209 (*)	
	1186 (41)				
	1190 (*)				
$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$	1153 (38)	37	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$	1193 (42)	17
	1160 (33)	33		1141 (43)	62
	1150 (20)	38		1192 (*)	17
$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	1151 (38)	39	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$	1191 (*)	18
	1154 (*)	36			
$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	1151 (22)	44	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$	1190 (*)	19
	1152 (23)	37			
	1153 (*)	37			
$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$	1176 (38)	18	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$	1188 (*)	21
	1186 (20)	2			
$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	1155 (38)	35	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$	1189 (*)	20
	1153 (*)	37			
$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	1153 (22)	42	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$	1189 (*)	20
	1154 (38)	36			
	1153 (*)	37			
$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$	1161 (41)	25	$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$	1185 (22)	25
	1157 (20)	31		1198 (43)	**
				1190 (*)	19
$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	1156 (38)	34	$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$	1199 (43)	**
	1153 (*)	37		1192 (*)	17
$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	1154 (38)	36	$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$	1199 (43)	**
				1192 (*)	17

* Valores que obtivemos

** A literatura (43) não cita os valores: $\Delta\nu(\text{PO})$ e ou $\nu(\text{PO})$ para HMPA





Zn (HMPA) 2 I₂

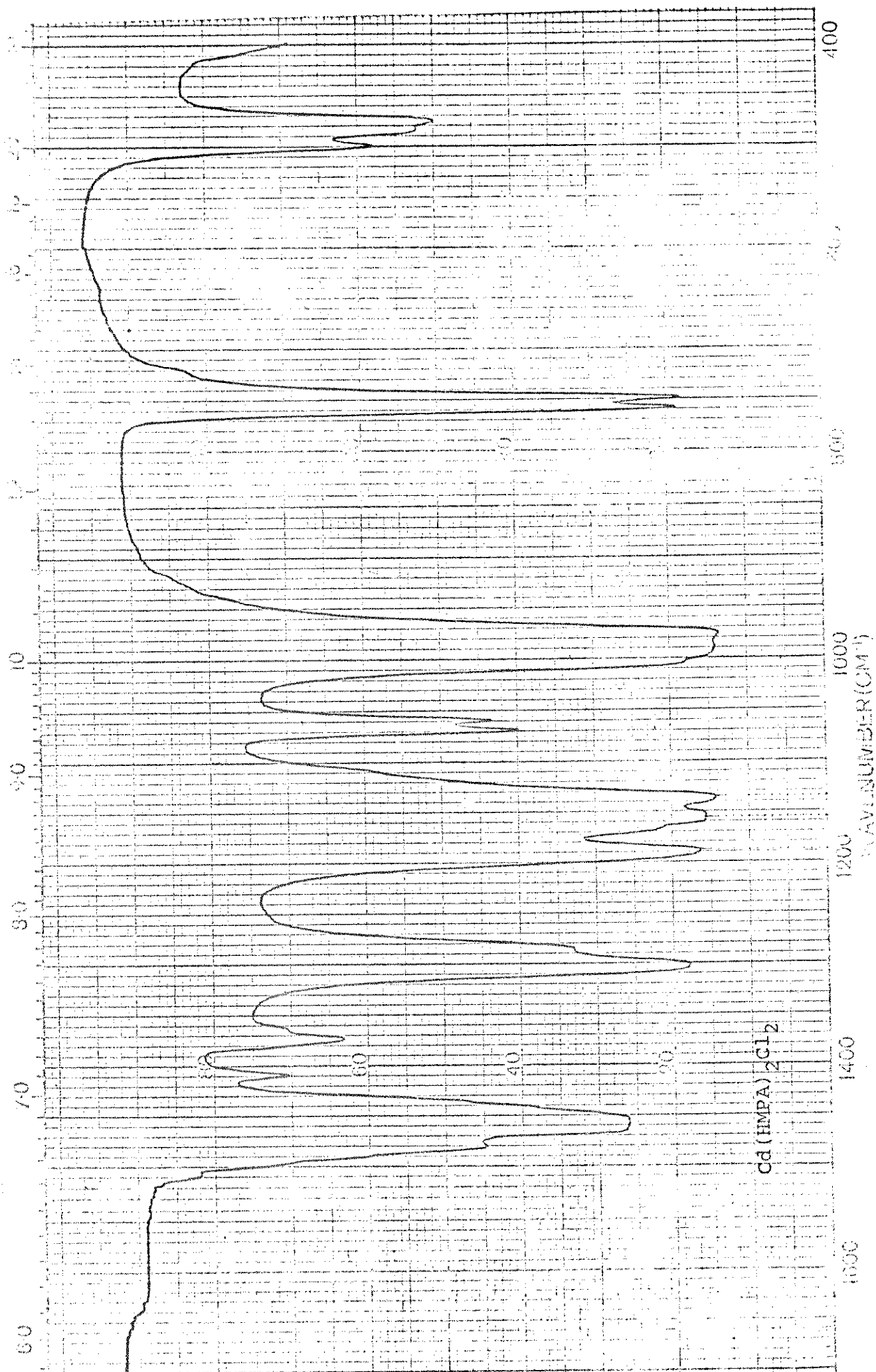


Figura 4.4.3

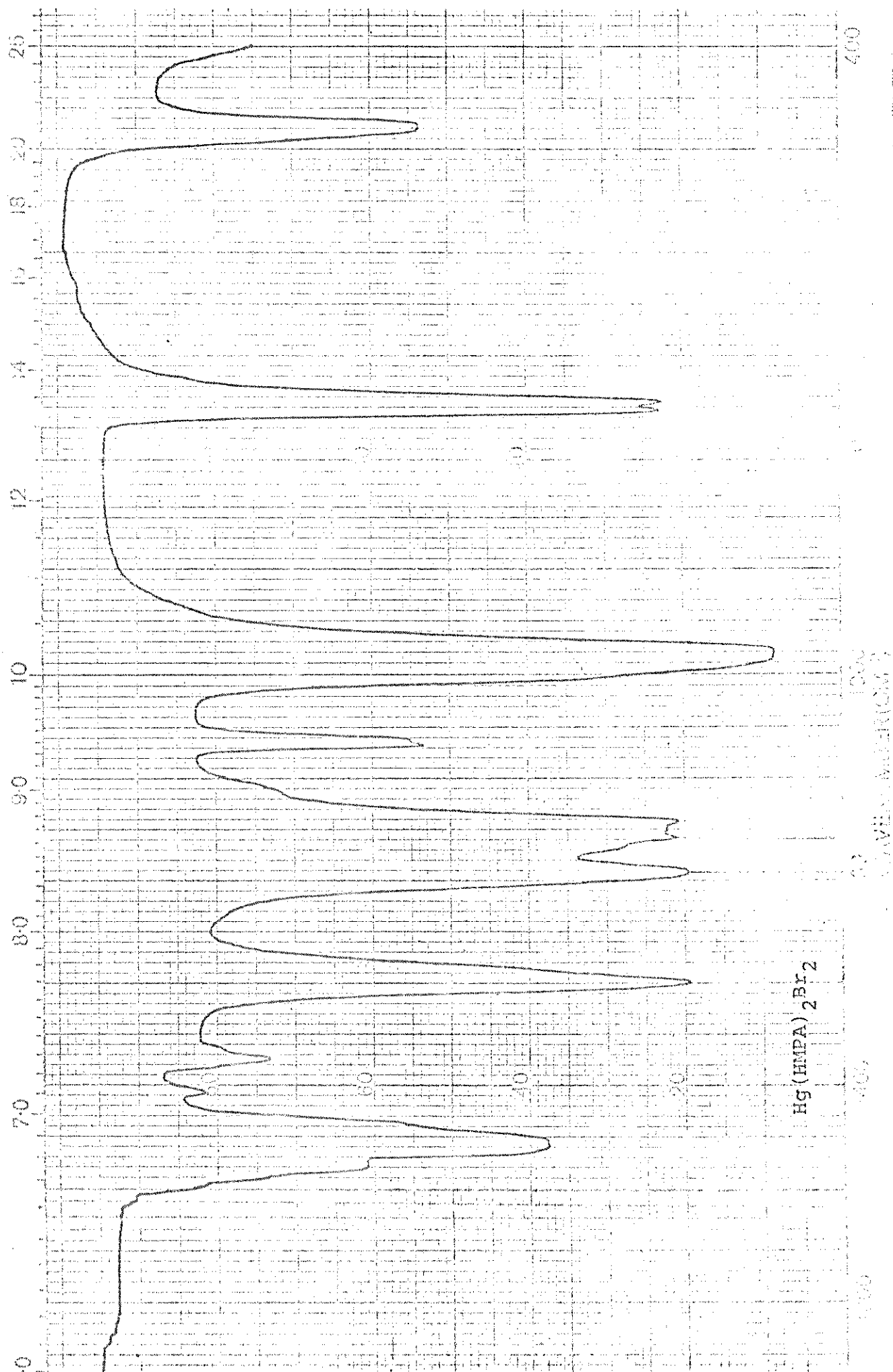


Figura 4.4.4

4.5. Bibliografia

- (1) H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction To Theory and Praticce", 2nd. Ed. Pregamon Press Oxford (1967).
- (2) G. Schwarzenback and H.A. Flaschka, "Complexiometric Tritation", Methuen and Co. Ltd. (1969).
- (3) J.A. Hunter and C.C. Miller, *Analyst*, 81 79 (1956).
- (4) P. Krasten, H.L. Kies, H. TH. J. Van Engelen and P. Dehoog, *Anal. Chim. Acta*, 12, 64 (1955).
- (5) B. Zak, W.M. Hindman and E.S. Baginski, *Anal. Chem.*, 28, 1661 (1956).
- (6) A.I. Vogel, "A Texte Book of Quantitative Inorganic Analysis", Pergamon Press, Oxford (1973).
- (7) O.E.S. Godinho, Comunicação Pessoal citada na ref. 8.
- (8) J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos Entre N,N-dimetilacetamida e Heltos de Zinco, Cádmiio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, I.Q. - UNICAMP, (1978).
- (9) C.L. Ogg, "Treatise On Analytical Chemistry", I.M. Kolthoff and P.J. Elving, Part II, vol. 11, Interscience Publishers, New York, (1965).
- (10) Manual da Termobalança TGS-1, Perkin-Elmer Corporations, Norwalk, Conneticut, USA.
- (11) W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", 2nd Ed., John Wiley & Sons, (1964).
- (12) H.R. Oswald and H.G. Widemann, *J. Thermal. Anal.*, 12, 147 (1977)

- (13) A.W. Coats and J.P. Redfern, *Analyst*, 88, 906 (1963).
- (14) A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridilacetamida e Estudo Termodinâmico dos respectivos Haletos", Tese de Mestrado, I.Q. - UNICAMP (1976).
- (15) M.Namora Filho, "Termoquímica da Interação dos Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, I.Q.-UNICAMP (1977).
- (16) J.C. Queiroz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trietilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, I.Q.-UNICAMP (1979).
- (17) F.P. Assunção, "Síntese, Caracterização e Termoquímica de adutos entre Metil, N,N-dimetil e Tetrametilurêia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II" - Tese de Doutorado (1980).
- (18) O.A. Oliveira, "Preparação, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre N,N-Dimetilformamida com Haletos de Zinco(I Cádmio(II) e Mercúrio(II), Tese de Doutorado, I.Q. UNICAMP (1981).
- (19) E. Stenhagen, S. Abrahamsson and F.W. Melafferty, "Atlas of Mass Spectral Data", vol. 2, Interscience Publishers, New York (1969).
- (20) R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II), Tese de Mestrado, I.Q. - UNICAMP (1976).
- (21) R.S. Drago, "Physical Methods in Inorganic Chemistry", Reinhold, New York (1965).

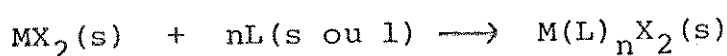
- (22) F.A. Cotton, R.D. Barnes and E. Bannister, J. Chem. Soc., 2199 (1960).
- (23) G.B. Deacon and J.H.S. Grenn, Spectrochim. Acta, 24A, 845 (1968).
- (24) S. Milicev, Spectrochim. Acta, 30A, 255 (1974).
- (25) D.H. Whiffen, J. Chem. Soc., 1350 (1956).
- (26) K.A. Jensen and P.H. Nilsen, Acta Chem. Scand., 17, 1875 (1963).
- (27) M.T. Forel, S. Volf and M. Fouassier, Spectrochim. Acta, 28A, 1321 (1971).
- (28) M.T. Forel, S. Volf and M. Fouassier, Ann. Chim., 295(1972)
- (29) M.W.G. DeBolster and W.L. Groeneveld, Rec. Trav. Chim., 90, 477 (1971).
- (30) F. Herail e M.J. Lecomte, C.R. Acad. Sc. Paris, 262 C, 22 (1966).
- (31) T.N. Naumova, T.S. Vvedenskaya and B.D. Stepin, Russ. Chem. Rev., 41, 485 (1972).
- (32) I. Lindqvist and C.I. Bränden, Acta Cryst., 12, 642 (1959).
- (33) C.I. Bränden and I. Lindqvist, Acta Chem. Scand., 17, 353 (1963).
- (34) L.O. Brockway and J.Y. Beach, J. Am. Chem. Soc., 60, 1836 (1938).
- (35) J.P. Rose and R.A. Lalancette, Acta Cryst., B36, 2409 (1980).
- (36) J.C. Sheldon and S.Y. Tyree, J. Am. Chem. Soc., 80, 4775 (1958).

- (37) F.A. Cotton and D.M.L. Goodgame, J. Chem., 3735 (1961).
- (38) M.J. Frazer, W. Gerrard and R. Twaits, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 637 (1963).
- (39) E. LeCoz and J.E. Guerchais, Bull. Soc. Chim. (Fr), 80(1971
- (40) W.E. S. Linkard and D.W. Meek, Inorg. Chem., 8, 1811 (1969)
- (41) I. Lindqvist and G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 13, 1753 (1959).
- (42) M. Brini, M.N. Geistel, M.A. Pousse and M.H. Normant, C. R. Acad. Sc. Paris, 268 C, 2040 (1969).
- (43) J.L. Vidal and G.E. Ryschkewitsch, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1933 (1976).

5. Determinações Termoquímicas e Resultados Obtidos

5.1. Introdução, Descrição do Aparelho e das Técnicas

A parte termoquímica experimental do nosso trabalho, consistiu fundamentalmente na determinação da variação de entalpia padrão (ΔH^0) para a reação:



Os valores obtidos foram baseados nos resultados de um estudo calorimétrico em solução.

As medidas das entalpias padrão (ΔH^0), dos processos de dissolução dos reagentes e adutos (produtos), em solventes adequados, foram realizadas em um calorímetro isoperibólico (sistema Calorimétrico LKB-8700-1) que sucintamente é descrito (1) a seguir, com a ajuda da figura (5.1.1) que mostra o esquema do vaso calorimétrico de reação.

O vaso calorimétrico de reação é (vidro borosilicato) ligado ao topo do recipiente calorimétrico (um cilindro de bronze cromado) o qual fica mergulhado no termostato contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante em $\pm 0,001^\circ\text{C}$. Todas as medidas foram feitas a $(25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$.

No vaso calorimétrico temos:

a) Um Agitador de Ouro, que possui um encaixe, onde se coloca uma ampola de vidro apropriado, com a substância para ser dissolvida e que giram no seu interior.

b) Ponta de Safira, com a qual possibilita a quebra da ampola, se pressionarmos o agitador para baixo logo que o sistema tenha atingido o estado estacionário.

CALORÍMETRO ISOPERIBÓLICO
SISTEMA LKB-8700 PARA SOLUÇÕES

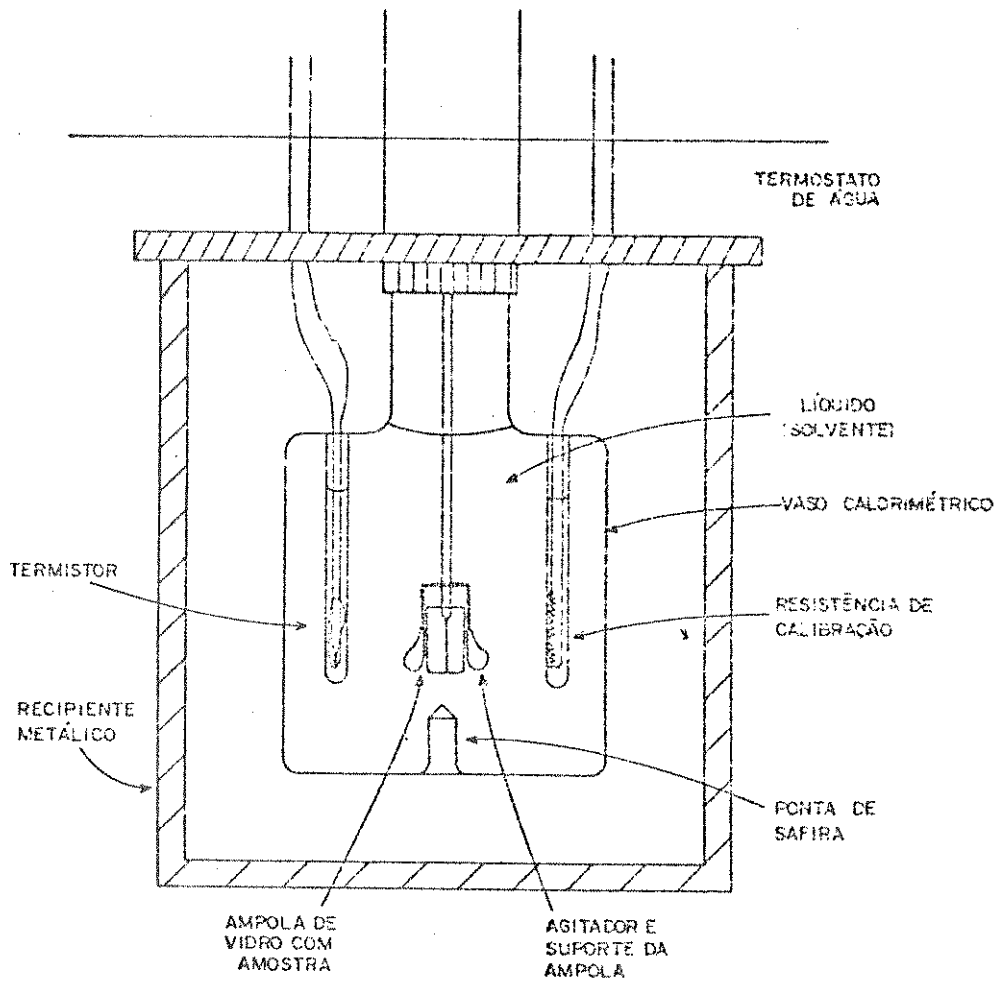


Figura 5.1.1

c) Um Termistor, de ~ 2000 ohms (coeficiente de temperatura $\sim 80 \text{ ohms.K}^{-1}$ a 298K), que está ligado a um dos braços de uma ponte de Wheatstone de seis décadas (0,01 a 6111,11 ohms), e esta por sua vez, se liga a um galvanômetro eletrônico (Hewlett Packard 419 A) que funciona como amplificador de sinal e cuja saída está acoplada a um registrador potenciométrico (Goerz Electro, modelo Servogor S 13).

d) Um Resistor, de 50 ohms (nominal) para aquecimento e calibração, que é ligado a um cronômetro eletrônico e a uma fonte de corrente muito estável, cuja potência de saída é regulável entre 20 a 500 mW. Este último conjunto, compõe o sistema de calibração elétrica do calorímetro.

Para um procedimento de calibração, o valor da resistência é medido, (até milésimo de Ω) por meio de um potenciómetro de alta precisão, de fontes de corrente estabilizadas, ambas existentes no próprio sistema calorimétrico.

No calorímetro isoperibólico, a condição fundamental de trabalho, é que o fluxo de calor seja muito pequeno e praticamente constante com o tempo, isto é, $\frac{dq}{dt} \rightarrow 0$ (1)

Atingida a esta condição, se provocarmos uma diferença de temperatura dentro do vaso calorimétrico (por meio de uma reação química ou pela passagem de corrente elétrica através do resistor de aquecimento), a resistência do termistor sofrerá uma variação e conseqüentemente estabelecerá um desequilíbrio na ponte de Wheatstone, o qual refletirá em uma variação de tensão que será detetada pelo galvanômetro, ampliada e registrada graficamente. Seja, por exemplo, o caso de uma reação química exotérmica qualquer, que para se medir o seu efeito térmico, devem ser consideradas as seguintes etapas de variação de temperatura

ocorridas dentro do vaso de reação calorimétrico.

1) Aumento na temperatura de T para $T + \delta T$, ocasionada pela ocorrência da reação exotérmica dentro do vaso.

2) Resfriamento do vaso após a reação até a temperatura inicial T.

3) Nova elevação na temperatura de T para $T + \delta T$, provocada pela calibração elétrica.

Seja a reação:



onde ξ = grau de avanço da reação

Aplicando-se a primeira lei da termodinâmica com relação as primeira e terceira etapas (2), considerando-se que tanto a reação como a calibração, são realizadas a pressão constante, e que a variação de volume é praticamente desprezível, tem-se:

$$\Delta U = q + w = \Delta H - P\Delta V \quad \text{eq. 5.1.1}$$

por simplificação ($\Delta V = 0$), uma vez que a variação do volume devido à mistura dos líquidos e sólidos, pode no caso ser desprezível, e então:

$$\Delta U = \Delta H \quad \text{eq. 5.1.2}$$

$$1a. \text{ Etapa (reação) } H_2(\xi, T + \delta T) - H_1(\xi=0, T) = q \quad \text{eq. 5.1.3}$$

$$2a. \text{ Etapa (calibração) } H_2(\xi, T + \delta T) - H'_1(\xi, T) = q' + w_{\text{elet.}} \quad \text{eq. 5.1.4}$$

Fazendo a subtração (eq. 5.1.3 - eq. 5.1.4)

$$H_2(\xi, T + \delta T) - H_1(\xi=0, T) - H_2(\xi, T + \delta T) + H'_1(\xi, T) = -w_{\text{elet}}(q - q')$$

$$: \quad \Delta H = H'_1(\xi, T) - H_1(\xi = 0, T) = -Welet \quad \text{eq. 5.1.5}$$

$$\text{ou} \quad \Delta H = -Welet \quad \text{eq. 5.1.6}$$

Deste modo os deslocamentos observados nos registros gráficos, que são proporcionais as variações de temperaturas ocasionadas pelos efeitos calóricos da reação, ficam calibrados diretamente em unidades de entalpia (ΔH).

Na prática, como a capacidade calorífica do vaso e conteúdo permanece praticamente constante, não há necessidade de resfriar o calorímetro antes de calibrar. A calibração é feita logo após a reação, e do seguinte modo: fazemos passar uma corrente elétrica i , durante um intervalo de tempo t , na resistência R de calibração, e o calor dissipado pela mesma devido ao efeito Joule, é dado por:

$$Q(\text{calib}) = Ri^2t \quad \text{eq. 5.1.7}$$

A exatidão e reprodutibilidade desta calibração foi anteriormente testada (3 e 4), com a medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano (THAM) $C_4H_{11}O_3N$, em solução 0,1 molar de HCl. O resultado encontrado foi concordante dentro do erro experimental com o de GUNN (5), que é o recomendado pela IUPAC (6).

O valor do efeito calórico resultante de uma reação ou processo de dissolução (Q_r), é determinado comparando-se o deslocamento do efeito calórico de calibração (D_c), com o deslocamento provocado pela reação ou dissolução (D_r).

Para medir D_c e D_r , utilizamos o método de DICKISON (7), e o cálculo da variação da entalpia molar padrão é feito como segue:

$$Q(r) = \frac{D_r}{D_c} Ri^2t \quad \text{eq. 5.1.8}$$

como: $Q(r) = n\Delta H_1^O$ eq. 5.1.9

$$\Delta H_1^O = \frac{Qr}{n} \quad \text{eq. 5.1.10}$$

onde ΔH_1^O = variação de entalpia molar padrão

Para cada processo de dissolução foi obtido um conjunto de medidas. Construindo-se um gráfico dos efeitos calóricos observados num conjunto de medidas, contra a quantidade da substância dissolvida, obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular é numericamente igual ao valor médio de ΔH_1^O , para o conjunto de medidas, conforme expressa a equação 5.1.9.

Os valores médios de (ΔH_1^O) bem como as estimativas de seus desvios padrões para todos os processos de dissolução efetuados, foram calculados aplicando-se o método dos mínimos quadrados (8), utilizando-se para tanto uma calculadora programável HEWLETT PACKARD, modelo 9820 A.

Como ilustração, consideremos o processo de dissolução do aduto $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ em etanol.

O registro gráfico mostrado na figura (5.1.2) refere-se a dissolução de 20,18 mg de $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ em 100 ml de etanol. No entalpograma, os trechos $\overline{AB}$, $\overline{CE}$ e $\overline{FK}$ correspondem as linhas de base:

$\overline{AB}$ - Antes da quebra da ampola

$\overline{CE}$ - Após a dissolução do aduto

$\overline{FK}$ - Após a calibração elétrica

Dr significa o deslocamento produzido pelo efeito de dissolução e Dc o deslocamento devido ao efeito Joule de calibração.

Na figura (5.1.3) está representado o gráfico dos efei

$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{HMPA} (\text{Em}, \text{E}(\text{OH}))$ %

$$m = 20,18$$

$$f = 8 \text{ Hz}$$

$$E = 0,99224$$

$$P_{\text{out}} = 2014,16 \text{ W}$$

$$P_{\text{potencia}} = 200 \text{ mW}$$

$$P_{\text{reg}} = 0,2 \text{ V}$$

$$G_{\text{abr}} = 11 \text{ V}$$

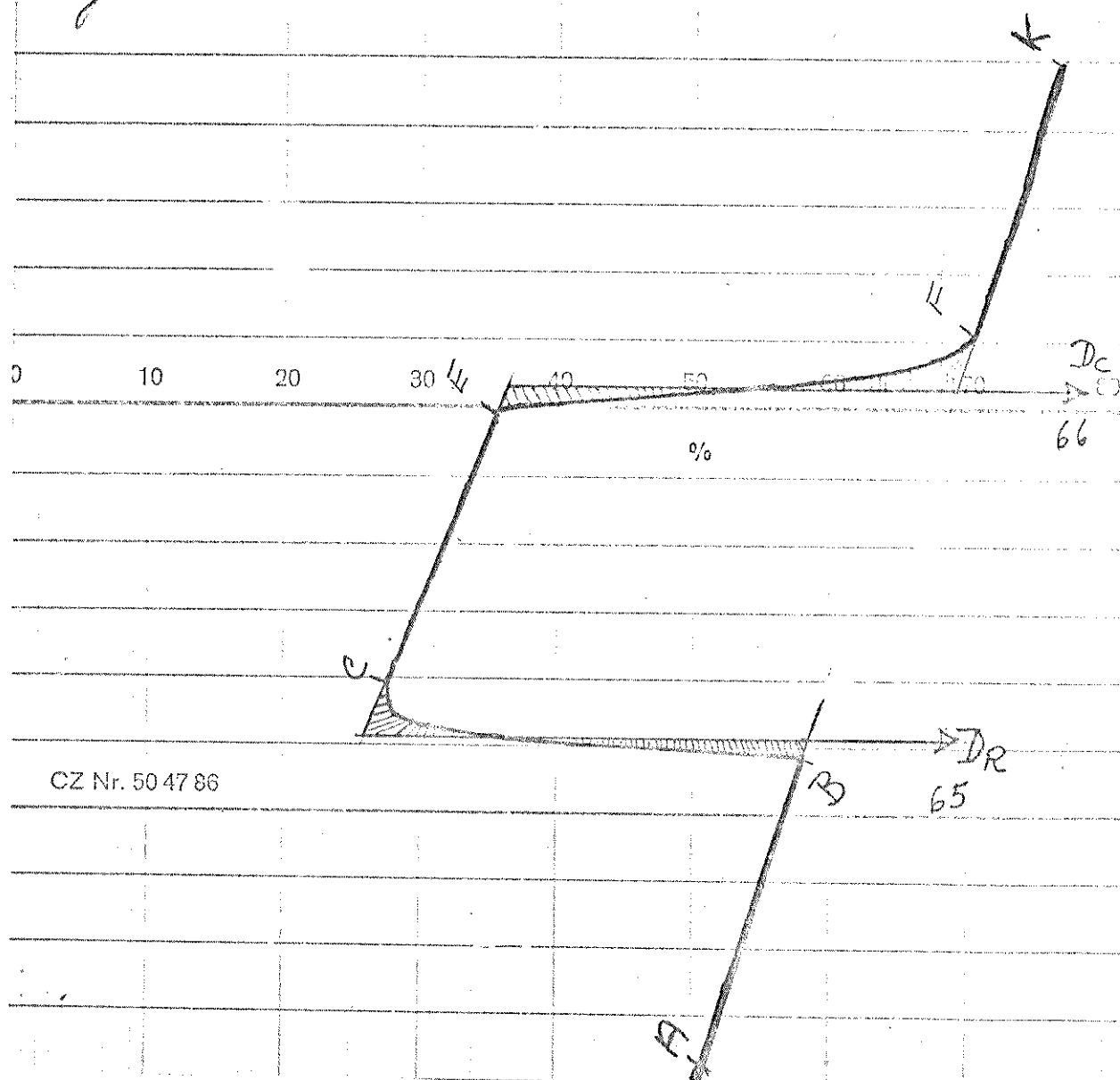


Figura 5.1.2

tos calóricos observados contra os respectivos números de moles do aduto dissolvidos no conjunto de medidas. O coeficiente angular da reta obtida é numericamente igual a entalpia padrão de dissolução do $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ em etanol. Na tabela (5.1.1) estão contidos os dados experimentais do processo de dissolução do aduto $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$ que foram utilizados para construção do gráfico da figura (5.1.3).

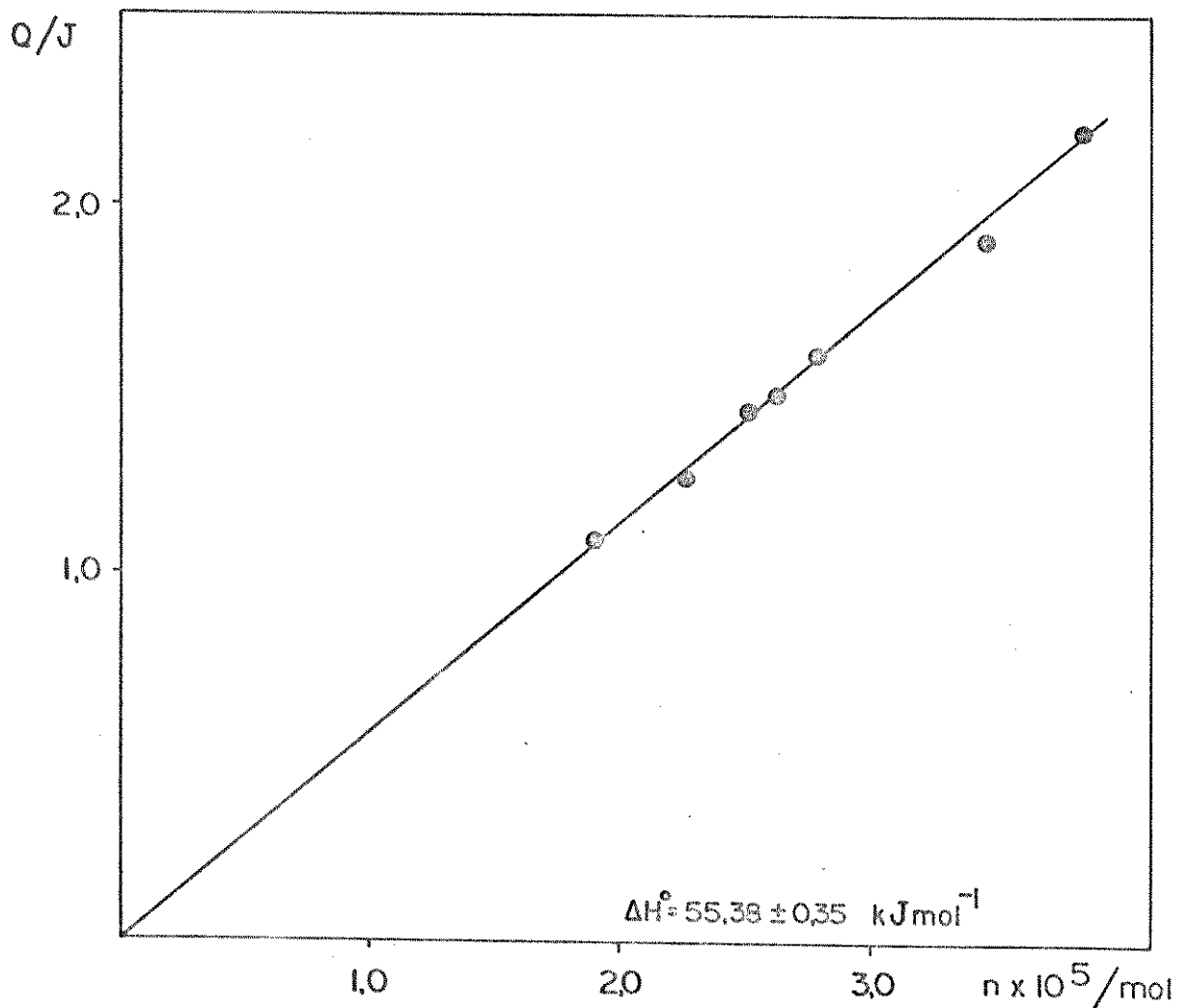
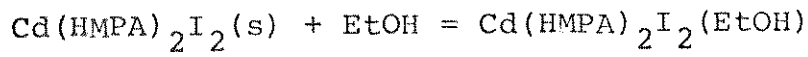


Figura 5.1.3

Tabela (5.1.1) Dados referentes ao processo

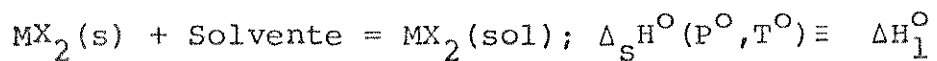


Medida Nº	m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
1	13,78	1,90	1,070
2	16,23	2,24	1,225
3	18,10	2,50	1,404
4	19,00	2,62	1,451
5	20,18	2,78	1,556
6	24,90	3,44	1,854
7	27,70	3,82	2,139

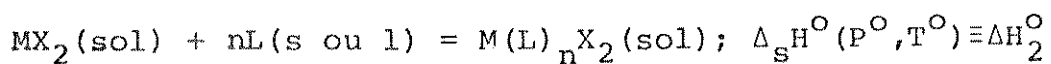
5.2. Entalpia Padrão de Dissolução ($\Delta_{\text{S}}\text{H}^{\circ}$)

Neste trabalho, foram medidas as entalpias para os seguintes processos de dissolução:

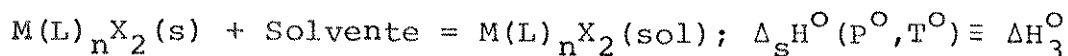
a) Dissolução do haleto metálico (MX_2) em um determinado solvente



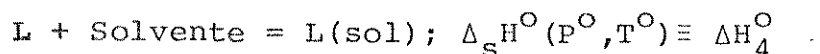
b) Dissolução estequiométrica de ligante na solução do sal



c) Dissolução de aduto $M(L)_nX_2$, no mesmo solvente dos dois processos anteriores.



d) Dissolução de ligantes em solventes desejados.

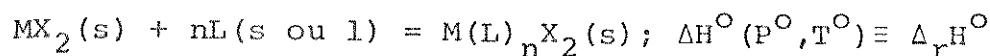


Os resultados obtidos são apresentados na tabela (5.2.1) e os dados experimentais de cada processo de dissolução se encontram na tabela (5.2.2).

Uma análise dos resultados encontrados na tabela (5.2.1) mostra que para os processos de dissolução dos haletos metálicos nos solventes usados, são exotérmicos para os haletos de zinco e cádmio (ΔH_1° negativo) e endotérmicos (ΔH_1° positivo) para os haletos de mercúrio.

5.3. Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta_r H^{\circ}$)

A entalpia padrão de reação ácido-base, é definida pela seguinte equação:



Para a determinação dos valores de $\Delta_r H^{\circ}$, utiliza-se um dos dois ciclos termodinâmicos apresentados a seguir:

Tabela (5.2.1)- Entalpias Padrão dos Processos de Dissolução ($\Delta_s H^\circ$)

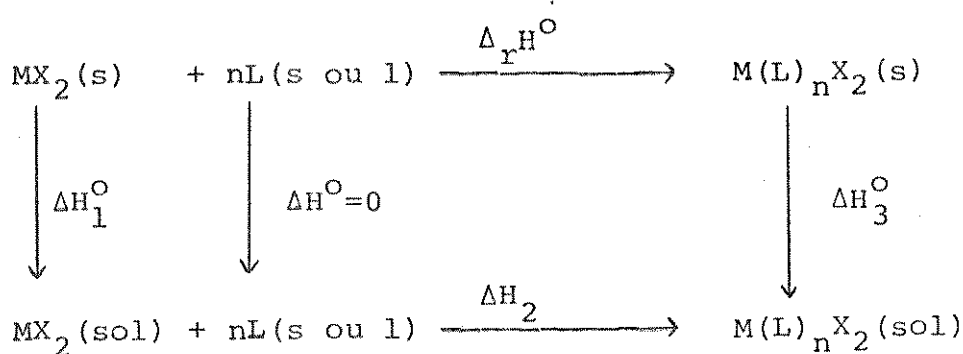
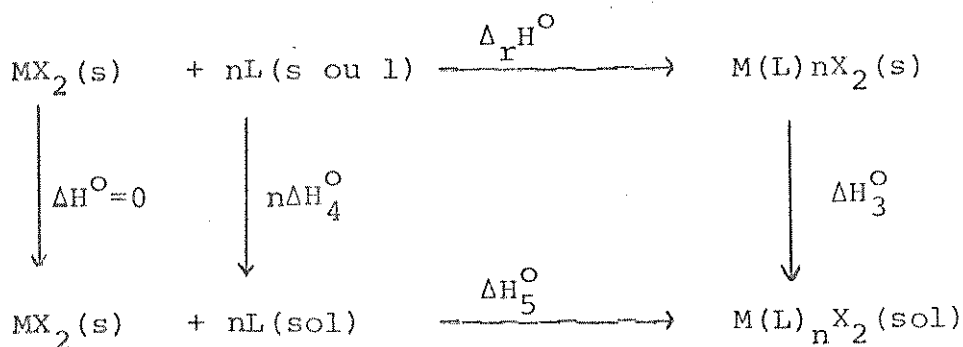
P R O C E S S O S			$\Delta_s H^\circ$	$\Delta_s H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	REF.
ZnCl ₂ (s)	+	EtOH	= ZnCl ₂ (EtOH)	ΔH_1 - 43,33 ± 0,27	(9)
ZnBr ₂ (s)	+	EtOH	= ZnBr ₂ (EtOH)	ΔH_1 - 47,69 ± 0,37	(10)
ZnI ₂ (s)	+	EtOH	= ZnI ₂ (EtOH)	ΔH_1 - 52,88 ± 0,35	(10)
CdCl ₂ (s)	+	MeOH	= CdCl ₂ (MeOH)	ΔH_1 - 18,30 ± 0,15	(3)
CdBr ₂ (s)	+	EtOH	= CdBr ₂ (EtOH)	ΔH_1 - 6,13 ± 0,12	(9)
CdI ₂ (s)	+	EtOH	= CdI ₂ (EtOH)	ΔH_1 - 15,48 ± 0,19	(10)
HgCl ₂ (s)	+	EtOH	= HgCl ₂ (EtOH)	ΔH_1 + 4,50 ± 0,04	(9)
HgCl ₂ (s)	+	DCE	= HgCl ₂ (DCE)	ΔH_1 - 13,40 ± 0,30	(11)
HgBr ₂ (s)	+	EtOH	= HgBr ₂ (EtOH)	ΔH_1 + 3,14 ± 0,03	(9)
HgI ₂ (s)	+	EtOH	= HgI ₂ (EtOH)	ΔH_1 + 10,01 ± 0,59	(*)
ZnCl ₂ (s)	+	DXNO	= ZnCl ₂ (DXNO)	ΔH_1 - 40,70 ± 0,80	(11)
CdCl ₂ (s)	+	EtOH	= CdCl ₂ (EtOH)	ΔH_1 - 7,20 ± 0,10	(11)
HgCl ₂ (s)	+	DXNO	= HgCl ₂ (DXNO)	ΔH_1 - 18,00 ± 0,40	(11)
TEPO (s)	+	EtOH	= TEPO (EtOH)	ΔH_4 - 1,91 ± 0,06	(12)
TEPO (s)	+	DXNO	= TEPO (DXNO)	ΔH_4 + 15,92 ± 0,06	(12)
TEPO (s)	+	MeOH	= TEPO (MeOH)	ΔH_4 - 2,89 ± 0,01	(12)
TBPO (s)	+	ATNA	= TBPO (ATNA)	ΔH_4 + 34,98 ± 0,47	(12)
TPPO (s)	+	EtOH	= TPPO (EtOH)	ΔH_4 + 16,10 ± 0,10	(11)
TPPO (s)	+	DXNO	= TPPO (DXNO)	ΔH_4 + 16,30 ± 0,04	(11)
HMPA (l)	+	EtOH	= HMPA (EtOH)	ΔH_4 - 10,61 ± 0,33	(*)
HMPA (l)	+	MeOH	= HMPA (MeOH)	ΔH_4 - 14,82 ± 0,24	(*)
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂ (s)	+	EtOH	= Zn(HMPA) ₂ Cl ₂ (EtOH)	ΔH_3 + 47,03 ± 0,66	(*)
Zn(HMPA) ₂ Br ₂ (s)	+	EtOH	= Zn(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH_3 + 62,20 ± 0,88	(*)

Continuação da Tabela (5.2.1)

Zn(HMPA) ₂ I ₂ (s)	+	EtOH	=	Zn(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 58,66 ± 0,49	(*)
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂ (s)	+	MeOH	=	Cd(HMPA) ₂ Cl ₂ (MeOH)	ΔH ₃	+ 7,28 ± 0,58	(*)
Cd(HMPA) ₂ Br ₂ (s)	+	EtOH	=	Cd(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 49,38 ± 0,54	(*)
Cd(HMPA) ₂ I ₂ (s)	+	EtOH	=	Cd(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 55,40 ± 0,33	(*)
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (s)	+	EtOH	=	Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 42,18 ± 0,56	(*)
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (s)	+	DCE	=	Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (DCE)	ΔH ₃	+ 47,91 ± 0,25	(*)
Hg(HMPA) ₂ Br ₂ (s)	+	EtOH	=	Hg(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 44,03 ± 1,74	(*)
Hg(HMPA) ₂ I ₂ (s)	+	EtOH	=	Hg(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 41,27 ± 0,51	(*)
Zn(TPPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	DXNO	=	Zn(TPPO) ₂ Cl ₂ (DXNO)	ΔH ₃	+ 38,40 ± 0,60	(11)
Zn(TPPO) ₂ Br ₂ (s)	+	EtOH	=	Zn(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 46,81 ± 0,86	(*)
Zn(TPPO) ₂ I ₂ (s)	+	EtOH	=	Zn(TPPO) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 39,60 ± 0,16	(*)
Cd(TPPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	EtOH	=	Cd(TPPO) ₂ Cl ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 40,30 ± 0,20	(11)
Cd(TPPO) ₂ Br ₂ (s)	+	EtOH	=	Cd(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 37,66 ± 0,29	(*)
Cd(TPPO) ₂ I ₂ (s)	+	EtOH	=	Cd(TPPO) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 40,09 ± 0,61	(*)
Hg(TPPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	DXNO	=	Hg(TPPO) ₂ Cl ₂ (DXNO)	ΔH ₃	+ 27,42 ± 0,04	(11)
Hg(TPPO) ₂ Br ₂ (s)	+	EtOH	=	Hg(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 44,74 ± 0,29	(*)
Zn(TBPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	ATNA	=	Zn(TBPO) ₂ Cl ₂ (ATNA)	ΔH ₃	+ 63,33 ± 0,97	(12)
Zn(TEPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	DXNO	=	Zn(TEPO) ₂ Cl ₂ (DXNO)	ΔH ₃	+ 36,03 ± 0,15	(12)
Cd(TEPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	MeOH	=	Cd(TEPO) ₂ Cl ₂ (MeOH)	ΔH ₃	- 4,65 ± 0,01	(12)
Hg(TEPO) ₂ Cl ₂ (s)	+	EtOH	=	Hg(TEPO) ₂ Cl ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 25,46 ± 0,07	(12)
Hg(TEPO)Cl ₂ (s)	+	EtOH	=	Hg(TEPO)Cl ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 29,77 ± 0,08	(12)
ZnCl ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Zn(HMPA) ₂ Cl ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 22,72 ± 0,33	(*)
ZnBr ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Zn(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 25,64 ± 0,70	(*)
ZnI ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Zn(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 20,32 ± 0,62	(*)
CdCl ₂ (MeOH)	+	2HMPA(l)	=	Cd(HMPA) ₂ Cl ₂ (MeOH)	ΔH ₂	- 29,54 ± 0,54	(*)
CdBr ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Cd(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 22,22 ± 0,38	(*)
CdI ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Cd(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 23,70 ± 0,32	(*)

Continuação da Tabela (5.2.1)

HgCl ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 26,29 ± 1,11	(*)
HgBr ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Hg(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 24,53 ± 0,37	(*)
HgI ₂ (EtOH)	+	2HMPA(l)	=	Hg(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₂	- 22,15 ± 0,07	(*)
ZnBr ₂ (EtOH)	+	2TPPO(s)	=	Zn(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₂	+ 24,58 ± 0,38	(*)
ZnI ₂ (EtOH)	+	2TPPO(s)	=	Zn(TPPO) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₂	+ 29,46 ± 0,07	(*)
CdBr ₂ (EtOH)	+	2TPPO(s)	=	Cd(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₂	+ 27,77 ± 0,46	(*)
CdI ₂ (EtOH)	+	2TPPO(s)	=	Cd(TPPO) ₂ I ₂ (EtOH)	ΔH ₂	+ 25,02 ± 0,59	(*)
HgBr ₂ (EtOH)	+	2TPPO(s)	=	Hg(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	ΔH ₃	+ 25,12 ± 1,10	(*)

Ciclo nº 1Ciclo nº 2

O ciclo nº 1 é utilizado quando se medem os efeitos calóricos de dissolução do haleto metálico no solvente, e de dissolução do ligante na solução do haleto. O ciclo nº 2 é utilizado quando são medidos os efeitos calóricos de dissolução do ligante no solvente, e de dissolução do haleto na solução do ligante.

Aplicando-se a lei de Hess (13) aos ciclos nºs 1 e 2, obtêm-se, respectivamente:

$$\Delta_r H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ \quad \text{eq. 5.3.1}$$

$$\Delta_r H^\circ = n\Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ - \Delta H_3^\circ \quad \text{eq. 5.3.2}$$

Tabela (5.2.2) Dados Calorimétricos Relativos aos Processos de Dissolução

EXPERIMENTO Nº (a)	PROCESSOS	m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J	$\Delta H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$
1	$\text{ZnCl}_2(\text{EtOH}) + 2\text{HMPA}(\text{l}) = \text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	8,14	5,97	1,299	
2		9,53	6,99	1,620	
3		10,30	7,56	1,736	
(3)					- 22,77 $\pm$ 0,33
4	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	18,00	3,64	1,730	
5		28,98	5,86	2,891	
6		38,09	7,70	3,498	
7		46,62	9,42	4,441	
(4)					+ 47,03 $\pm$ 0,66
8	$\text{ZnBr}_2(\text{EtOH}) + 2\text{HMPA}(\text{l}) = \text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	10,05	4,46	1,238	
9		12,68	5,63	1,496	
10		13,19	5,86	1,508	
11		13,44	5,97	1,596	
12		15,86	7,04	1,644	
(5)					- 25,64 $\pm$ 0,70
13	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	14,59	2,50	1,594	
14		17,30	2,96	1,840	
15		21,86	3,75	2,241	
16		22,94	3,93	2,507	
(4)					+ 62,20 $\pm$ 0,88

Continuação da Tabela (5.2.2)

17	$\text{ZnI}_2(\text{EtOH})$	+ 2HMPA(l)	= $\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	11,25	3,52	0,735
18				12,75	3,99	0,747
19				15,09	4,73	0,917
20				17,21	5,39	1,172
(4)						- 20,32 ± 0,62
21	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{s})$	+ EtOH	= $\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	26,71	3,94	2,241
22				28,78	4,25	2,531
23				31,37	4,63	2,742
24				33,83	4,99	2,860
25				36,86	5,44	3,205
26				23,00	3,39	2,063
(6)						+ 58,66 ± 0,49
27	$\text{CdCl}_2(\text{MeOH})$	+ 2HMPA(l)	= $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})$	6,39	3,49	1,044
28				7,94	4,33	1,191
29				9,35	5,10	1,549
30				10,31	5,62	1,685
(4)						- 29,54 ± 0,54
31	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{s})$	+ MeOH	= $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})$	26,28	4,85	0,321
32				32,89	6,07	0,360
33				34,76	6,42	0,451
34				35,86	6,62	0,688
35				41,21	7,61	0,598
36				53,04	9,79	0,618
(6)						+ 7,28 ± 0,58
37	$\text{CdBr}_2(\text{EtOH})$	+ 2HMPA(l)	= $\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	12,46	4,58	1,007
38				13,04	4,79	1,024

Continuação da Tabela (5.2.2)

39				13,25	4,87	1,114
40				15,59	5,73	1,216
41				17,79	6,54	1,516
(5)						- 22,22 ± 0,38
42	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{s}) + \text{EtOH}$	$= \text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$		15,07	2,39	1,120
43				18,11	2,87	1,376
44				23,90	3,79	1,833
45				25,53	4,05	2,088
46				26,30	4,17	2,048
47				30,26	4,80	2,389
(6)						+ 49,38 ± 0,54
48	$\text{CdI}_2(\text{EtOH})$	$+ 2\text{HMPA}(\text{l}) = \text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$		22,05	6,02	1,375
49				25,28	6,90	1,636
50				27,57	7,53	1,827
(3)						- 23,70 ± 0,32
51	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{s}) + \text{EtOH}$	$= \text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$		13,78	1,90	1,070
52				16,23	2,24	1,225
53				18,10	2,50	1,404
54				19,00	2,62	1,451
55				20,18	2,78	1,556
56				24,90	3,44	1,854
57				27,70	3,82	2,139
(7)						+ 55,40 ± 0,33
58	$\text{HgCl}_2(\text{EtOH})$	$+ 2\text{HMPA}(\text{l}) = \text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$		12,91	4,76	1,371
59				14,70	5,42	1,483
60				18,19	6,70	1,628
(3)						- 26,29 ± 1,11

Continuação da Tabela (5.2.2)

61	Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (s) + EtOH	= Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (EtOH)	16,61	2,64	1,165	
62			19,45	3,09	1,334	
63			23,58	3,74	1,571	
64			26,57	4,22	1,730	
(4)						+ 42,18 ± 0,56
65	HgCl ₂ (DCE)	+ 2HMPA(l) = Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (DCE)	19,85	7,31	2,183	
66			21,85	8,04	2,205	
(2)						- 14,25 ± 0,43
67	Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (s) + DCE	= Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ (DCE)	14,78	2,35	1,137	
68 (2)			19,32	3,07	1,463	
						+ 47,91 ± 0,25
69	HgBr ₂ (EtOH)	+ 2HMPA(l) = Hg(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	16,60	4,61	1,111	
70			18,74	5,20	1,211	
71			24,54	5,70	1,434	
72			23,06	6,40	1,604	
(4)						- 24,53 ± 0,37
73	Hg(HMPA) ₂ Br ₂ (s) + EtOH	= Hg(HMPA) ₂ Br ₂ (EtOH)	11,22	1,56	0,611	
74			14,32	1,99	0,902	
75			15,76	2,19	1,008	
76			21,93	3,05	1,483	
77			23,67	3,29	1,310	
(5)						- 44,03 ± 1,74
78	HgI ₂ (EtOH)	+ 2HMPA(l) = Hg(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	28,36	6,24	1,381	
79			32,43	7,14	1,582	
(2)						- 22,15 ± 0,07
80	Hg(HMPA) ₂ I ₂ (s) + EtOH	= Hg(HMPA) ₂ I ₂ (EtOH)	14,00	1,72	0,699	
81			15,00	1,84	0,774	

Continuação da Tabela (5.2.2)

82				23,53	2,89	1,176	
83				23,84	2,93	1,226	
(4)							+ 41,27 ± 0,51
84	HgI ₂ (s)	+ EtOH	= HgI ₂ (EtOH)	11,59	2,55	0,280	
85				15,00	3,30	0,332	
86				17,00	3,74	0,419	
87				17,59	3,85	0,324	
(4)							+ 10,01 ± 0,59
88	ZnBr ₂ (EtOH)	+ 2TPPO(s)	= Zn(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	8,52	3,79	0,869	
89				9,47	4,21	1,057	
90				10,68	4,74	1,192	
91				11,70	5,20	1,279	
(4)							+ 24,58 ± 0,38
92	Zn(TPPO) ₂ Br ₂ (s)	+ EtOH	= Zn(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	17,78	2,27	1,060	
93				19,11	2,44	1,092	
94				23,17	2,96	1,429	
(3)							+ 46,81 ± 0,86
95	ZnI ₂ (EtOH)	+ 2TPPO	= Zn(TPPO) ₂ I ₂ (EtOH)	12,45	3,90	1,169	
96				13,84	4,34	1,283	
97				15,96	5,00	1,470	
98				16,58	5,19	1,528	
99				18,55	5,81	1,706	
100				19,75	6,19	1,816	
(6)							+ 29,46 ± 0,07
101	Zn(TPPO) ₂ I ₂ (s)	+ EtOH	= Zn(TPPO) ₂ I ₂ (EtOH)	15,00	1,71	0,679	
102				16,50	1,88	0,739	

Continuação da Tabela (5.2.2)

103			22,03	1,88	1,004	
104			23,75	2,71	1,073	
105			25,99	2,97	1,172	
(5)						+ 39,60 ± 0,16
106	$\text{CdBr}_2(\text{EtOH})$	+ 2TPPO(s) = $\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	8,23	3,02	0,872	
107			9,27	3,40	0,943	
108			10,16	3,73	1,067	
109			11,34	4,17	1,108	
(4)						+ 27,77 ± 0,46
110	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2(\text{s})$	+ EtOH	17,10	2,06	0,785	
111			20,76	2,50	0,952	
112			22,94	2,77	1,027	
(3)						+ 37,66 ± 0,29
113	$\text{CdI}_2(\text{EtOH})$	+ 2TPPO	11,61	3,17	0,843	
114			12,10	3,30	0,850	
115			14,24	3,89	0,992	
116			16,63	4,54	1,068	
(4)						+ 25,02 ± 0,59
117	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2(\text{s})$	+ EtOH	17,15	1,86	0,699	
118			23,49	2,54	1,036	
119			24,39	2,64	1,104	
120			25,88	2,80	1,135	
121			27,10	2,94	1,140	
(5)						+ 40,09 ± 0,61
122	$\text{HgBr}_2(\text{EtOH})$	+ 2TPPO	13,22	3,67	1,027	
123			17,14	4,76	1,128	

Continuação da Tabela (5.2.2)

124			17,90	4,87	1,137	
125			20,73	5,75	1,324	
(4)						+ 25,12 ± 1,10
126	Hg(TPPO) ₂ Br ₂ (s) + EtOH	= Hg(TPPO) ₂ Br ₂ (EtOH)	16,03	1,75	0,800	
127			20,90	2,28	1,026	
128			22,47	2,45	1,087	
129			25,64	2,80	1,228	
130			27,00	2,94	1,332	
(5)						+ 44,74 ± 0,29
131	HMPA(l) + EtOH	= HMPA(EtOH)	17,44	9,73	0,961	
132			24,54	13,69	1,444	
133			34,93	19,49	1,756	
134			35,91	20,04	2,185	
135			37,58	20,97	2,293	
136			44,94	25,08	2,834	
(6)						- 10,61 ± 0,33
137	HMPA(l) + MeOH	= HMPA(MeOH)	15,90	8,87	1,379	
138			19,88	11,09	1,605	
139			20,91	11,67	1,717	
(3)						- 14,82 ± 0,24

(a) Os valores de $\Delta_s H^\circ$ são valores médios calculados sobre o número de determinações indicadas entre parentesis na primeira coluna.

A escolha do ciclo nº 1 ou nº 2, é feita em função dos fatores que afetam a precisão dos resultados como: Solubilidade (escolha de um solvente que dissolva bem as três espécies), magnitude do efeito calórico e facilidade de manuseio para as espécies higroscópicas.

Neste trabalho, as medidas de entalpias de dissolução foram obtidas com o objetivo de utilizarmos o ciclo nº 1, no cálculo dos valores de $\Delta_r H^\circ$.

A não influência da natureza do solvente no valor de $\Delta_r H^\circ$, ou seja, a verificação da 1ª lei da termodinâmica, na forma da lei de Hess, é confirmada pela determinação de $\Delta_r H^\circ$ para o aduto $\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$ nos solventes etanol e 1,2-dicloroetano. Os valores obtidos nos dois solventes, são coincidentes dentro do erro experimental.

Na tabela (5.3.1) são apresentados todos os valores de $\Delta_r H^\circ$ obtidos. Na mesma tabela e em outras tabelas que seguem referentes as quantidades termoquímicas, incluiremos os resultados obtidos em trabalhos anteriores com fosfinóxidos (11,12) para efeito de comparação.

Como a entalpia padrão de cada processo de dissolução ($\Delta_r H^\circ$) obtida, representa o valor médio das medidas realizadas, com o seu respectivo desvio da média ($\delta(\Delta_r H^\circ)$), a incerteza no valor de $\Delta_r H^\circ$, foi calculada pela expressão:

$$|\delta(\Delta_r H^\circ)|^2 = \sum |\delta(\Delta H_i^\circ)|^2 \quad \text{eq. 5.3.3}$$

As entalpias de reação ácido-base, foram utilizadas na comparação de basicidades de ligantes e acidez de aceptadores em adutos de estruturas semelhantes (14,15).

Tabela (5.3.1) - Entalpia Padrão de Reação Ácido Base ($\Delta_r H^\circ$)
 $MX_2(s) + nL(s \text{ ou } l) = M(L)_nX_2; \Delta H^\circ(P^\circ, T^\circ) \equiv \Delta_r H^\circ$

ADUTO	$-\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	ADUTO	$-\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	ADUTO	$-\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂	113,08 ± 0,79	Zn(TPPO) ₂ Cl ₂	51,10 ± 2,20 (a)	Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	33,60 ± 1,40 (b)
Zn(HMPA) ₂ Br ₂	135,53 ± 1,18	Zn(TPPO) ₂ Br ₂	69,92 ± 0,01	Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	75,07 ± 0,70 (b)
Zn(HMPA) ₂ I ₂	131,86 ± 0,86	Zn(TPPO) ₂ I ₂	63,02 ± 0,39		
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂	55,12 ± 0,81	Cd(TPPO) ₂ Cl ₂	16,30 ± 0,50 (a)	Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	31,75 ± 0,10 (b)
Cd(HMPA) ₂ Br ₂	77,73 ± 0,67	Cd(TPPO) ₂ Br ₂	16,02 ± 0,56		
Cd(HMPA) ₂ I ₂	94,58 ± 0,50	Cd(TPPO) ₂ I ₂	30,55 ± 0,87		
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ *	63,97 ± 1,24	Hg(TPPO) ₂ Cl ₂	12,30 ± 0,60 (a)	Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	28,61 ± 0,10 (b)
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂ **	63,01 ± 0,94			Hg(TEPO)Cl ₂	24,10 ± 0,10 (b)
Hg(HMPA) ₂ Br ₂	65,42 ± 1,78	Hg(TPPO) ₂ Br ₂	16,48 ± 0,72*		
Hg(HMPA) ₂ I ₂	53,41 ± 0,78				

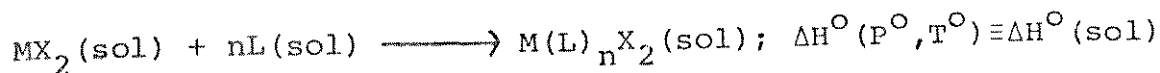
* Solvente Etanol

** Solvente 1,2-dicloro etano

(a,b) Resultados obtidos em trabalhos anteriores (11,12)

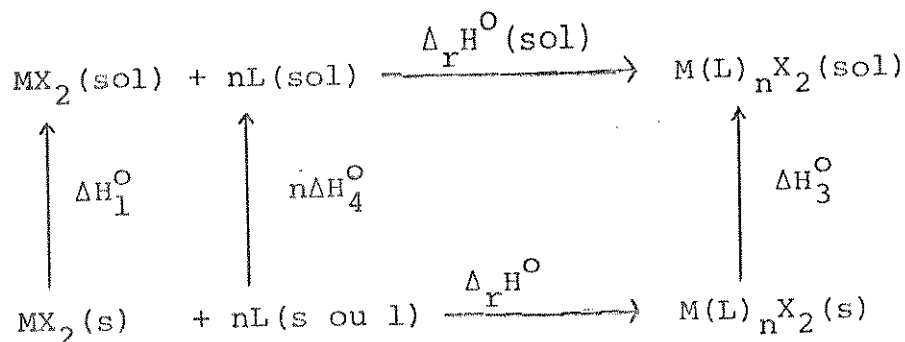
5.4. Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base em Solução ($\Delta_r H^\circ(\text{sol})$)

É a variação de entalpia para o processo:



A sua obtenção é possível com a ajuda do seguinte ciclo termodinâmico:

Ciclo nº 3



Deste ciclo obtivemos:

$$\Delta_r H^\circ(\text{sol}) = \Delta_r H^\circ + \Delta H_3^\circ - \Delta H_1^\circ - n\Delta H_4^\circ \quad \text{eq. 5.4.1}$$

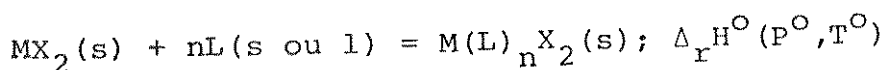
Os valores de $\Delta_r H^\circ(\text{sol})$ foram obtidos apenas para efeito de ilustração, tendo em vista que possuíamos os dados necessários ao cálculo dos mesmos. Os seus valores são apresentados na tabela (5.4.1) e refletem as interações doador-aceitador e soluto-solvente, talvez mais estas últimas, uma vez que os solventes utilizados são todos fortemente solvatantes.

Tabela (5.4.1) - Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base em Solução ($\Delta_r H^\circ(\text{sol})$)

$\text{MX}_2(\text{sol})$	+	$\text{nL}(\text{sol})$	=	$\text{M(L)}_n\text{X}_2(\text{sol})$	$\Delta_r H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
$\text{ZnCl}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$-1,50 \pm 1,25$	
$\text{ZnBr}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	$-4,42 \pm 1,65$	
$\text{ZnI}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	$-0,93 \pm 1,24$	
$\text{CdCl}_2(\text{MeOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{MeOH})$	=	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{MeOH})$	$+0,10 \pm 1,12$	
$\text{CdBr}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	$-1,00 \pm 1,09$	
$\text{CdI}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	$-2,48 \pm 0,91$	
$\text{HgCl}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$-5,07 \pm 1,51$	
$\text{HgBr}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	$-3,31 \pm 2,57$	
$\text{HgI}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{HMPA}(\text{EtOH})$	=	$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	$+5,71 \pm 1,21$	
$\text{ZnCl}_2(\text{DXNO})$	+	$2\text{TPPO}(\text{DXNO})$	=	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2(\text{DXNO})$	$-4,60 \pm 2,42$	(11)
$\text{ZnBr}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TPPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	$-7,62 \pm 1,39$	
$\text{ZnI}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TPPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	$-2,73 \pm 0,58$	
$\text{CdCl}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TPPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$-1,00 \pm 0,58$	(11)
$\text{CdBr}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TPPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	$-4,43 \pm 0,54$	
$\text{CdI}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TPPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2(\text{EtOH})$	$-7,18 \pm 1,10$	
$\text{HgCl}_2(\text{DXNO})$	+	$2\text{TPPO}(\text{DXNO})$	=	$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2(\text{DXNO})$	$+0,52 \pm 0,73$	(11)
$\text{HgBr}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TPPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2(\text{EtOH})$	$-7,08 \pm 0,80$	
$\text{ZnCl}_2(\text{ACTA})$	+	$2\text{TBPO}(\text{ACTA})$	=	$\text{Zn}(\text{TBPO})_2\text{Cl}_2(\text{ACTA})$	$+4,44 \pm 2,03$	(12)
$\text{ZnCl}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TEPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$-30,18 \pm 1,08$	(12)
$\text{CdCl}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TEPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Cd}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$-12,32 \pm 0,18$	(12)
$\text{HgCl}_2(\text{EtOH})$	+	$2\text{TEPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Hg}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$+0,48 \pm 0,18$	(12)
$\text{HgCl}_2(\text{EtOH})$	+	$\text{TEPO}(\text{EtOH})$	=	$\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2(\text{EtOH})$	$-1,28 \pm 0,14$	(12)

5.5. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta_f H^\circ$)

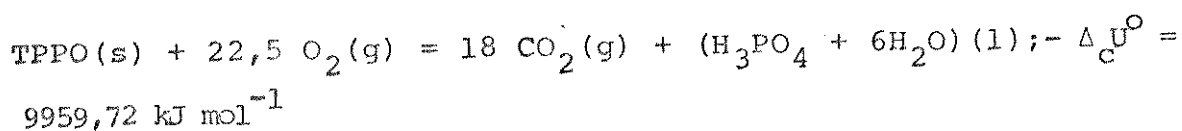
A entalpia padrão de formação de cada aduto ($\Delta_f H^\circ$), foi obtida aplicando-se a primeira lei da termodinâmica a equação da reação de formação do aduto a seguir:



de onde obtivemos:

$$\Delta_f H^\circ(\text{aduto}) = \Delta_f H^\circ(MX_2) + n\Delta_f H^\circ(\text{ligante}) + \Delta_r H^\circ \quad \text{eq.5.5.1}$$

As entalpias de formação dos haletos metálicos e da hexametilfosforamida, são encontradas na literatura, enquanto que a entalpia padrão de formação do ligante TPPO, foi calculada a partir do valor da energia interna de combustão padrão do mesmo, obtida por HARROP e HEAD (16). Estes pesquisadores realizaram duas séries de medidas, uma em água e outra em ácido perclórico. Os resultados nos dois métodos foram concordantes, e ficou então estabelecida a média entre os dois valores para a variação da energia interna padrão de combustão da reação:



A partir do valor de $\Delta_c U^\circ$, determinamos a entalpia padrão de combustão $\Delta_c H^\circ$ para a reação anterior, através da eq. (5.5.2)

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ + \Delta_n RT \quad \text{eq. 5.5.2}$$

$$\Delta_c H^\circ(TPPO) = - 9970,87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Finalmente a entalpia padrão de formação do TPPO, foi calculada

a partir da reação de combustão pelo uso da equação:

$$-\Delta_f H^\circ(\text{TPPO}, s) = \Delta_c H^\circ(\text{TPPO}, s) - 18\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}), (l)$$

eq. 5.5.3

como:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}), (l) = 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, l)$$

eq. 5.5.4

substituindo a eq. (5.5.3) temos:

$$-\Delta_f H^\circ(\text{TPPO}, s) = \Delta_c H^\circ(\text{TPPO}, s) - 18\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, g) - 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, l)$$

eq. 5.5.5

$$-\Delta_f H^\circ(\text{TPPO}, s) = 9970,87 - |18(-393,51)| - |6(-285,829)| - |1284,70|$$

$$-\Delta_f H^\circ(\text{TPPO}, s) = 112 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Os dados de entalpia padrão de formação das espécies presente na eq. (5.5.5), necessários para o cálculo de $\Delta_f H^\circ(\text{TPPO})$, foram retirados da literatura (17).

Na tabela (5.5.1) se encontram todos os valores de $\Delta_f H^\circ$ obtidos para os compostos em estudo.

Deixamos de apresentar as incertezas nos valores de $\Delta_f H^\circ$ dos adutos, pelo fato de que as entalpias de formação dos haletos metálicos e dos ligantes, não terem suas incertezas expressas na maioria dos casos. Os valores das entalpias de formação dos haletos metálicos citados na literatura se encontram na tabela (5.6.1).

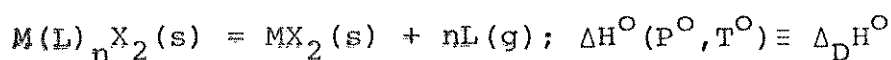
Tabela(5.5.1) Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta_f H^\circ$)
(todos os dados são em kJ mol^{-1})

ADUTO	$-\Delta_f H^\circ$	ADUTO	$-\Delta_f H^\circ$	ADUTO	$-\Delta_f H^\circ$
$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$	1596	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$	690 (a)	$\text{Zn}(\text{TBPO})_2\text{Cl}_2$	881 (b)
				$\text{Zn}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	1815 (b)
$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$	1532	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	623		
$\text{Zn}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$	1408	$\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	495		
$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$	1514	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$	632 (a)	$\text{Cd}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	1747 (b)
$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$	1462	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	556		
$\text{Cd}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$	1366	$\text{Cd}(\text{TPPO})_2\text{I}_2$	458		
$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Cl}_2$	1356	$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$	461 (a)	$\text{Hg}(\text{TEPO})_2\text{Cl}_2$	1577 (b)
				$\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$	908 (b)
$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{Br}_2$	1304	$\text{Hg}(\text{TPPO})_2\text{Br}_2$	411		
$\text{Hg}(\text{HMPA})_2\text{I}_2$	1227				

(a,b) - Resultados obtidos em trabalhos anteriores (11,12)

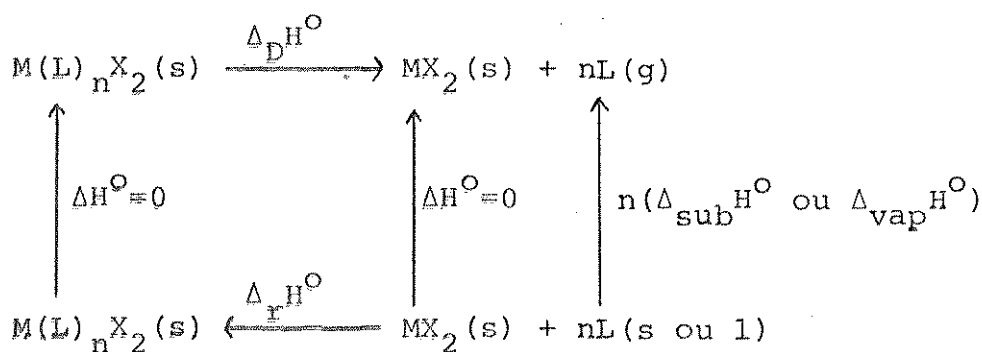
5.6. Entalpia Padrão de Decomposição de Adutos ($\Delta_D H^\circ$)

Esta quantidade termoquímica é definida como sendo a variação de entalpia envolvida no processo:



A determinação dos valores de $\Delta_D H^\circ$ foi feita utilizando-se o ciclo termoquímico nº 4.

Ciclo nº 4



$$\text{onde } \Delta_D H^\circ = n(\Delta_{\text{sub}} H^\circ \text{ ou } \Delta_{\text{vap}} H^\circ) - \Delta_r H^\circ \quad \text{eq. 5.6.1}$$

Os valores da entalpia padrão de sublimação do TPPO $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{TPPO})$, e entalpia padrão de vaporização da HMPA, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{HMPA})$, se encontram na tabela (5.6.1)

Obs: Na literatura existem os seguintes valores para a entalpia de vaporização da HMPA:

a) $61,1 \pm 1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido por SABBAGH e colaboradores (18)

b) $56,0 \pm 3,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido por BRUSSET e colaboradores (19)

c) $46,56 \text{ kJ mol}^{-1}$ obtido por MOLE e colaboradores (20)

Tabela(5.6.1)- Dados Termoquímicos referentes aos Haletos e aos Ligantes

Substância	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ (Ref)	$\Delta_{\text{sub}} H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{vap}} H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
TBPO	-215 (12)	104 (12)	
TEPO	-662 (12)	94 (12)	
TPPO	-111,98 (*)	66 (11)	
HMPO	-533,88 (21)		56,56 (20)
ZnCl ₂	-415,05 (17)	149,0 (17)	
ZnBr ₂	-328,7 (17)	131,0 (23)	
ZnI ₂	-208,0 (17)	120,0 (23)	
CdCl ₂	-391,5 (17)	181,2 (24)	
CdBr ₂	-316,2 (17)	151,5 (23)	
CdI ₂	-203,3 (17)	137,7 (23)	
HgCl ₂	-224,3 (17)	83,3 (23)	
HgBr ₂	-170,7 (17)	84,1 (22)	
HgI ₂	-105,4 (22)	88,2 (22)	

Em nossos cálculos optamos pelo valor obtido por MOLE e colaboradores (20), pois levamos em consideração o tratamento de purificação realizado por estes pesquisadores, uma vez que os primeiros autores utilizaram uma HMPA com 95% de pureza.

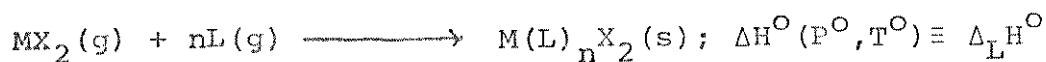
MOLE e sua equipe encontraram que a pressão de vapor da HMPA líquida é dada pela equação:

$$\text{LogP(mm)} = - \frac{2955,0}{T} + 8,739 \quad \text{eq. 5.6.2}$$

As entalpias de decomposição obtida pela equação (5.6.1) são apresentadas na tabela (5.6.2).

5.7. Entalpia Padrão Reticular dos Adutos ($\Delta_L H^\circ$)

É definida como a variação de entalpia envolvida no seguinte processo:



O cálculo de $\Delta_L H^\circ$, é feito utilizando-se o ciclo termoquímico nº 5.

Ciclo nº 5

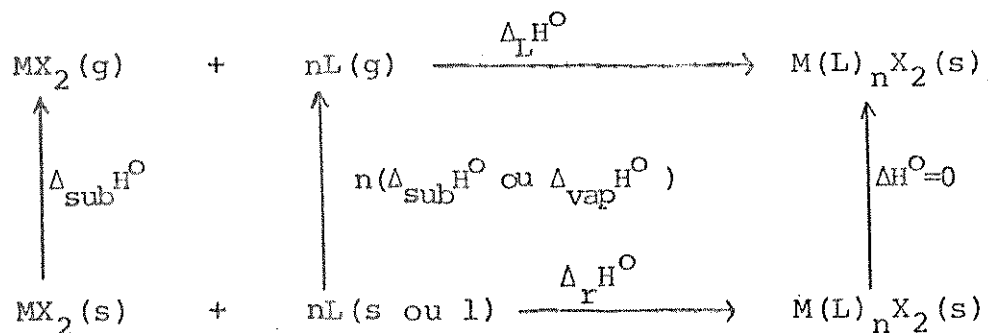
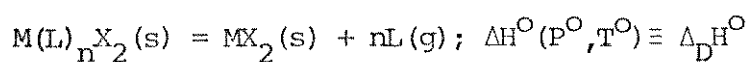


Tabela (5.6.2) - Entalpia Padrão de Decomposição

(todos os dados são em kJ mol^{-1})

ADUTO	$\Delta_D H^\circ$	ADUTO	$\Delta_D H^\circ$	ADUTO	$\Delta_D H^\circ$
$\text{Zn(HPMA)}_2\text{Cl}_2$	226	$\text{Zn(TPPO)}_2\text{Cl}_2$	183 (a)	$\text{Zn(TBPO)}_2\text{Cl}_2$	242 (b)
				$\text{Zn(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	263 (b)
$\text{Zn(HPMA)}_2\text{Br}_2$	249	$\text{Zn(TPPO)}_2\text{Br}_2$	202		
$\text{Zn(HPMA)}_2\text{I}_2$	245	$\text{Zn(TPPO)}_2\text{I}_2$	195		
$\text{Cd(HPMA)}_2\text{Cl}_2$	168	$\text{Cd(TPPO)}_2\text{Cl}_2$	148 (a)	$\text{Cd(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	220 (b)
$\text{Cd(HPMA)}_2\text{Br}_2$	191	$\text{Cd(TPPO)}_2\text{Br}_2$	148		
$\text{Cd(HPMA)}_2\text{I}_2$	208	$\text{Cd(TPPO)}_2\text{I}_2$	163		
$\text{Hg(HPMA)}_2\text{Cl}_2$	177	$\text{Hg(TPPO)}_2\text{Cl}_2$	144 (a)	$\text{Hg(TEPO)}_2\text{Cl}_2$	217 (b)
				$\text{Hg(TEPO)}\text{Cl}_2$	118 (b)
$\text{Hg(HPMA)}_2\text{Br}_2$	179	$\text{Hg(TPPO)}_2\text{Br}_2$	148		
$\text{Hg(HPMA)}_2\text{I}_2$	167				

(a,b) - Resultados obtidos em trabalhos anteriores (11,12)

De onde podemos escrever que:

$$\Delta_L H^O = \Delta_r H^O - \Delta_{\text{sub}} H^O (MX_2) - n(\Delta_{\text{sub}} H^O \text{ ou } \Delta_{\text{vap}} H^O) L; \text{ eq. 5.7.1}$$

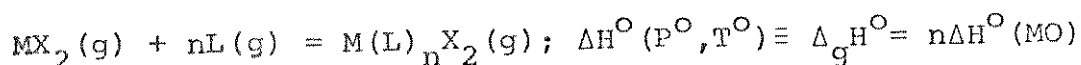
Na tabela (5.6.1) encontram-se os valores das entalpias de sublimação dos cloretos metálicos, e também os valores das entalpias de sublimação e ou vaporização dos ligantes. Enquanto que na tabela (5.7.1) são encontrados os valores obtidos para $\Delta_L H^O$ dos adutos.

Esta quantidade termoquímica pode ser utilizada para a caracterização energética do aduto, uma vez que tanto o doador, como o aceitador se encontram num mesmo estado de referência (gás ideal) onde não há interação molecular.

O inconveniente é que $\Delta_L H^O$, pode ser considerado como uma soma de vários termos não bem conhecidos correspondentes às interações coordenativas metal-oxigênio e a outras interações intra e intermoleculares, responsáveis pela formação do retículo cristalino.

5.8. Entalpia Padrão da Ligação Metal-Oxigênio ($\Delta H^O (MO)$)

A entalpia padrão da ligação metal-oxigênio, é definida da como a seguir:

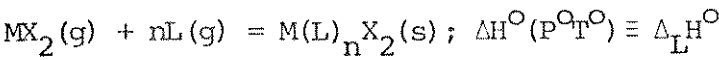


onde:

$$\Delta H^O(MO) = 1/n \Delta_g H^O \quad \text{eq. 5.8.1}$$

É a quantidade termoquímica que se presta melhor para

Tabela (5.7.1) Entalpia Padrão Reticular



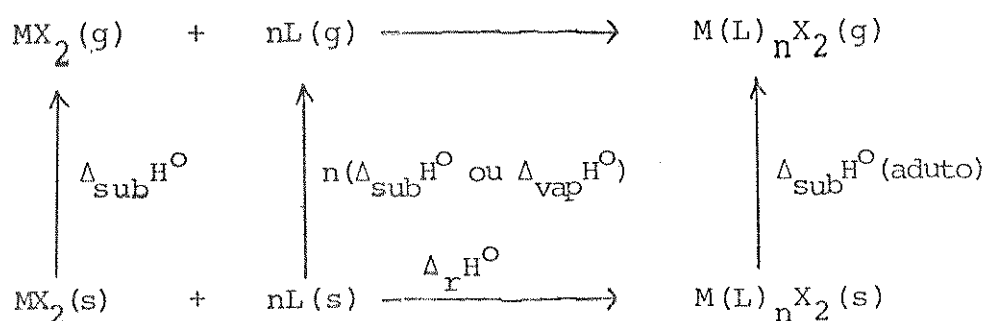
(todos os dados são em kJ mol⁻¹)

ADUTO	$-\Delta_L H^{\circ}$	ADUTO	$-\Delta_L H^{\circ}$	ADUTO	$-\Delta_L H^{\circ}$
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂	375	Zn(TPPO) ₂ Cl ₂	332	Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	391
				Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	412
Zn(HMPA) ₂ Br ₂	380	Zn(TPPO) ₂ Br ₂	333		
Zn(HMPA) ₂ I ₂	365	Zn(TPPO) ₂ I ₂	315		
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂	349	Cd(TPPO) ₂ Cl ₂	329	Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	401
Cd(HMPA) ₂ Br ₂	342	Cd(TPPO) ₂ Br ₂	300		
Cd(HMPA) ₂ I ₂	345	Cd(TPPO) ₂ I ₂	300		
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂	260	Hg(TPPO) ₂ Cl ₂	227	Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	298
				Hg(TEPO) Cl ₂	199
Hg(HMPA) ₂ Br ₂	263	Hg(TPPO) ₂ Br ₂	233		
Hg(HMPA) ₂ I ₂	255				

caracterizar a força da ligação doador-aceitador nos diferentes tipos de adutos, haja visto reagentes e produtos se encontrarem no estado gasoso. As outras quantidades aqui mencionadas, incluem outros fatores além da interação metal-ligante.

A determinação da entalpia de ligação metal-oxigênio $\Delta H(MO)$, é feita através do ciclo termodinâmico nº 6.

Ciclo nº 6



Do ciclo nº 6, obtemos a expressão:

$$\Delta H^O(MO) = 1/n \Delta_g H^O = 1/n \{ \Delta_r H^O - \Delta_{sub} H^O(MX_2) - n | \Delta_{sub} H^O(L) \text{ ou } \Delta_{vap} H^O(L) | + \Delta_{sub} H^O(\text{aduto}) \}$$

eq. 5.8.2

ou:

$$\Delta H^O(MO) = 1/n \{ [\Delta_r H^O - \Delta_{sub} H^O(MX_2) - n | \Delta_{sub} H^O(L) \text{ ou } \Delta_{vap} H^O(L) |] + \Delta_{sub} H^O(\text{aduto}) \}$$

eq. 5.8.3

onde temos:

$$\Delta H^O(MO) = 1/n [\Delta_L H^O + \Delta_{sub} H^O(\text{aduto})]$$

eq. 5.8.4

Para o caso de adutos sublimáveis é possível, pelo me

nos em princípio, mas são poucos os casos conhecidos de adutos deste tipo (haletos da família zinco-base de Lewis monodentada) que sublimam; pode-se citar como exemplo os adutos da Tiouréia com cloretos de Zn, Cd, Hg, Fe, Mn, Co (25), onde podemos constatar que as entalpias de sublimação dos mesmos são muito próximas entre si e da entalpia de sublimação do ligante (Tiouréia).

Neste trabalho, os dados já discutidos de intervalos de fusão, termogravimetria e espectrometria de massa, conjuntamente sugerem a provável não existência dos adutos em estudo, na fase gasosa, e talvez na fase líquida.

Dada a inacessibilidade de se obter $\Delta_{\text{sub}}^{\text{H}^{\circ}}(\text{aduto})$, a determinação de $\Delta\text{H}^{\circ}(\text{MO})$ foi feita utilizando-se a equação 5.8.4, mas baseando-se na hipótese de que a entalpia padrão de sublimação do aduto, seja igual a entalpia padrão de sublimação ou vaporização do respectivo ligante. Assim, passamos a ter:

$$\Delta\text{H}^{\circ}(\text{MO}) = 1/n [\Delta_{\text{L}}^{\text{H}^{\circ}} + \Delta_{\text{sub}}^{\text{H}^{\circ}}(\text{ligante})] \quad \text{eq. 5.8.5}$$

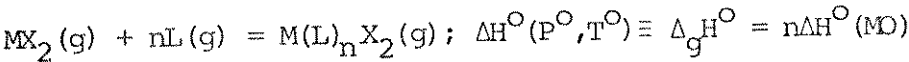
ou

$$\Delta\text{H}^{\circ}(\text{MO}) = 1/n [\Delta_{\text{L}}^{\text{H}^{\circ}} + \Delta_{\text{vap}}^{\text{H}^{\circ}}(\text{ligante})] \quad \text{eq. 5.8.6}$$

Esta hipótese foi admitida em vários trabalhos (3, 9, 11, 12, 15, 26-30), realizados aqui no Instituto de Química da UNICAMP, para adutos de Zn(II), Cd(II), Hg(II), Sb(III) e Bi(III) com ligantes amidas e fosfinóxidos.

Se, por outro lado considerarmos a hipótese menos provável de que as entalpias de sublimação dos adutos, possam ser bem diferentes das entalpias de sublimação ou vaporização dos ligantes, para efeitos de comparação, calculamos também a entalpia da ligação metal-oxigênio $\Delta\text{H}^{\circ}(\text{MO})$, considerando para

Tabela(5.8.1) Entalpia Padrão de Formação da Ligação Metal-Oxigênio



(todos os dados são em kJ mol⁻¹)

ADUTO	$-\Delta H^O(MO)$	ADUTO	$-\Delta H^O(MO)$	ADUTO	$-\Delta H^O(MO)$
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂	161	Zn(TPPO) ₂ Cl ₂	133	Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	144
				Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	159
Zn(HMPA) ₂ Br ₂	162	Zn(TPPO) ₂ Br ₂	133		
Zn(HMPA) ₂ I ₂	154	Zn(TPPO) ₂ I ₂	125		
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂	146	Cd(TPPO) ₂ Cl ₂	132	Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	154
Cd(HMPA) ₂ Br ₂	143	Cd(TPPO) ₂ Br ₂	117		
Cd(HMPA) ₂ I ₂	144	Cd(TPPO) ₂ I ₂	117		
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂	102	Hg(TPPO) ₂ Cl ₂	81	Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	102
				Hg(TEPO) Cl ₂	105
Hg(HMPA) ₂ Br ₂	103	Hg(TPPO) ₂ Br ₂	83		
Hg(HMPA) ₂ I ₂	99				

Tabela (5.8.2) - Sumário dos Resultados Termoquímicos
(todos os dados são em kJ mol⁻¹)

ADUTO	- Δ _r H ^o	-Δ _D H ^o	- Δ _L H ^o	-ΔH ^o (MO)	- Δ _F H ^o	-ΔH ^o (MO)
Zn(HMPA) ₂ Cl ₂	113,08 ± 0,89	226	375	161	1596	113
Zn(HMPA) ₂ Br ₂	135,53 ± 1,18	249	380	162	1532	124
Zn(HMPA) ₂ I ₂	131,86 ± 0,86	245	365	154	1408	122
Cd(HMPA) ₂ Cl ₂	55,12 ± 0,81	168	349	146	1514	84
Cd(HMPA) ₂ Br ₂	77,73 ± 0,67	191	342	143	1462	95
Cd(HMPA) ₂ I ₂	94,58 ± 0,50	208	345	144	1366	104
Hg(HMPA) ₂ Cl ₂	63,97 ± 1,24	177	260	102	1356	89
Hg(HMPA) ₂ Br ₂	65,42 ± 1,78	179	263	103	1304	89
Hg(HMPA) ₂ I ₂	53,41 ± 0,78	167	255	99	1227	83
Zn(TPPO) ₂ Cl ₂	51,10 ± 2,20	183	332	133	690	92
Zn(TPPO) ₂ Br ₂	69,92 ± 1,01	202	333	133	623	101
Zn(TPPO) ₂ I ₂	63,02 ± 0,39	195	315	125	495	98
Cd(TPPO) ₂ Cl ₂	16,30 ± 0,50	148	329	132	632	74
Cd(TPPO) ₂ Br ₂	16,02 ± 0,56	148	300	117	556	74
Cd(TPPO) ₂ I ₂	30,55 ± 0,87	163	300	117	458	81
Hg(TPPO) ₂ Cl ₂	12,30 ± 0,60	144	227	81	461	72
Hg(TPPO) ₂ Br ₂	16,48 ± 0,72	148	233	83	411	74
Zn(TBPO) ₂ Cl ₂	33,60 ± 1,40	242	391	144	881	121
Zn(TEPO) ₂ Cl ₂	75,07 ± 0,70	263	412	159	1815	132
Cd(TEPO) ₂ Cl ₂	31,75 ± 0,10	220	401	154	1747	110
Hg(TEPO) ₂ Cl ₂	28,61 ± 0,10	217	298	102	1577	107
Hg(TEPO)Cl ₂	22,29 ± 0,10	118	199	105	908	118

entalpia de sublimação do aduto, na eq.(5.8.4), os valores das entalpias de sublimação dos respectivos haletos metálicos.

Os resultados obtidos para $\Delta H^0(\text{MO})$ são apresentados na tabela (5.8.1), enquanto que os valores de $\Delta H'^0(\text{MO})$ estão listados na tabela (5.8.2), sumário dos resultados termoquímicos.

5.9. Bibliografia

- (1) Manual do Sistema Calorimetrico LKB-8700-1, LKB-Produkter AB, Broma, Suécia.
- (2) M.L. McGlashan, A Specialist Periodical Report-Chemical Thermodynamics, 1, 25 (1973).
- (3) J.A. Simoni, "Termoquímica dos adutos entre N,N-dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II"- Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP (1978).
- (4) M. Namora Filho, "Termoquímica da Interação dos Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II) com Diacetamida" - Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP (1977).
- (5) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
- (6) 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 Appl. Chem., 40, 392 (1974).
- (7) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
- (8) G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).
- (9) F.P. Assunção; "Síntese, Caracterização e Termoquímica de

- Adutos entre Metil,N,N-Dimetil e Tetrametilurêia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Doutorado, I. Q. UNICAMP (1980).
- (10) A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com N-(2-Piridil)acetamida e Estudo Termodinâmico dos Respective Haletos", Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP (1976).
- (11) R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxidos e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II), Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP (1976).
- (12) J.C. Queiróz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trifenilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II), Tese de Mestrado, I.Q. UNICAMP (1979).
- (13) E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics" 2nd, The Royal Institute of Chemistry, London (1970).
- (14) J.W. Wilson and I.J. Worrall, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1357 (1969).
- (15) C.Airolidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, "Thermochemistry of dibromobis N-(2-Pyridil)acetamide Zinc(II) and Cadmium(II), diiodobis N-(2-Pyridil)acetamide-Zinc(II) and Cadmium(II), and dibromo N-(2-Pyridil)acetamide Mercury(II)", Thermochim. Acta, 33, 371 (1979).
- (16) D. Harrop and J. Head, J. Chem. Thermodynamics, 9, 1067 (1977).
- (17) D.D.W.H. Evans, U.B. Parker, Z. Hallow, S.M. Bailey and R.H. Schumm, Selected Values of Thermodynamic Properties, Technical Note 270-3, National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1968 and 1969).

- (18) R. Sabbah, R. Chastel et M. Laffitte, *Spectrochim. Acta*, 5, 117 (1972).
- (19) H. Brusset, P. Delvalle, J. Garcin et P. Rajaonera, *Bull. Soc. Chim. France*, 11, 3800 (1969).
- (20) M.F. Mole, W.S. Holmes and J.C. McCoubrey, *J. Chem. Soc.*, 5144 (1964).
- (21) S.B. Hartley, W.S. Holmes, J.K. Jacques, M.F. Mole, and J.C. McCoubrey, *Quart. Rev.*, 17(2), 204 (1963).
- (22) L.G. Hepler and G. Olofsson, *Chem. Rev.*, 75(5), 585 (1975).
- (23) O. Kubaschewski, E. L.I. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", International Series of Monographs in Metal Physics and Physical Metallurgy, vol. 1, 4th edn., Pergamon, London, (1967).
- (24) F.J. Keneshea and D.D. Cubicciotti, *J. Chem. Phys.*, 40, 1778 (1964).
- (25) S.J. Ashcroft, *J. Chem. Soc. (A)*, 1020 (1970).
- (26) R.A. Jorge, C. Airoidi and A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1102 (1978).
- (27) J.A. Simoni, C. Airoidi and A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Dalton*, 156 (1980).
- (28) J.C. de Queiroz, C. Airoidi and A.P. Chagas, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1207 (1981).
- (29) C. Airoidi, *Inorg. Chem.* 20, 998 (1981).
- (30) O.A. Oliveira, "Preparação, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre N,N-Dimetilformamida com Haletos de Zinco(II), Cádmiu(II) e Mercúriu(II)", Tese de Doutorado, I.Q. UNICAMP (1981).

6. Conclusão

O conjunto de dados obtidos, permitem tirar algumas conclusões, e formular algumas hipóteses sobre os adutos preparados e estudados neste trabalho.

Os resultados das análises elementares estabelecem para os referidos compostos a fórmula mínima ML_2X_2 , ou seja a estequiometria 1:2 haleto metálico-ligante. Esta estequiometria, também é confirmada através dos dados de termogravimetria, para a maioria dos compostos.

As informações tiradas da análise térmica (termogravimetria e ponto de fusão) indicam que estes adutos fundem com de composição ou que há decomposição sem fusão.

As temperaturas de decomposição (registradas nas curvas TG) permitem afirmar que a ordem de estabilidade térmica para os referidos compostos se apresenta da seguinte forma: adutos com um mesmo ligante temos a sequência $Zn > Cd > Hg$, enquanto que para adutos de um mesmo haleto metálico observamos $HMPA < TPPO$.

Os espectros de massa obtidos nas temperaturas acima e abaixo do ponto de fusão ou decomposição, em nenhum caso registram os picos referentes aos íons moleculares dos adutos. Uma consequência imediata decorrente dos resultados da análise térmica e espectrometria de massa, é a não existência dos referidos adutos no estado gasoso ou até mesmo fora do estado sólido. O que também implica em dizer, que os mesmos não são sublimáveis.

Um fato que chama atenção e que também está relacionado com a análise térmica e espectrometria de massa, é que as curvas TG dos adutos da HMPA com haletos de zinco e cádmio, apre

sentam perdas de massa equivalentes a grupos $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ do ligante, o que coincidentemente é observado na fragmentação registrada nos espectros de massa do ligante e adutos.

Os dados de infravermelho, são concordantes com os da literatura e confirmam que a coordenação realmente ocorre pelo átomo de oxigênio dos ligantes.

Quanto ao estudo termoquímico, os dados obtidos através de medidas calorimétricas em solução, aliados com alguns dados da literatura referentes aos haletos metálicos e ligantes, possibilitaram a obtenção das quantidades termodinâmicas entálpicas ($\Delta_f H^\circ$, $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_L H^\circ$, $\Delta_D H^\circ$ e $\Delta H^\circ(\text{MO})$). Estas grandezas nos permitirão estabelecer algumas correlações e formular hipóteses, sobre a força da interação metal ligante, ou melhor, sobre a caracterização energética dos compostos em estudo.

Drago (1), considera que as quantidades ΔH , são melhores que ΔG , para caracterizar a magnitude da interação doador-aceitador, na formação de adutos; desde que as entalpias sejam medidas em condições em que a única contribuição seja a proveniente da interação ácido-base.

A entalpia padrão de reação ácido-base em fase condensada $\Delta_r H^\circ$, embora tenha sido utilizada na comparação de basicidade de ligantes e acidez de haletos metálicos, em adutos de estruturação semelhantes (2,3), não é a melhor das quantidades entálpicas, obtidas para a caracterização energética que nós propomos, uma vez que engloba outros efeitos (de estado sólido) além da interação metal-ligante.

Existem evidências de que os valores de $\Delta_r H^\circ$ em solventes pouco solvatantes (CCl_4 , 1,2-dicloroetano) são bem próximos aos valores de $\Delta_r H^\circ$ em fase gasosa, muito embora existam

certas limitações, como por exemplo: solubilidade das espécies nos referidos solventes, e a dúvida se o solvente é de fato pouco solvatante. Em nosso trabalho, por limitações de solubilidade não foi possível a obtenção de ciclos entálpicos em solventes ditos pouco solvatantes. Entretanto considerando os valores de $\Delta_r H^0$ na tabela 5.3.1 obtidos para os nossos adutos, verifica-se que a ordem de basicidade para os fosfinóxidos em estudo obedece a seguinte sequência: HMPA > TEPO > TPPO > TBPO. Esta ordem de basicidade não é concordante com os dados de donicidade de Gutmann (4,5), o qual estimou a donicidade do TEPO ($DN \approx 40$), numericamente maior que a donicidade da HMPA ($DN = 38,8$) determinada pela entalpia da seguinte reação em 1,2 dicloroetano: $HMPA(sol) + SbCl_5(sol) = SbCl_5HMPA(sol); -\Delta H/kcal\ mol^{-1} = DN$.

Quanto aos haletos metálicos, observamos para todas quantidades entálpicas determinadas, a seguinte sequência de acidez: $Zn > Cd > Hg$. A única exceção encontrada, se verifica entre os adutos de $Cd(HMPA)_2Cl_2$ e $Hg(HMPA)_2Cl_2$ cujos valores de $\Delta_r H^0$ e $\Delta_D H^0$, apontam $Cd < Hg$. Esta inversão de comportamento talvez seja ocasionada pela diferença de energia de retículo cristalino nos referidos adutos.

A entalpia padrão reticular $\Delta_L H^0$, é melhor que a entalpia padrão de reação $\Delta_r H^0$, para expressar a interação metal-ligante nestes adutos, uma vez que tanto o doador como o aceitador se encontram no mesmo estado de referência ou seja, o estado gasoso. Esta quantidade é a mais concordante com o critério de Ormont (6), para a estabilidade de fases, o qual considera, que o melhor estado de referência, seria o estado gasoso ideal sem nenhuma interação molecular.

Os valores de $\Delta_L H^0$, relativos aos adutos apontam a

seguinte sequência de basicidade para os ligantes fosfinóxidos: TEPO > TBPO > HMPA > TPPO. Este comportamento é concordante com os dados de donicidade de Gutmann com respeito aos ligantes TEPO, HMPA e TPPO, e semelhante ao comportamento dos valores da entalpia padrão de decomposição $\Delta_D H^\circ$, muito embora esta última não seja uma quantidade entálpica tão boa quanto a entalpia padrão reticular para expressar a interação doador aceitador, já que ela é definida para uma reação cujo o produto, é constituído de um sólido (MX_2) e um gás (ligante).

A entalpia padrão da ligação $\Delta H^\circ(MO) = 1/n \Delta_g H^\circ$, obtida diretamente através da equação 5.8.4, seria sem dúvida, a grandeza entálpica ideal para caracterizar a interação entre o ligante e o haleto metálico nestes compostos. Entretanto, pelo fato de nossos adutos não serem sublimáveis, os valores de $\Delta H^\circ(MO) = 1/n \Delta_g H^\circ$, foram então calculados através das equações 5.8.5-6 e apontam a seguinte ordem de basicidade para os ligantes fosfinóxidos: HMPA > TEPO > TBPO > TPPO.

Do exposto, observamos que as sequências de basicidade propostas para os ligantes fosfinóxidos não são coincidentes, portanto, torna-se difícil decidir qual a quantidade termodinâmica entálpica será a melhor, $\Delta_L H^\circ$ ou $\Delta H^\circ(MO) = 1/n \Delta_g H^\circ$ para informar sobre a caracterização energética destes adutos.

Diante do fato, será mais coerente considerar o critério de Ormont (6) como também válido para a estabilidade da fase sólida, uma vez que esta classe de compostos não existe fora do estado sólido, ou continuar admitindo a hipótese de que a entalpia padrão de sublimação do aduto $\Delta_{sub} H^\circ$ (aduto) seja igual a entalpia padrão de sublimação ou de vaporização do ligante? Entre os dois extremos, os dados de Raio X sobre a estrutura do

aduto $\text{Zn}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$ (7,8) mostram que não há pontes cloreto, o que favorece a última hipótese, além das correlações $\Delta_L H^\circ$ versus $\Delta H^\circ(\text{MO})$ para adutos de um mesmo ligante vistas nas figuras 6.1-2 e a correlação do total de adutos com os quatro ligantes fosfinóxidos estudados fig. (6.3) mostrarem uma perfeita coerência interna, onde o único ponto fora é para o aduto de estequiometria 1:1 $\text{Hg}(\text{TEPO})\text{Cl}_2$. Esta coerência ou linearidade dos pontos, não é observada quando fazemos a correlação $\Delta_L H^\circ$ versus $\Delta H^\circ(\text{MO})$, considerando $\Delta_{\text{sub}} H^\circ(\text{MX}_2)$. Temos ainda a correlação vista na figura 6.4, $\Delta H^\circ(\text{MO})$ dos adutos da HMPA versus $\Delta H^\circ(\text{MO})$ dos adutos do TPPO, onde apenas os ligantes são diferentes, também mostra uma excelente concordância interna, e constitui assim mais um argumento, que pode favorecer a segunda hipótese assumida de que a entalpia padrão de sublimação do aduto é igual a entalpia padrão de sublimação ou vaporização do ligante.

De um modo geral, os resultados obtidos neste trabalho, somados aos dados da literatura e aos demais resultados obtidos neste laboratório, indicam a mesma tendência $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$, para o comportamento termoquímico de adutos com haletos da família do zinco.

Quanto aos ligantes fosfinóxidos, a tendência de basicidade que parece configurar é aquela a partir dos dados de $\Delta H^\circ(\text{MO})$ e que poderá ser melhor confirmada com os dados a serem obtidos em outros trabalhos que ainda serão desenvolvidos.

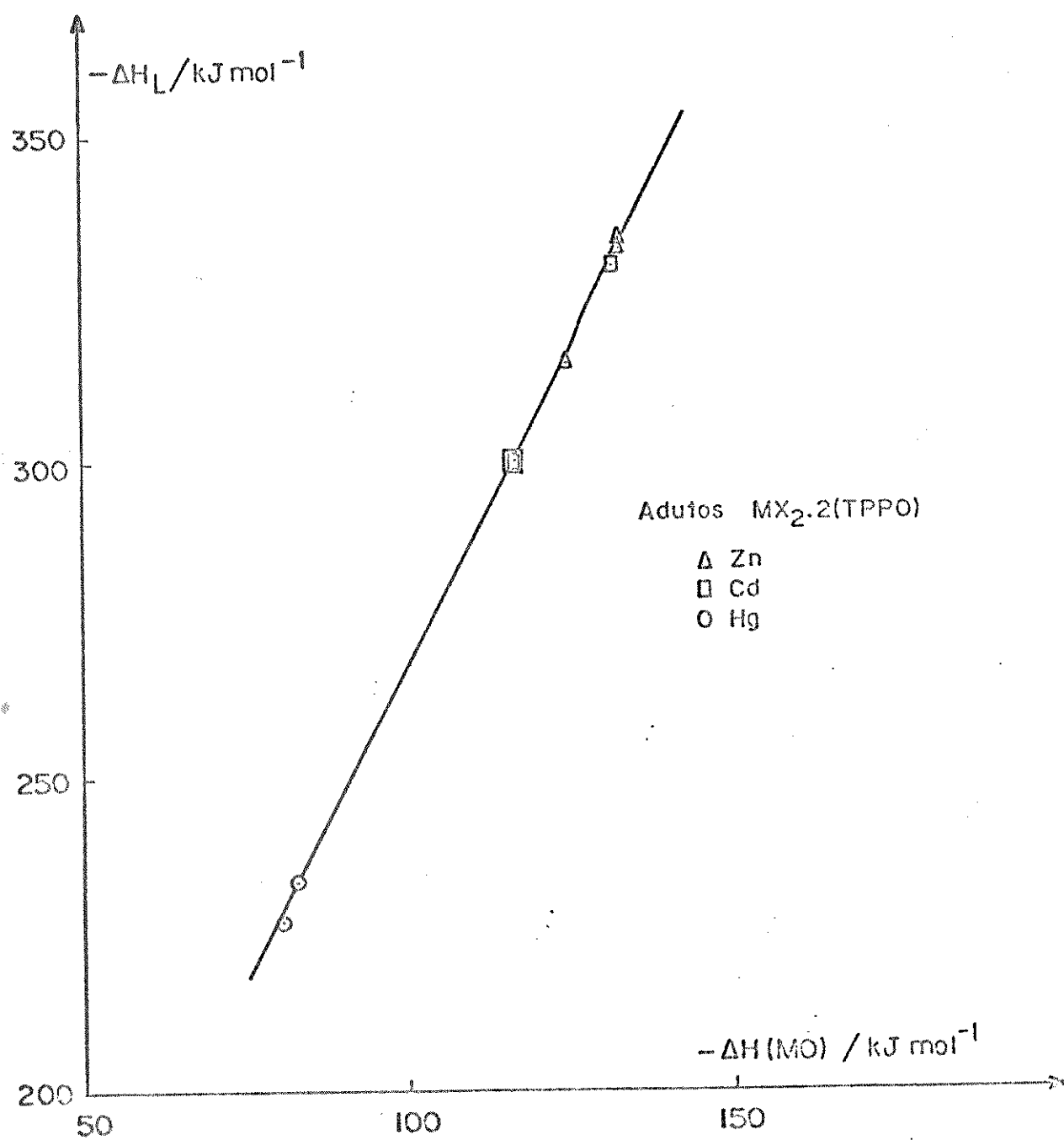


Figura 6.1

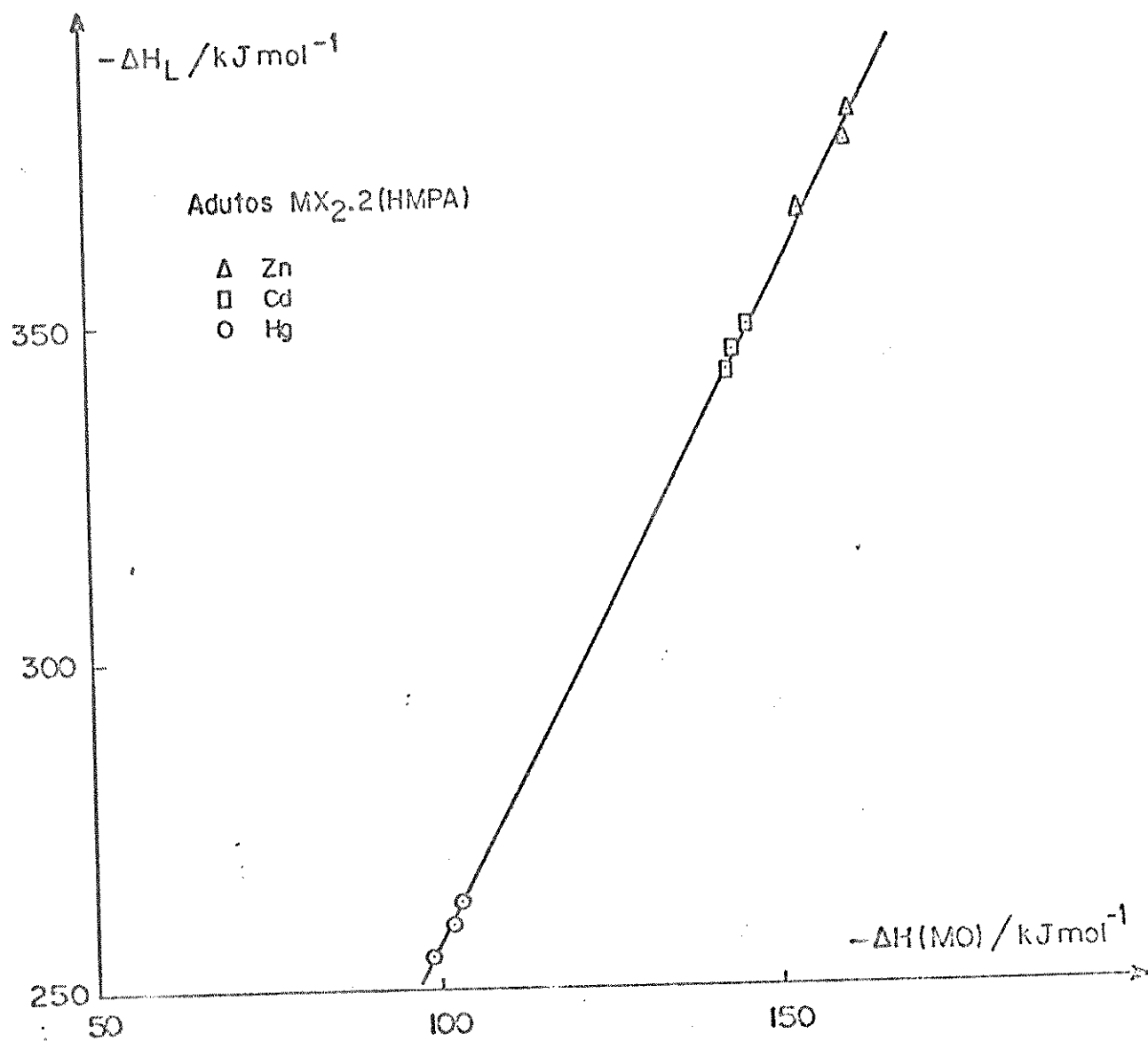


Figura 6.2

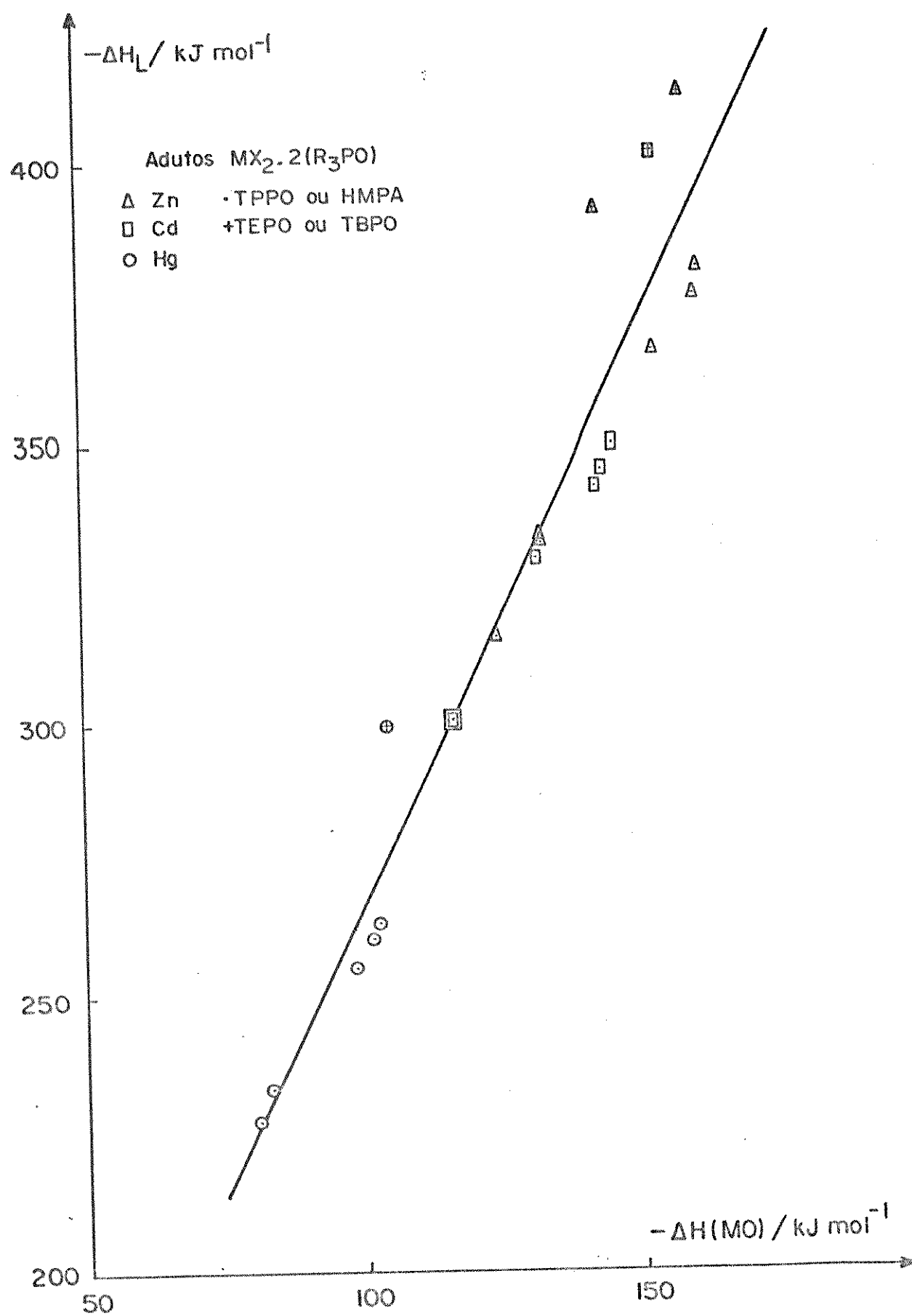


Figura 6.3

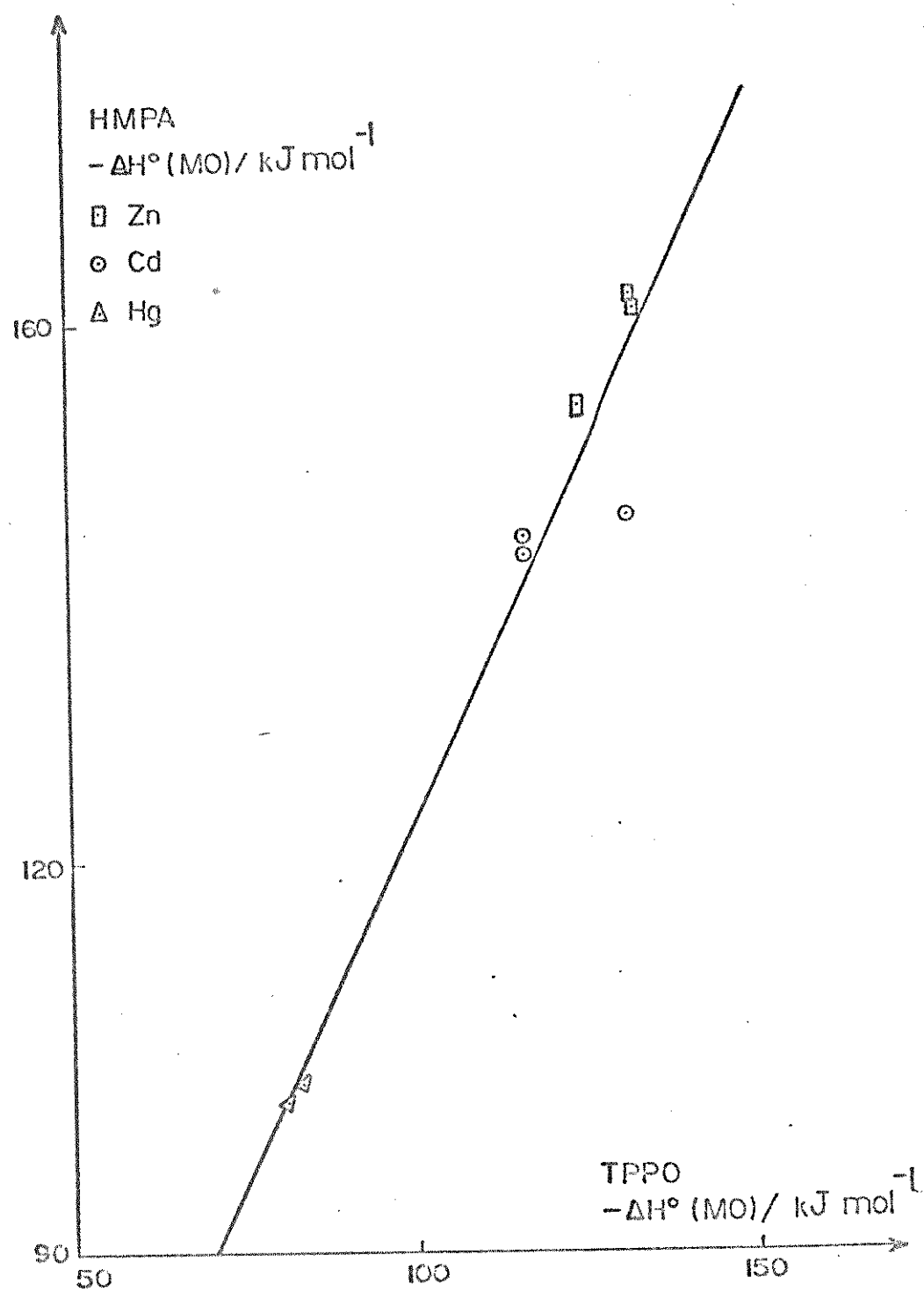


Figura 6.4

6.1. Bibliografia

- (1) R.S. Drago and N.A. Matwiyoff, "Acids and Bases", D.C. Heath and Co., Lexington (1968).
- (2) J.W. Wilson and I.J. Worral, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1357 (1969).
- (3) C. Airoidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, "Thermochemistry of dibromobis N-(2-pyridil)acetamide Zinc (II) and Cadmium(II), diiodobis N-(2-pyridil)-acetamide-Zinc(II) and Cadmium(II), and dibromo N-(2-pyridil)acetamide Mercury(II)", Thermochim. Acta, 33, 371 (1979).
- (4) V. Gutmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 843 (1970).
- (5) U. Meyer, V. Gutmann and W. Gerger, Monatsh. Chem., 106, 1235 (1975).
- (6) B.F. Ormont, Russ. J. Phys. Chem. 51(8), 1101 (1977).
- (7) J.P. Rose, R.A. Lalancette, J.A. Potenza and H.L. Schugar, Acta Cryst. B36, 2409 (1980).
- (8) C.A. Kosky, J.-P. Gayda, J.F. Gibson, S.F. Jones and D.J. Williams, Inorg. Chem. 21, 3173 (1982).