Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

Termoquímica dos adutos formados por haletos da família do zinco e algumas bases orgânicas com grupo PO ou CO

Tese de Livre-Docência

Aécio Pereira Chagas

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

1150009501
IQ
T/UNICAMP C346t

"Termoquímica dos adutos formados por haletos da família do zinco e algumas bases orgânicas com grupo PO ou CO".

Tese de Livre-Docência

Aécio Pereira Chagas

Campinas - 1986

02 9501
TESE-C346T

Será melhor assim, pois é da ignorância que surge o saber, é com letras que se formam palavras, é com milhões de gotas que se estendem os mares. Cada conhecimento é um estímulo para novas pesquisa; cada letra tem sua ligação natural com a que lhe segue; cada gota adere à que a anteceder. A sequência de fatos e de coisas gera, por sua vez, nova série de fenômenos e de fatores. Quem poderá seguí-los todos, nesse desdobrar ininterrupto e vertiginoso?

Bezerra de Menezes (espírito)
Porto Carreiro Neto (médium)

À minha família

Aos meus amigos que nos dois planos da Vida muito me têm ajudado

Agradeço

Ao Claudio Airoldi, parceiro e amigo.

A nossos estudantes: Renato Atílio Jorge, Afonso Sena Gonçalves, Michel Namora Filho, José de Alencar Simoni, José Claudio de Queiroz, Francisco Pereira Assunção, Pedro Luis Onofrio Volpe, Otom Anselmo Oliveira, Maria Rita de Morais Chaves Santos, Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva e Geraldo Leite Rolim.

Aos professores, colegas e estudantes com quem tivemos oportunidade de trabalhar: Prof. Ernesto Giesbrecht, Oswaldo E.S. Godinho, Paulo A. Bobbio, Eduardo J.S. Vichi, Matthieu Tubino, Walace A. de Oliveira, Yoshitaka Gushikem, José L. Macedo Costa, José A. Coelho, Adauto A. Marconsin, pelo que aprendi e em particular ao Roy E. Bruns e ao José Artur Martinho Simões pelas valiosas sugestões.

A todos os funcionários do IQ que nos auxiliaram, em particular a: Neusa Maria Couto de Morais, Claudete Boaventura Amâncio, Clotilde Maria Roberto, Cassia Regina Rigoleto, Leda Siqueira Camargo, Carlos Feliciano Rodrigues, Mardem Mendonça e a Valda Gostautas Carvalho pela datilografia.

À Diretoria do IQ, ao CNPq, à CAPES, à FINEP e à FAPESP, pelo apoio recebido.

Resumo

"Termoquímica de adutos formados entre haletos da família do zinco e algumas bases orgânicas com grupos PO ou CO", Tese de Livre-Docência

Aécio Pereira Chagas, Instituto de Química-UNICAMP, 1986

São revistos os resultados obtidos no estudo termodinâmico dos adutos de fórmula geral $MX_2.nL(s)$ (M=Zn, Cd, Hg; X=Cl, Br, I; n= 1, 2, 3; L=base orgânica com o grupo PO ou CO), onde se determinou a "entalpia padrão de formação" ($\Delta_f H_m^{\ominus}$) e a "entalpia da reação ácido-base" ($\Delta_a H_m^{\ominus}$), correspondente à reação $MX_2.(s) + nL(cd) = MX_2.nL(s)$, além de outras grandezas, para um total de 83 compostos. Como estes adutos praticamente não existem fora do estado sólido, discute-se as várias maneiras de se estimar a "entalpia da ligação metal-oxigênio" ($\overline{D}(MO)$) e concluiu-se que, em face dos argumentos aqui apresentados, a maneira mais interessante é aquela que considera, no cálculo, que a entalpia de sublimação do aduto seja igual à entalpia de vaporização ou de sublimação do ligante. Discute-se também, em função de M, X, e L, as variações de $\overline{D}(MO)$ e de uma maneria geral esta segue a sequência Zn≈Cd>Hg. (79 referências).

Símbolos e Abreviações

Procurou-se seguir, naquilo que foi possível, as recomendações da IUPAC (Pure Appl. Chem. (1982) 54, 1239; J. Chem. Thermodyn. (1982) 14, 805). Algumas simplificações foram feitas a fim de se facilitar a escrita e a leitura do texto. Por esta razão preferiu-se também a notação $MX_2.nL$ para os adutos.

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

ΔG, ΔS = idem para a energia de Gibbs e para a entropia

$p^\ominus$ = pressão padrão = 1 bar = 10^5 Pa

$T^\ominus$ = temperatura padrão = 298,15 K

g = gás

l = líquido

s = sólido

cd = fase condensada (l ou s)

$\Delta_a H$ = ΔH para a "reação ácido-base" (vide secção 2, p. 10 e secção 3.1, p. 15)

$\Delta_d H$ = ΔH para a "reação de decomposição" (vide secção 3.2, p. 20)

$\Delta_g H$ = ΔH para a "reação ácido-base em fase gasosa" (vide secção 2, p. 10 e secção 3.2, p. 21)

$\Delta_r H$ = "entalpia reticular" (vide secção 2, p. 10 e secção 3.2, p. 21)

$\Delta_{atom} H$ = "entalpia de atomização" (vide secção 2, p. 8)

$\Delta_{sub} H = \Delta_s^g H$ = "entalpia de sublimação" (vide secção 2, p. 10)

$\Delta_{vap}H = \Delta^{g}_{l}H$ = "entalpia de vaporização" (vide secção 2, p. 9)

$\Delta^{g}_{cd}H$ = variação de entalpia na transição de uma fase condensada (s ou l) para a fase gasosa (vide secção 2, p. 10)

$\overline{D}(AB)$ = "entalpia de dissociação da ligação A-B" (ou M-O, metal-oxigênio) (vide secção 2, p. 8)

E(AB) = "entalpia da ligação AB" (vide secção 2, p. 8)

ER(AB) = "entalpia de reorganização de AB" (vide secção 2, p. 8)

d(XY) = distância interatômica entre X e Y

AN = anilina

DA = diacetamida

DMA = N,N-dimetilacetamida

DMF = N,N-dimetilformamida

DMU = N,N'-dimetiluréia

HMPO = hexametilfosforamida

MU = metiluréia

PY = piridina

TBPO = tribenzilfosfinóxido

TEPO = trietilfosfinóxido

TPPO = trifenilfosfinóxido

TMU = tetrametiluréia

U = uréia

Índice

		pág.
1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	Apresentação e objetivos	1
1.2	Adutos: algumas generalidades	2
2.	TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS	7
3.	METODOLOGIA	14
3.1	Parte experimental	14
3.2	Cálculos termoquímicos	17
3.3	Estimativa de $\Delta_{sub}H$(aduto)	23
3.4	Alguns comentários sobre os dados da Tabela 3.2.5	26
4.	CÁLCULOS PELO MÉTODO DE SANDERSON	31
4.1	Generalidades	31
4.2	DMA	33
4.3	$ZnCl_2$.2DMA	37
4.4	TPPO	41
4.5	$ZnCl_2$.2TPPO e $ZnBr_2$.2TPPO	44
5.	CORRELAÇÕES EMPÍRICAS	50
6.	CONCLUSÕES	57
6.1	Considerações sobre as hipóteses utilizadas ...	57
6.2	Considerações sobre os valores de $\overline{D}$(MO)	60
Referências Bibliográficas		70

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Apresentação e objetivos

Esta tese constitui-se numa revisão dos trabalhos de Termoquímica desenvolvidos neste laboratório em colaboração com o Prof Dr. Claudio Airoldi, e nossos respectivos estudantes, e também de alguns cálculos realizados neste contexto.

Os trabalhos realizados[1-9,11-23] referem-se a Termoquímica de adutos envolvendo de um lado haletos da família do zinco e de outro, bases orgânicas em que o oxigênio é o átomo doador. Trabalhos envolvendo outros átomos doadores, deste grupo[10] ou de outros, não serão revistos. Os estudos termoquímicos constituiram-se em essência, na determinação das variações de entalpia associadas às reações ácido-base de Lewis (ou doador-aceitador) envolvendo os compostos citados, em várias fases, utilizando-se, principalmente, de calorimetria em solução. A fórmula geral dos adutos estudados foi $MX_2.nL$, sendo M = Zn, Cd, Hg; X = Cl, Br, I; L = ligante oxigênio-doador; n = 1, 2, 3. Na tabela 3.1.2 encontram-se listados os ligantes estudados.

Pretende-se que esta tese seja uma contribuição à Química de adutos, cuja importância será destacada adiante. Parte dos resultados aqui apresentados já foram objeto da revisão de Burkinshaw e Mortimer[24] referente às entalpias de dissociação metal-ligante. Inicialmente serão apresentadas algumas generalidades sobre os adutos e sua Termoquímica, depois a metodologia empregada e os

cálculos termoquímicos. Procurando justificar uma hipótese utilizada na avaliação das entalpias de ligação, serão mostrados alguns cálculos destas com o método de Sanderson[25,26] e também algumas correlações empíricas entre essas entalpias. No final serão apresentadas algumas conclusões sobre os resultados obtidos.

1.2 - Adutos: algumas generalidades

Serão apresentadas algumas generalidades sobre os adutos a fim de se poder melhor visualizar os problemas tratados. O que se segue já foi praticamente exposto em outras publicações[27,28].

Adutos, compostos de adição, compostos ou complexos moleculares, são compostos de coordenação ou complexos em que as partes formadoras são espécies neutras (moléculas)[29,30], ou seja: $A + :B \rightarrow A:B$, em que A é uma espécie neutra capaz de receber um par eletrônico (ácido de Lewis ou aceitador ("acceptor")), B é uma espécie neutra capaz de doar um par eletrônico (base de Lewis ou doador ("donnor")), no caso indicado por dois pontos (:) e A:B o aduto. As três espécies podem estar no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução. No caso de A e/ou B não serem moléculas, mas íons, o complexo formado não é normalmente chamado aduto, o que às vezes ocorre na literatura, principalmente na mais antiga.

Lindqvist[31], ao definir a interação doador-aceitador para que se forme um aduto, menciona haver "um aumento na coordenação e um ganho de energia associada". Esta afirmação evidencia dois aspectos complementares nesta interação, o estrutural e o energético, e

que tem sido dois dos grandes interesses que os pesquisadores têm tido, concentrando-se mais ora num, ora noutro.

Qual a importância dos adutos no panorama da Química de hoje?

Tentar-se-á responder a isto num pequeno espaço. Pode-se dizer que existem entre os átomos e as moléculas "interações fracas", como as que existem entre as moléculas de um gás ou de um líquido (puro ou em mistura) e "interações fortes", como as existentes entre os cátions e os ânions num retículo cristalino ou entre o átomo de carbono e os de hidrogênio no metano. Encontramos nos adutos interações tão fracas como as existentes entre as moléculas de um gás, até energias tão fortes como numa ligação covalente clássica. A tabela 1.2.1, extraída de Jensen[29] ilustra bem este fato. A interação I_2-benzeno em solução é da ordem de grandeza da interação entre dois átomos de Xe no estado gasoso e a interação do $SbCl_5$ com a piperidina (Sb-N) é da mesma ordem de grandeza das outras ligações (veja figura 1.2.1). A tabela 1.2.2, extraída de Gutmann[30], ilustra também a variabilidade dessas interações do ponto de vista energético e estrutural. Estes dois exemplos já mostram a diversidade dos aspectos encontrados no estudo dos adutos, permitindo a possibilidade de se conhecer mais essas "interações fracas" numa ampla faixa, uma vez que nestes compostos elas estão como que "congeladas". Além deste interesse intrínseco, os adutos são compostos modelos para o estudo de interações soluto-solvente, adsorvente-adsorvato, enzima-substrato, etc..

A interação de metais com átomos ligantes da família do N e do O, por exemplo, são de grande importância nos processos biológ-

Tabela 1.2.1

– Entalpias de ligação ilustrando a grandual transição entre as interações intermoleculares e intramoleculares.

Interação	Entalpia de ligação/kJ mol^{-1}
Ne-Ne	0,2
O_2-O_2	0,9
Ar-Ar	0,92
Xe-Xe	2,2
I_2-Benzeno	5,04
I_2-Cloroacetonitrila	6,15
I_2-p-Xileno	9,19
SO_2-Dioxano	12,24
$CHCl_3$-Acetona	14,02
HF-HF	20,00
$(CH_3)_3SnCl$-$(CH_3)_3P$	21,01
$(CH_3)_3SnCl$-Dimetilcianamida	26,73
I_2-$(C_2H_5)NH_2$	30,92
I_2-$(CH_3)_2Se$	35,76
BF_3-Cloroacetonitrila	42,45
$SbCl_5$-CH_3CN	56,12
$(C_2H_5)_3Ga$-$O(C_2H_5)_2$	58,83
$(C_2H_5)_3In$-$O(C_2H_5)_2$	70,54
BF_3-NH_3	79,67
PF_3-Piridina	91,75
$(C_2H_5)_3Al$-Piridina	115,82
$SbCl_5$-Piridina-N-óxido	137,94
$SbCl_5$-$(CH_2)_3S$	157,68
$SbCl_5$-Piridina	173,50
$SbCl_5$-$(CH_2)_4S$	180,09
$SbCl_5$-4-Picolina	200,07
$SbCl_5$-Piperidina	231,23

gicos. A ligação Fe-N na hemoglobina, a fixação do nitrogênio pelos microorganismos envolvendo enzimas que têm como centro ativo um grupo Mo-S-Fe, a DNA-polimerase, cujo funcionamento depende da formação de uma ligação Zn-O, etc., são apenas alguns exemplos e, para um melhor entendimento destes processos, é necessário que se

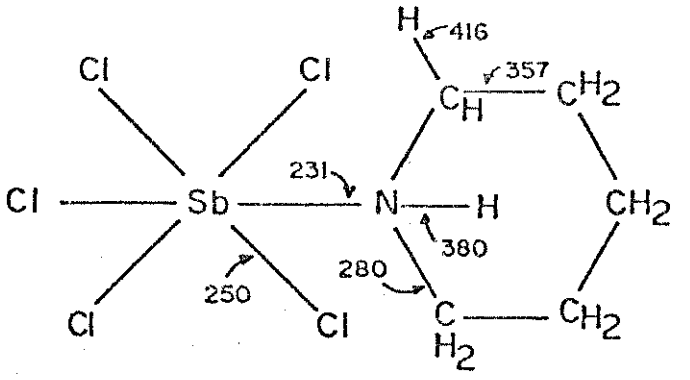


Figura 1.2.1 - Entalpias de ligação no $SbCl_5$.piperidina.

Tabela 1.2.2

– Adutos do tipo $>X=O \rightarrow SbCl_5$

Base (X=O)	ΔH/kJ mol^{-1}	Distância Sb-O/pm
TCEC	3,3	240
PhCOCl	9,6	219
$POCl_3$	49,0	217
Ph_2SO	–	216
$(CH_3)_2SO_2$	58,6	212
$(CH_3)_2N\text{-}CH{=}O$	111,3	205
$[(H_3C)_2N]_3P{=}O$	159	205

Ph = fenila

TCEC = Cl_2 C—C Cl_2
O O
C
O

tenham informações sobre a força das ligações químicas rompidas e formadas nos mesmos. Os poucos dados termoquímicos disponíveis para estes complexos e seus modelos são em sua maioria em solução aquosa, porém sem dados em fase gasosa não é possível calcular as energias da ligação metal-ligante[24,78].

Historicamente o estudo e o interesse dos compostos de adição é bem antigo. O aduto $ZnCl_2 \cdot 2U$ (U = uréia) (ver tabela 3.2.5) já foi descrito na literatura em 1857[32]. Muitas contribuições notáveis foram feitas por Pfeiffer, Benesi e Hildebrandt, Mulliken, H.C. Brown, Hassel, Drago, Gutmann e muitos outros. Um ligeiro apanhado dessas contribuições e do histórico da Química de adutos no Brasil pode ser visto na ref.[27].

2. TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS

Conforme foi citado anteriormente, Lindqvist[31] menciona que na formação da ligação doador-aceitador há "um aumento na coordenação e um ganho de energia". Estes dois aspectos (estrutural e energético) têm sido utilizados para caracterizar esta interação.

Além de Lindqvst, Bent[33] utiliza o critério da diminuição da distância interatômica para caracterizar a ligação. Satchell e Satchell[34] utilizam a constante de equilíbrio da formação do aduto. Mortimer[35] faz uso da variação de entalpia associada à reação de formação em fase gasosa. Na realidade estes diferentes critérios são complementares e a utilização de um ou de outro é função da "ferramenta" experimental de que se dispõe e de sua aplicabilidade ao sistema em estudo (esta última condição parece ter sido a mais limitante). Esta complementariedade pode ser vista na tabela 1.2.2, elaborada com este propósito. Jensen[29] discute também essas reações ácido-base de uma maneira unificadora utilizando várias abordagens gerais, inclusive a teoria de perturbação de Klopman e Hudson.

Como medida da "força da ligação" ("bond strenght"), tem-se utilizado várias grandezas termodinâmicas associadas a várias reações químicas de formação (ou de dissociação) da ligação doador-aceitador, porém isto tem sido feito de maneira não muito clara. Por isso serão dadas algumas definições que parecem ser consenso em vários grupos de Termoquímica[36,37]. Considere-se uma espécie hipotética $AB_2(g)$ e, da figura 2.1, tem-se as definições

$E(AB)$ = entalpia da ligação AB

$D_1(AB)$ = entalpia de dissociação da ligação AB em AB_2

$D_2(AB)$ = entalpia de dissociação da ligação AB em AB

$ER(AB)$ = entalpia de reorganização de AB

$\Delta_{atom}H(AB_2)$ = entalpia de atomisação de AB_2

e também as relações

$$D_1(AB) = E(AB) + ER(AB)$$

$$\Delta_{atom}H(AB_2) = \Sigma E(AB) = 2\ \bar{D}(AB)$$

$$\bar{D}(AB) = (1/2)[D_1(AB) + D_2(AB)]$$

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

Aqui cabem alguns comentários:

a) Muitas vezes menciona-se incorretamente "energia" em lugar de "entalpia", porém a diferença de ambas as funções nesses processos é RT = 2,48 kJ/mol, o que na maioria dos casos é desprezível (isto justifica a confusão).

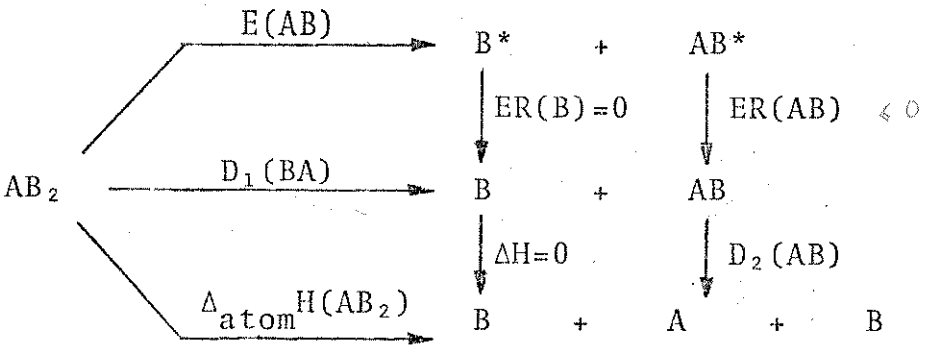
b) As entalpias de reorganização de átomos são nulas, uma vez que neste processo não há ~~um~~ rearranjo de ângulos e distâncias interatômicas. As entalpias de reorganização de fragmentos poliatômicos devem ser negativas (ER<0), pois se assim não fosse não haveria reorganização, uma vez que nestes processos a variação de entropia é praticamente nula (B* e AB* são os fragmentos com distâncias e ângulos de AB_2)

c) A "entalpia de atomização" ($\Delta_{atom}H$) é a diferença de entalpia molar entre a espécie em questão no estado gasoso ideal a 1 bar e 298,15 K e os elementos que formam a espécie no estado gasoso monoatômico ideal, nas mesmas condições. A "entalpia de formação" (Δ_fH) é uma grandeza característica da espécie e está

relacionada pela expressão:

$$\Delta_{atom}H = -\Delta_f H + \Sigma\Delta_{atom}H(\text{elementos})$$

em que $\Delta_{atom}H$(elementos) é a "entalpia de atomização do elemento", ou seja, a diferença entre a entalpia molar do elemento na sua forma alotrópica mais estável a 1 bar e 298,15 K e a entalpia do mesmo elemento no estado gasoso monoatômico ideal nas mesmas condições.



(Todas as espécies estão no estado gasoso ideal a 1 bar e 298,15 K)

Figura 2.1 - Termoquímica da espécie AB_2

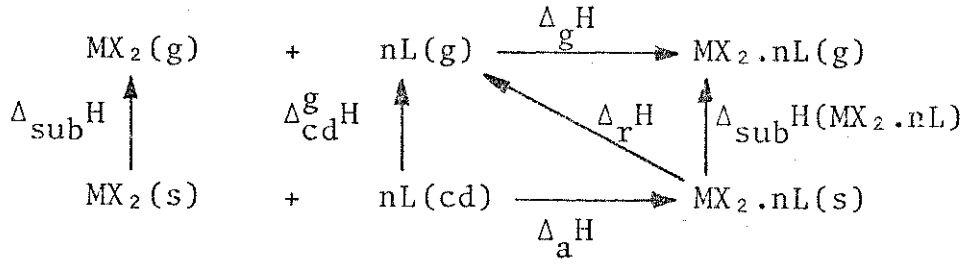
É oportuno também definir os termos relativos às mudanças de fase como a diferença de entalpia molar entre duas fases da mesma espécie e nas mesmas condições de temperatura (sempre a 1 bar e 298 K, a menos que se especifique o contrário), assim tem-se:

$\Delta_{vap}H = \Delta_l^g H$, para a vaporização, ou seja, a transição de líquido para gás

$\Delta_{sub}H = \Delta_{s}^{g}H$, para a sublimação, ou seja, a transição de sólido para gás

$\Delta_{cd}^{g}H$, para um processo de transição de uma fase condensada (sólida ou líquida) para a fase gasosa

A Termoquímica dos adutos de fórmula geral $MX_2.nL$ está representada através do ciclo da figura 2.2, que também já define as variações de entalpia indicadas. Cabe no entanto alguns comentários:



(Todas as espécies estão a 1 bar e 298,15 K)

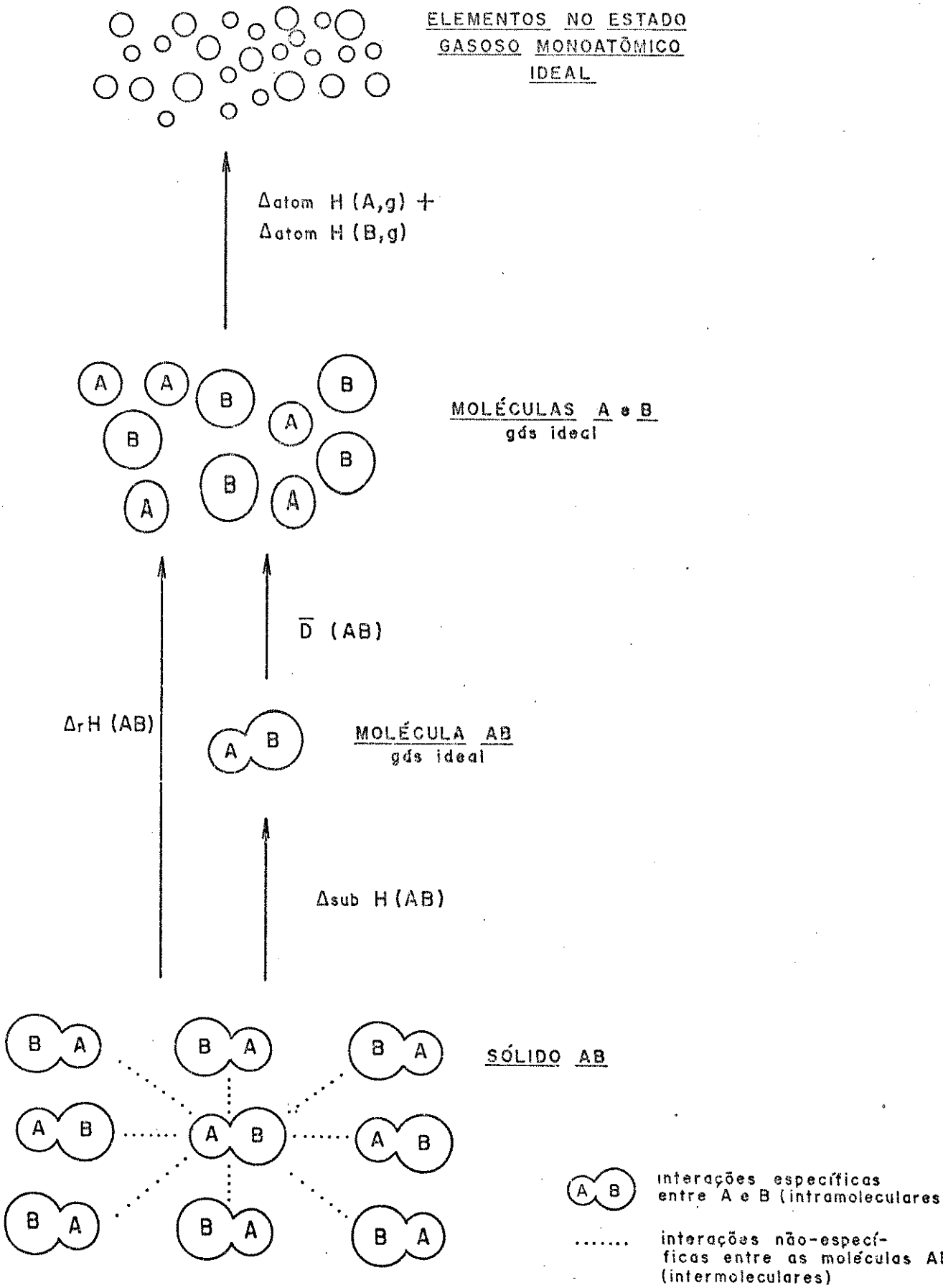
Figura 2.2 - Termoquímica do aduto $MX_2.nL(s)$

a) $\Delta_a H$ = "entalpia da reação ácido-base", sempre negativa (exotérmica) para que o aduto seja termodinamicamente estável ($\Delta_a G<0$), pois aqui espera-se $\Delta_a S<0$.

b) $\Delta_r H$ = "entalpia reticular do aduto", definida desta forma é sempre positiva (endotérmica). $\Delta_r H = \Delta_g H + \Delta_{sub}H(MX_2.nL)$

c) $\Delta_g H$ = "entalpia de reação ácido-base em fase gasosa". Se Y for o átomo doador do ligante, tem-se $\Delta_g H = -n\bar{D}(MY)$.

Na figura 2.3 estão representadas as mesmas grandezas, dando-



(Todas as espécies estão a 1 bar e 298 K)

Figura 2.3 - Termoquímica do aduto AB(s)

-se um destaque visual ao sentido molecular das mesmas. Considere-se inicialmente um aduto sólido formado por moléculas AB; entende-se por "interação específica" entre A e B a interação doador-aceitador e por "interação não-específica" as interações entre as moléculas do aduto no retículo cristalino (as interações genericamente chamadas de van der Wal/s).

Inicialmente tem-se um processo de vaporização em que AB passa a gás ideal (a variação de entalpia é $\Delta_{sub}H(AB)$). Depois tem-se a dissociação da ligação doador-aceitador ($\overline{D}(AB)$), formando moléculas de A e moléculas de B, sempre gás ideal. Quando estes dois processos ocorrem concomitantemente a variação de entalpia que ocorre é $\Delta_r H(AB) = \Delta_{sub}H(AB) + \overline{D}(AB)$. As moléculas A e B podem também sofrer dissociação em seus átomos ou atomização ($\Delta_{atom}H(A)$ e $\Delta_{atom}H(B)$, na figura 2.3 representadas por círculos vazios. Estes processos e as respectivas variações de entalpia assim representadas resumem uma parte destacada da Termoquímica dos adutos.

Mais um comentário se faz necessário:

A comparação de estabilidade das diferentes espécies químicas se faz normalmente através de ΔG, porém nem sempre é possível seu cálculo ou sua determinação. No entanto, no caso de se adotar como referências os elementos no estado gasoso monoatômico ideal, tem-se, a menos de estados eletrônicos excitados, uma entropia máxima naquelas condições de pressão e temperatura. As transformações que puderem ser então relacionadas a este estado dar-se-ão sempre com uma variação de entropia positiva ou negativa, conforme se equacionar, e, numa série de compostos semelhantes, estes valores se-

rão bem próximos. Assim sendo é possível utilizar ΔH, ao invés de ΔG, como critério de estabilidade[38].

3. METODOLOGIA

Será descrita de forma sucinta a metodologia empregada no estudo da Termoquímica dos adutos nos aspectos experimentais e de cálculo. Maiores detalhes poderão ser encontrados nas referências[1-9].

3.1 - Parte experimental

O método geral de preparação desses compostos é misturar o haleto e o ligante, puros (ligante líquido) ou em solução (por exemplo em etanol), e a seguir mudar as condições, o meio, ou ambos, para a cristalização do aduto (por exemplo, a adição de éter de petróloe e/ou o resfriamento). As quantidades utilizadas foram as estequiométricas (1:1 ou 1:2), porém nem sempre a variação desta permitiu uma variação na estequiometria do aduto. Os cristais assim obtidos foram separados por filtração, lavados e secos a vácuo.

Todos os compostos preparados foram incolores (pó ou cristais brancos). Todos também mostraram-se sensíveis à umidade do ar, sendo preparados em atmosfera inerte e manuseados em câmara seca. A caracterização foi feita por análise elementar (pelo menos três elementos) e espectroscopia infra-vermelho. Com a finalidade de se conhecer o comportamento térmico desses compostos, além de propósitos de caracterização, foi feita a análise térmica (determinação de ponto de fusão e termogravimetria) e a espectrometria de massa

dos mesmos.

A obtenção dos dados termoquímicos foi feita através da calorimetria clássica em solução. Essencialmente determinou-se a variação de entalpia da dissolução de uma amostra sólida ou líquida num dado solvente. Para tal utilizou-se de um calorímetro isoperibólico (Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700). Com estes dados foi possível construir dois ciclos termoquímicos alternativos (ciclos A e B), que estão representados na figura 3.1.1, para a obtenção de $\Delta_a H$ (vide secção 2 para definições e comentários).

CICLO A

$MX_2(s)$ + solvente calorimétrico = solução A;	$\Delta_1 H$
nL(cd) + solução A = solução B;	$\Delta_2 H$
$-(MX_2.nL(s)$ + solvente calorimétrico = solução B;	$\Delta_3 H$)
$MX_2(s)$ + nL(cd) = $MX_2.nL(s)$;	$\Delta_a H$

pela lei de Hess $\Delta_a H = \Delta_1 H + \Delta_2 H - \Delta_3 H$

CICLO B

nL(cd) + solvente calorimétrico = solução A;	$\Delta_1 H$
$MX_2(s)$ + solução A = solução B;	$\Delta_2 H$
$-(MX_2.nL(s)$ + solvente calorimétrico = solução B;	$\Delta_3 H$)
$MX_2(s)$ + nL(cd) = $MX_2.nL(s)$;	$\Delta_a H$

pela lei de Hess $\Delta_a H = \Delta_1 H + \Delta_2 H - \Delta_3 H$

Figura 3.1.1 - Ciclos termoquímicos utilizados para a determinação de $\Delta_a H$

A escolha de A ou B foi feita em função de economia de reagentes, facilidade de manuseio e minimização de erros. Também na escolha do solvente calorimétrico levou-se em conta sua capacidade de dissolver as três espécies e a facilidade de manuseio. $\Delta_a H$ foi a principal grandeza obtida experimentalmente e, como exemplo, na tabela 3.1.1 estão os resultados obtidos para o composto $HgCl_2$. 2TPPO utilizando-se dois solventes: o 1,4-dioxano e o 1,2-dicloroetano[1,11]. Os valores de $\Delta_a H$ são concordantes dentro do erro experimental, atestando a consistência termodinâmica do procedimento experimental. Os valores de $\Delta_a H$ obtidos para todos os adutos estudados estão na tabela 3.2.5.

Tabela 3.1.1 - Dados experimentais do $HgCl_2$.2TPPO

(vide o ciclo A, figura 3.2.1)

Grandeza	Solvente	
	DIO[(a)]	DCE[(b)]
$\Delta_1 H/kJmol^{-1}$	- 18,0 ±0,4	13,4±0,3
$\Delta_2 H/kJmol^{-1}$	33,2 ±0,2	30,4±0,6
$\Delta_3 H/kJmol^{-1}$	27,42±0,04	65,4±0,5
$\Delta_a H/kJmol^{-1}$	- 12,3 ±0,5[(c)]	-12,6±0,8[(c)]

[(a)] DIO = 1,4-dioxano

[(b)] DCE = 1,2-dicloroetano

[(c)] os desvios experimentais foram recalculados da ref.[11]

Outras grandezas necessárias também foram determinadas experimentalmente e/ou calculadas quando não encontradas na literatura:

$\Delta_{vap}H$ ou $\Delta_{sub}H$ do ligante, por medida de pressão de vapor ou por calorimetria de varredura diferencial (DSC) e cálculo (métodos de correlações empíricas), respectivamente.

Δ_fH do ligante, por meio de calorimetria de combustão ou calculada (métodos de correlações empíricas).

Na tabela 3.1.2 encontram-se os dados relativos aos ligantes.

3.2 - Cálculos termoquímicos

Com os valores obtidos de Δ_aH, bem como com os dados termoquímicos dos haletos (tabela 3.2.1) e dos ligantes (tabela 3.1.2), calculou-se então as várias grandezas que se seguem:

Entalpia padrão de formação dos adutos ($\Delta_fH^{\ominus}_m(MX_2.nL,s)$ ou simplesmente Δ_fH). Corresponde à variação de entalpia na formação da espécie em questão a partir dos elementos em sua forma alotrópica mais estável a $p^{\ominus}$ (1 bar) e $T^{\ominus}$ (298,15 K). Esquematicamente, para os adutos Δ_fH foi calculada conforme mostra a figura 3.2.1. Na tabela 3.2.2, como exemplo, estão os dados referentes ao aduto $ZnCl_2.2TPPO(s)$[1;11] (veja comentário na secção 2). Na tabela 3.2.5 encontram-se os valores obtidos para todos os compostos estudados.

Tabela 3.1.2 - Dados termoquímicos dos ligantes

Ligante	sigla	T.F./^{o}C[a]	T.E./^{o}C[b]	$\Delta_f H$(kJmol^{-1}	Mét.[c]	Ref.	$\Delta^g_{cd} H$/kJmol^{-1}	Mét.[d]	Ref.
$(C_2H_5)_3PO$	TEPO	52,0-52,5	-	-662	B	5,16	94	A	5,16
$(C_6H_5)_3PO$	TPPO	156-157	-	-(111,8±3,1)	A	8,23	66,0±3,5	A	1,23
$(C_6H_5\cdot CH_2)_3PO$	TBPO	218	-	-215	B	5,16	104	A	5,16
$[(CH_3)_2N]_3PO$	HMPO	7,2	235[e]	-533,88	C	50	56,56	B	51
$HCON(CH_3)_2$	DMF	-61,0	153	-(239,4±1,3)	A	53	47,6±1,3	B	55
$H_3C\cdot CON(CH_3)_2$	DMA	20,0	165	-(278,1±1,5)	A	53	45,61	B	56
$(H_3C\cdot CO)_2NH$	DA	79	220	-(498,4±0,5)	C	15	73,2±0,6	C	57
$(H_2N)_2CO$	U	132,7	-	-333,51	A	49	87,7±0,9	B	58
$(H_3C\cdot NH)(H_2N)CO$	MU	100	-	-(286±15)	A	6,19	78,2	A	6,19
$(H_3C\cdot NH)_2CO$	DMU	106	225	-(295±17)	A	6,18	85,4	A	6,18
$[(H_3C)_2N]_2CO$	TMU	-1,2	176,5	-254,4	A	54	51,1±0,7	B	6,17

[a] T.F. = temperatura de fusão (das ref.1-9)

[b] T.E. = temperatura de ebulição (das ref.1-9)

[c] Métodos utilizados para se obter $\Delta_f H$: A = calorimetria de combustão; B = cálculo por entalpias de ligação; C = outras reações

[d] Métodos utilizados para se obter $\Delta^g_{cd} H$: A = calorimetria de varredura diferencial (DSC) e cálculo por correlações empíricas; B = medidas de pressão de vapor; C = calorimétrico

[e] a 760 mmHg(52).98^{o}C a ~5 mmHg(5).

gir o equilíbrio. O cálculo de $\Delta_d H(CdCl_2.TMU,s)$ é visto, como exemplo, na tabela 3.2.3[6,17] e os valores obtidos para todos os adutos estão na tabela 3.2.5.

Tabela 3.2.3 - Cálculo de $\Delta_d H(CdCl_2.TMU,s)$

Reação	$\Delta H/kJmol^{-1}$
$CdCl_2.TMU(s) = CdCl_2(s)+TMU(l)$	44,7±0,6
$TMU(l) = TMU(g)$	51,1±0,7
$CdCl_2.TMU(s)=CdCl_2(s)+TMU(g)$	95,8±0,9

Entalpia reticular do aduto ($\Delta_r H$). Na secção 2 esta grandeza já foi mencionada e foi mostrado também seu sentido molecular. Na figura 3.2.2 é mostrado o cálculo geral de $\Delta_r H$ e na tabela 3.2.4 [8,22] há um exemplo. Na tabela 3.2.4 estão os valores de $\Delta_r H$ obtidos para todos os adutos.

$$MX_2(s) = MX_2(g) \qquad \Delta_{sub}H(MX_2)$$
$$nL(cd) = nL(g) \qquad n\Delta^g_{cd}H(L)$$
$$MX_2.nL(s) = MX_2(s) + nL(cd); \qquad -\Delta_a H(MX_2.nL,s)$$
$$MX_2.nL(s) = MX_2(g) + nL(g); \qquad \Delta_r H(MX_2.nL,s)$$

pela lei de Hess $\Delta_r H(MX_2.nL,s) = \Delta_{sub}H(MX_2) + n\Delta^g_{cd}H(L) - \Delta_a H(MX_2.nL,s)$

Figura 3.2.2 - Cálculo de $\Delta_r H(MX_2.nL,s)$

Tabela 3.2.4 - Cálculo de $\Delta_r H(CdBr_2.2HMPO,s)$

Reação	$\Delta H/kJmol^{-1}$
$CdBr_2(s) = CdBr_2(g)$	151,5
$2HMPO(1) = 2HMPO(g)$	113,2
$CdBr_2.2HMPO(s) = CdBr_2(s) + 2HMPO(1)$	77,7
$CdBr_2.2HMPO(s) = CdBr_2(g) + 2HMPO(g)$	342,4

Entalpia de reação ácido-base em fase gasosa ($\Delta_g H$). Já definida e comentada na secção 2. A figura 3.2.3 mostra o cálculo de $\Delta_g H$ de forma genérica. Como se pode perceber, é necessário conhecer o termo $\Delta_{sub}H(MX.nL)$ (a entalpia de sublimação do aduto), o que não é possível. Na secção 3.3 voltar-se-á a discutir o assunto.

$MX_2(s) + nL(cd) = MX_2.nL(s);$	$\Delta_a H(MX_2.nL,s)$
$MX_2(g) = MX_2(s);$	$-\Delta_{sub}H(MX_2)$
$nL(g) = nL(cd);$	$-\Delta^g_{cd}H(L)$
$MX_2.nL(s) = MX_2.nL(g);$	$\Delta_{sub}H(MX_2.nL)$
$MX_2(g) + nL(g) = MX_2.nL(g);$	$\Delta_g H(MX_2.nL,g)$

pela lei de Hess $\Delta_g H(MX_2.nL,g) = \Delta_a H(MX_2.nL,s) - \Delta_{sub}H(MX_2) - \Delta^g_{cd}H(L) + \Delta_{sub}H(MX_2.nL)$

Figura 3.2.3 - Cálculo de $\Delta_g H(MX_2.nL,g)$

Entalpia média de dissociação da ligação metal-oxigênio ($\overline{D}$(MO)). A relação desta grandeza com $\Delta_g H$, bem como sua definição e comentários, já foram vistos na secção 2. Reescrevendo: $\Delta_g H(MX_2.nL,g) = -n\overline{D}(MO)$. Os valores calculados de $\overline{D}$(MO) para todos os adutos encontram-se na tabela 3.2.5.

3.3 - Estimativa de $\Delta_{sub}H$(aduto)

O termo $\Delta_{sub}H(MX_2.nL)$ é inacessível experimentalmente, pois em todos os compostos estudados, a análise térmica e a espectroscopia de massa mostraram que os adutos não existem, em quantidades apreciáveis pelo menos, em fase gasosa. Possivelmente também em fase líquida, uma vez que com o aquecimento do aduto a decomposição da maioria já se torna patente antes da fusão. A decomposição com o aquecimento quase sempre ocorre com o desprendimento do ligante e às vezes fragmentado. O haleto pode ficar, sublimando-se a uma temperatura mais alta, ou pode também sublimar junto. Em nenhum caso observou-se, no espectro de massa, o pico molecular correspondente ao aduto, mesmo variando-se a temperatura de volatilização da amostra (antes do início da decomposição, após iniciada, após a fusão, etc.).

Como avaliar então $\Delta_{sub}H$(aduto) e conseqüentemente $\Delta_g H$ e $\overline{D}$(MO)?

O aduto, em alguns aspectos, lembra as substâncias que lhe deram origem: o doador e o aceitador, ou seja, a base orgânica e o haleto metálico. Em vista disto pode-se considerar então quatro

hipóteses para avaliar $\Delta_{sub}H$(aduto), que são:

hipótese A: $\Delta_{sub}H(aduto) = \Delta_{sub}H(ligante)$

hipótese B: $\Delta_{sub}H(aduto) = \Delta_{sub}H(haleto)$

hipótese C: $\Delta_{sub}H(aduto) = [n\Delta_{sub}H(ligante) + \Delta_{sub}H(haleto)]/(n+1)$

hipótese D: $\Delta_{sub}H(aduto) = \{[\Delta_{sub}H(ligante)]^{n} \cdot [\Delta_{sub}H(haleto)]\}^{1/(n+1)}$

As duas primeiras hipótese (A e B) consideram os dois extremos, ou o aduto assemelha-se ao doador ou ao aceitador. As outras duas (D e C) consideram o aduto como um caso intermediário entre esses extremos. A hipótese C lembra o "postulado da média aritmética" e a D o "postulado da média geométrica", ambos utilizados por Pauling no tratamento das ligações químicas[39].

Uma quinta possibilidade (hipótese E) pode ser ainda considerada, tendo sido sugerida por Ablov, Konunova et al.[41-43], a $\Delta_{sub}H$(aduto) pode ser calculada pela regra de Trouton, utilizando-se da temperatura de ebulição conhecida de um composto organometálico com a mesma massa molar que o aduto. Esta hipótese é muito interessante, porém os autores que a propõe não citam qual o composto-modelo utilizado e o valor de $\Delta_{sub}H$(aduto) encontrado é muito próximo do $\Delta_{vap}H$(ligante).

A nosso ver a hipótese A, que nos foi sugerida por um anônimo "referee" do J. Chem. Soc. Dalton Trans, é a mais interessante, como se pretenderá mostrar, pelo seguinte: o processo de sublimação de um sólido molecular (veja a secção 2) pode ser considerado numa primeira aproximação como a soma de um processo de rompimento

das interações moleculares e de vários outros processos envolvendo graus de liberdade translacionais, rotacionais (para a molécula em fase gasosa) e vibracionais (para o cristal). Se o primeiro processo é medido pela energia reticular (U_r, definida a 0 K), a relação com a entalpia de sublimação padrão ($\Delta_{sub}H^{\ominus}$) é dada por[44]: $\Delta_{sub}H = U_r - 2RT$ em que o termo 2RT = 4,96 kJ/mol a 298 K engloba as variações energéticas associadas aos outros processos. De uma maneira geral U_r está compreendida numa faixa de valores relativamente estreita. Em sólidos onde é possível interações intermoleculares mais fortes (ligações hidrogênio, cloreto, etc.) é que iremos encontrar valores maiores de U_r. Consequentemente, no caso dos adutos estudados, a semelhança maior será com o ligante, ou melhor, a molécula do aduto tem, no cristal, um ambiente semelhante ao da molécula do ligante. Dos adutos estudados, três deles têm conhecida sua estrutura cristalina e molecular por difração de raio-X (vide secções 4.3 e 4.5)[44-46] e em todos eles o Zn tem uma coordenação tetraédrica com dois Cl e dois O ; os outros átomos de cloro estão muito longe para se poder considerar uma ligação cloreto. Para adutos de estequiometria 1:1 não se pode afastar esta possibilidade (ver secção 6.2). Em suma, as interações intermoleculares no aduto serão muito próximas às do ligante puro.

Os valores de $\overline{D}(MO)$ que foram então calculados por estas hipóteses estão também na tabela 3.2.5, indicados como $\overline{D}(MO,A)$, para os calculados pela hipótese A; $\overline{D}(MO,B)$, os calculados pela hipótese B; etc..

3.4 - Alguns comentários sobre os dados da tabela 3.2.5

Na tabela 3.2.5 estão apresentadas várias grandezas das quais apenas $-\Delta_a H$ apresenta desvios. Esta foi a única grandeza obtida "in totum" em nosso laboratório, as outras dependeram de dados tomados da literatura. Serão vistos os vários casos:

O desvio relativo de $\Delta_a H$, considerando todos os compostos estudados, é de ~2%. Note-se que $\Delta_a H$ é calculado a partir de outras determinações calorimétricas (vide figura 3.1.1 e tabela 3.1.1).

O cálculo de $\Delta_f H$ é feito a partir de $\Delta_a H$ e de $\Delta_f H$ do haleto e do ligante (vide figura 3.2.1 e tabela 3.2.2). Nas tabelas 3.1.2 e 3.2.1 estão os dados relativos aos ligantes e haletos respectivamente e note-se que no primeiro caso alguns apresentam desvios, outros não e no segundo caso nenhum apresenta desvio. As razões são as seguintes: nos ligantes alguns valores de $\Delta_f H$ foram calculados pelas entalpias de ligação, onde não se pode, com segurança, estimar o desvio e em outros, determinadas experimentalmente, os autores não apresentam os desvios e nem meios para calculá-los. Nos haletos, a maioria dos dados foi retirada das tabelas do NBS[48] que não indica explicitamente os desvios; diz apenas que "variam de 8 a 80 no último dígito" (na edição anterior[49], a variação era de 2 a 20 kcal/mol). Isto porque os dados tabelados são coletados da literatura e otimizados para produzirem uma tabela auto-consistente e para que os cálculos daí resultantes tragam o menor desvio possível. Os autores da tabela parecem ter uma outra filosofia de tratamento de dados diferente da usual e, talvez, mais adequada aos

fins a que se propõe, que é o de ter uma tabela grande, prática e funcional. Consequentemente os dados que obtivemos de $\Delta_f H$ não são apresentados com desvio, porém tendo em vista a precisão com que os valores relativos aos haletos são apresentados, eles afetaram pouco o desvio final de $\Delta_f H$ do aduto, que dependerá mais de $\Delta_a H$ e de $\Delta_f H$(ligante). Uma estimativa do valor médio do desvio de $\Delta_f H$(aduto) seria também da ordem de 2%.

Os desvios de $\Delta_d H$ e $\Delta_r H$ são também em parte dependentes de dados, ou calculados por métodos onde a estimativa do desvio não é segura, ou experimentais, porém sem indicação do desvio. Apesar de que em alguns casos seria possível a indicação dos mesmos, preferimos não fazê-lo, para se ter uma apresentação uniforme, o que facilita comparações. Uma estimativa do valor médio do desvio de $\Delta_d H$ e de $\Delta_r H$ é da ordem de 3 a 4%.

No caso de $\overline{D}$(MO) a incerteza maior é na exatidão que na precisão, uma vez que, o desvio gerado por qualquer uma das hipóteses pode ser maior que a precisão do cálculo. Ignorando a possível inexatidão dos valores obtidos de $\overline{D}$(MO), podemos estimar um desvio médio da ordem de 6 a 8%.

A tabela 3.2.5 foi elaborada com dados das refs.[1-9,11-23].

Tabela 3.2.5 - Dados termoquímicos dos adutos

(Todos os valores são em kJ/mol)

Nº	ADUTO	$-\Delta_a H$	$-\Delta_f H$	$\Delta_d H$	$\Delta_r H$	$\overline{D}(MO,A)$	$\overline{D}(MO,B)$	$\overline{D}(MO,C)$	$\overline{D}(MO,D)$
1	$ZnCl_2.(TEPO)_2$	75,1±0,7	1815	263	412	159	132	150	151
2	$CdCl_2.(TEPO)_2$	31,8±0,1	1747	220	401	154	110	139	142
3	$HgCl_2.(TEPO)$	24,1±0,1	908	118	199	102	117	113	111
4	$HgCl_2.(TEPO)_2$	28,6±0,1	1577	217	298	105	59	104	104
5	$ZnCl_2.(TPPO)_2$	51,1±2,2	690	183	332	133	92	119	123
6	$CdCl_2.(TPPO)_2$	16,3±0,5	632	148	329	132	74	113	119
7	$HgCl_2.(TPPO)_2$	12,3±0,6	461	144	227	81	73	78	78
8	$ZnBr_2.(TPPO)_2$	69,9±1,0	623	202	333	133	101	123	125
9	$CdBr_2.(TPPO)_2$	16,0±0,6	556	148	300	117	74	103	107
10	$HgBr_2.(TPPO)_2$	16,5±0,7	411	148	233	83	74	81	81
11	$ZnI_2.(TPPO)_2$	63,0±0,4	495	195	315	125	98	116	117
12	$CdI_2.(TPPO)_2$	30,6±0,9	458	163	300	117	81	105	108
13	$ZnCl_2.(TBPO)_2$	33,6±1,4	881	242	391	144	121	136	137
14	$ZnCl_2.(HMPO)_2$	113,1±0,8	1596	226	375	161	113	144	149
15	$CdCl_2.(HMPO)_2$	55,1±0,8	1514	168	349	146	84	126	133
16	$HgCl_2.(HMPO)_2$	64,0±1,2	1356	177	260	102	89	98	98
17	$ZnBr_2.(HMPO)_2$	135,5±1,2	1532	249	380	162	125	150	153
18	$CdBr_2.(HMPO)_2$	77,7±0,7	1462	191	342	143	95	127	132
19	$HgBr_2.(HMPO)_2$	65,4±1,8	1304	179	263	103	89	99	99
20	$ZnI_2.(HMPO)_2$	131,9±0,9	1408	245	365	154	123	144	146
21	$CdI_2.(HMPO)_2$	94,6±0,5	1366	208	345	144	104	131	135
22	$HgI_2.(HMPO)_2$	53,4±0,8	1227	167	255	99	84	94	95
23	$ZnCl_2.(DMF)$	52,4±0,4	707	100	249	201	100	150	165
24	$CdCl_2.(DMF)$	26,8±0,2	658	74	256	208	74	141	163
25	$HgCl_2.(DMF)$	23,1±0,4	487	71	154	106	71	88	91
26	$ZnCl_2.(DMF)_2$	81,4±0,8	975	176	326	139	89	123	128
27	$CdCl_2.(DMF)_2$	41,4±0,5	912	137	318	135	68	113	122

continua

continuação

Nº	ADUTO	$-\Delta_a H$	$-\Delta_f H$	$\Delta_d H$	$\Delta_r H$	$\overline{D}(MO,A)$	$\overline{D}(MO,B)$	$\overline{D}(MO,C)$	$\overline{D}(MO,D)$
28	$ZnBr_2.(DMF)$	53,8±0,6	621	101	232	184	101	142	153
29	$CdBr_2.(DMF)$	35,6±0,4	591	83	235	187	83	135	150
30	$HgBr_2.(DMF)$	19,0±0,2	429	67	149	103	67	83	86
31	$ZnBr_2.(DMF)_2$	90,8±0,5	898	186	317	135	93	121	125
32	$ZnI_2.(DMF)$	57,5±0,3	505	105	225	178	105	141	149
33	$CdI_2.(DMF)$	30,7±0,2	473	78	216	168	78	123	135
34	$ZnI_2.(DMF)_2$	86,6±0,7	773	182	302	127	91	115	119
35	$CdI_2.(DMF)_2$	54,4±0,3	736	150	287	120	75	105	110
36	$ZnCl_2.(DMA)_2$	84,2±1,6	1055	175	324	139	88	121	126
37	$CdCl_2.(DMA)$	29,2±0,2	698	75	256	210	75	140	161
38	$HgCl_2.(DMA)$	24,9±0,3	527	71	152	106	71	86	88
39	$ZnBr_2.(DMA)_2$	96,0±0,6	981	187	318	136	94	121	125
40	$CdBr_2.(DMA)$	36,5±0,4	631	82	234	188	82	133	147
41	$HgBr_2.(DMA)$	22,0±0,2	471	68	152	106	68	85	87
42	$ZnI_2.(DMA)_2$	96,9±1,0	861	188	308	131	94	118	121
43	$CdI_2.(DMA)_2$	62,2±0,6	822	153	291	123	77	106	111
44	$ZnCl_2.(DA)$	32,2±0,6	946	105	254	91	53	72	75
45	$CdCl_2.(DA)$	11,3±0,6	901	85	267	96	43	70	76
46	$HgCl_2.(DA)_2$	21,8±0,7	1243	168	249	88	84	86	87
47	$ZnBr_2.(DA)$	22,5±0,7	850	96	227	77	48	63	65
48	$CdBr_2.(DA)$	9,6±0,6	824	83	234	81	41	61	65
49	$HgBr_2.(DA)_2$	15,4±0,5	1183	162	246	86	81	83	85
50	$ZnI_2.(DA)$	12,8±0,8	719	86	206	67	43	55	56
51	$CdI_2.(DA)$	10,6±0,9	712	84	222	74	42	58	61
52	$ZnCl_2.(TMU)_2$	83,1±1,0	1006	185	334	142	93	125	131
53	$CdCl_2.(TMU)$	44,7±0,6	690	96	277	226	96	200	181
54	$HgCl_2.(TMU)$	36,5±0,5	515	88	170	119	88	103	105
55	$ZnBr_2.(TMU)_2$	88,7±2,0	926	191	322	135	96	123	126
56	$CdBr_2.(TMU)$	32,1±0,3	602	83	235	184	83	168	147

continua

continuação

Nº	ADUTO	$-\Delta_a H$	$-\Delta_f H$	$\Delta_d H$	$\Delta_r H$	$\overline{D}(MO,A)$	$\overline{D}(MO,B)$	$\overline{D}(MO,C)$	$\overline{D}(MO,D)$
57	$HgBr_2.(TMU)$	29,4±0,2	454	81	165	113	81	97	100
58	$ZnI_2.(TMU)_2$	127,8±2,9	844	230	350	149	115	138	141
59	$CdI_2.(TMU)_2$	63,0±0,7	775	165	303	126	83	112	116
60	$ZnCl_2.(DMU)_2$	55,3±0,3	1061	226	375	145	113	134	136
61	$CdCl_2.(DMU)$	29,7±0,3	716	115	296	210	115	163	172
62	$HgCl_2.(DMU)$	16,8±0,2	536	102	185	100	102	101	101
63	$HgCl_2.(DMU)_2$	15,7±0,5	830	186	269	92	94	92	92
64	$ZnBr_2.(DMU)_2$	55,9±1,0	975	227	358	136	114	129	130
65	$CdBr_2.(DMU)$	11,9±0,2	623	97	249	163	97	130	105
66	$CdBr_2.(DMU)_3$	17,2±1,0	1219	273	425	113	91	108	109
67	$HgBr_2.(DMU)$	15,0±0,3	481	100	184	99	100	99	99
68	$ZnCl_2.(MU)_2$	36,3±0,5	1024	193	342	132	97	121	123
69	$CdCl_2.(MU)$	22,8±0,3	700	101	182	104	101	52	63
70	$HgCl_2.(MU)$	13,9±0,4	524	92	175	97	92	95	94
71	$ZnBr_2.(MU)_2$	37,5±1,0	937	194	325	123	97	115	116
72	$CdBr_2.(MU)$	9,6±0,3	612	88	239	161	88	124	130
73	$HgBr_2.(MU)$	13,3±0,5	470	92	176	97	92	95	95
74	$ZnCl_2.(U)_2$	45,9±0,7	1128	221	370	159	111	131	133
75	$CdCl_2.U$	21,5±0,3	747	109	290	203	109	155	164
76	$HgCl_2.U$	9,4±0,2	567	97	180	93	97	94	95
77	$ZnBr_2.(U)_2$	46,1±1,5	1041	221	352	132	111	125	126
78	$CdBr_2.(U)_2$	11,4±0,5	995	187	338	125	93	115	117
79	$CdBr_2.U$	14,0±0,4	664	102	253	165	101	133	137
80	$HgBr_2.U$	2,9±0,6	504	85	171	83	83	85	85
81	$ZnI_2.(U)_2$	67,7±1,3	943	243	363	138	122	133	133
82	$CdI_2.(U)_2$	11,4±0,5	995	183	321	117	100	109	110
83	$CdI_2.U$	14,0±0,4	567	118	255	167	115	142	145

4. CÁLCULOS PELO MÉTODO DE SANDERSON

4.1 - Generalidades

O método de Sanderson[25,26] é um método semi-empírico para o cálculo de cargas atômicas parciais e "energias de ligação" (E) em moléculas e cristais. Baseia-se no "princípio da equalização das eletronegatividades" e no "postulado da média geométrica" para as entalpias de ligação. Foi desenvolvido por R.T. Sanderson a partir de 1951, tendo recebido aperfeiçoamentos sucessivos também por outros autores[63]. De um modo geral, Sanderson desenvolve as idéias de Pauling considerando a ligação química como uma mistura do modelo covalente e do modelo iônico. Não serão descritos aqui os fundamentos do método, o qual se encontra nos textos e artigos de Sanderson[63,64] e nas referências citadas. A confiabilidade do método é atestada por cerca de 400 valores de entalpia de ligação calculadas e confrontadas com os dados experimentais que se encontram em seu último livro[25].

As equações utilizadas nos cálculos estão resumidas na figura 4.1.1. Os exemplos estudados ilustrarão a aplicação das mesmas.

Inicialmente foram feitos cálculos para as moléculas de DMA e de TPPO, a fim de calibrar o método. Depois nos adutos $ZnCl_2.2DMA$, $ZnCl_2.2TPPO$ e $ZnBr_2.2TPPO$, os quais têm sua estrutura conhecida por difração de raio-X, permitindo então conhecer as distâncias interatômicas. No caso dos adutos calculamos E(ZnO), $\overline{D}$(ZnO) e $\Delta_{sub}H$(aduto).

Para uma molécula $\overset{\delta+}{A}\underbrace{\text{——}}_{R_o}\overset{\delta-}{B}$; $S(B) > S(A)$

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

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

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

$$t_c = 1 - t_i$$

$$E_i/\text{kcalmol}^{-1} = 33200/R_o \quad \text{ou} \quad E_i/\text{kJmol}^{-1} = 138.909/R_o$$

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

$$E(AB) = f\{138.909 t_i + (1-t_i) R_c [E(AA).E(BB)]^{1/2}\}/R_o \qquad \text{(eq. D)}$$

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

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

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

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

Figura 4.1.1 - Equações do método de Sanderson

Na tabela 4.1.1 estão os dados tabelados por Sanderson e utilizados nos cálculos[25]. Esses valores são otimisados por meio de um ajuste empírico com os dados experimentais, daí diferirem com outros dados tabelados para as mesmas grandezas. Os valores de energia são originalmente em kcal/mol e foram convertidos em kJ/mol.

Tabela 4.1.1 - Grandezas tabeladas por Sanderson e utilizadas nos cálculos

Elemento	r/pm	S	ΔS_i	$\frac{\Delta_{atom}H}{kJmol^{-1}}$	$\frac{E'''}{kJmol^{-1}}$	$\frac{E''}{kJmol^{-1}}$	$\frac{E'}{kJmol^{-1}}$
H	32,0	2,592	2,528	218,0	436,0	-	-
C	77,2	2,746	2,602	717,7	357,3*	-	-
N	73,4	3,194	2,806	472,8	397,1	279,9	162,3
O	70,2	3,654	3,001	249,4	435,1	287,9	140,6
P	110,7	2,515	2,490	316,3	251,0	238,1	224,7
Cl	99,4	3,475	2,927	121,3	300,4	271,5	242,7
Zn	129,2	2,223	2,341	130,5	149,8	-	-
Br	114,2	3,219	2,817	111,7	243,9	218,4	192,9

* 346,4 para alcanos

4.2 - DMA

Não são conhecidas as distâncias interatômicas da DMA no es-

tado gasoso, mas com base nos dados da N-metilacetamida e de outras amidas, dados estes revisados e discutidos por Vilkov et al. [65], foram atribuídos os valores da figura 4.2.1.

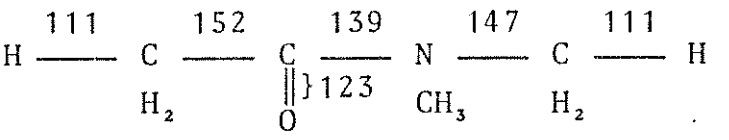
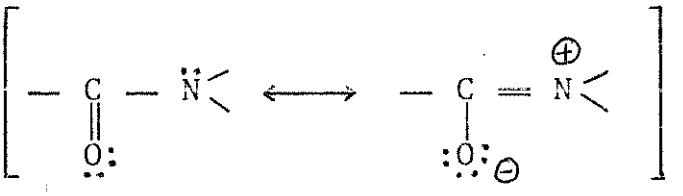


Figura 4.2.1 - Distâncias interatômicas (em pm) da DMA

Como se sabe a ligação OC-N nas amidas não são ligações simples. As distâncias usuais nas ligações C-N e C=N são 147 e 128 pm, respectivamente[66] e nas amidas os valores encontrados estão compreendidos nesta faixa. Isto pode ser interpretado pela ressonância entre as duas formas canônicas



o que dá um caráter de dupla à ligação OC-N. Sanderson, no cálculo da entalpia de ligação, considera-a como uma média entre uma ligação C-N' e C-N", ou seja, uma média entre uma ligação simples C-N enfraquecida pelo "efeito do par eletrônico não-compartilhado" ("Lone pair bond weakening effect (LPBWE)"). $(C\text{-}N')_{(C\text{-}N'')}$ é uma ligação deste tipo menos enfraquecida por este efeito [25]. Isto na verdade é um ajuste empírico para o cálculo das energias de ligação, devido a dificuldades de descrever a ligação em termos de sua teoria. Podemos, no entanto, fazer outro tipo de correção dentro da

própria teoria de Sanderson, que é considerar a ligação OC-N com um certo caráter de dupla e calcular empiricamente o fator de multiplicidade e transportá-lo depois para outros compostos análogos. No dizer de Sanderson "A formação de ligações múltiplas enfraquece o LPBWE"[25].

Segue-se então os cálculos da DMA, seguindo os passos indicados na figura 4.1.1 (eq. A,B,...), com os dados da tabela 4.1.1.

- Cálculo da eletronegatividade da molécula (S_m)(C_4H_9ON) pela eq. A

$$S_m = [S(C)^4 . S(H)^9 . S(O) . S(N)]^{1/15} = 2,7309$$

- Cálculo das cargas parciais (δ) pela eq. B

$$\delta(C) = \frac{S_m - S(C)}{\Delta S_i(C)} = \frac{2,7309-2,746}{2,602} = - 0,0058$$

$$\delta(H) = + 0,0549; \quad \delta(O) = - 0,3076; \quad \delta(N) = - 0,1650$$

- Cálculo dos coeficientes de mistura (t_i) pela eq. C

$$t_i(CO) = \frac{\delta(C) - \delta(O)}{2} = - \frac{(-0,0058)-(-0,3076)}{2} = 0,1509$$

$$t_i(CN) = 0,0713; \quad t_i(CH) = 0,0304; \quad t_i(CC) = 0$$

- Cálculo das energias de ligação (E) pela eq. D

$$E(C=O') = f\{138909 t_i + (1-t_i) R_c [E(AA).E(BB)]^{1/2}\}/R_o =$$

$$= 1,488 \{138909 \times 0,1509 + (1-0,1509)(77,2+70,2) . . [(357,3)(435,1)]^{1/2}\}/123 = 739,1 \text{ kJ/mol}$$

sendo f = 1,488 para BO = 2 (eq. E)

E(CH) = 414,5 kJ/mol (413,4 kJ/mol)

E(OC-N') = 313,6 kJ/mol
} média = 351,5 kJ/mol (359,8 kJ/mol)
E(OC-N") = 389,4 kJ/mol

E(CC) = 353,8 kJ/mol (360,3 kJ/mol)

E(CN') = 296,5 kJ/mol (296,2 kJ/mol)

Os valores entre parêntesis são os valores tabelados por Sanderson para estes tipos de ligação, como são encontradas usualmente.

Devido às imprecisões do método e dos dados experimentais, há uma tendência a acumular erros e uma flutuação em relação aos valores esperados. Devido a isto é preferível usar os valores otimizados, principalmente nas ligações onde os valores de E se mostram usualmente menos variáveis (CH, CC, etc.). Para a ligação OC-N o valor recomendado por Sanderson (média C-N' e C-N" otimizados) é de 359,8 kJ/mol.

- Cálculo da entalpia de atomização da DMA(g)

$$\Delta_{atom}H(DMA,g) = 9\ E(CH)+E(CC)+E(CN')+E(OC\text{-}N',OC\text{-}N")-E(C{=}O')$$

Utilizando os valores calculados de E(OC-N',OC-N"), E(CN'), E(C=O) e os tabelados de E(CH) e E(CC), este último corrigido da distância interatômica de 154 pm para 151,5 pm, tem-se

$$\Delta_{atom}H(DMA,g) = 5763,9 \text{ kJ/mol}$$

sendo o valor experimental igual a (5783,4±2,0) kJ/mol (calculado

om dados das tabelas 3.1.2 e 4.1.1), uma diferença de 19,5 kJ/mol. Com os valores tabelados por Sanderson têm-se

$$\Delta_{atom}H(DMA,g) = 5781,5 \text{ kJ/mol}$$

uma diferença de 1,9 kJ/mol do valor experimental, menor que o próprio desvio.

- Cálculo do fator de multiplicidade da ligação OC-N (f)

Considerando que a diferença entre o valor calculado e o valor experimental seja devido à E(OC-N), este será obtido utilizando-se os valores de E já calculados e $\Delta_{atom}H(DMA,g)$ experimental.

Tem-se assim:

$$E(OC\text{-}N)_{emp} = \Delta_{atom}H(DMA,g) - \Sigma E = 5783,4 \text{ kJ/mol} - -5412,4 \text{ kJ/mol} = 371,0 \text{ kJ/mol}$$

$$f = E(OC\text{-}N)_{emp}/E(OC\text{-}N') = 371,0 \text{ kJ/mol}^{-1}/313,6 \text{ kJmol}^{-1} = 1,183$$

o que corresponde a BO = 1,238. Este valor será utilizado posteriormente.

4.3 - $ZnCl_2.2DMA$

As distâncias interatômicas do $ZnCl_2.2DMA$ encontram-se na figura 4.3.1[45]. Comparando-se estes valores com os da DMA (figura 4.2.1), verifica-se que são consistentes dentro das regras de Gutmann[30].

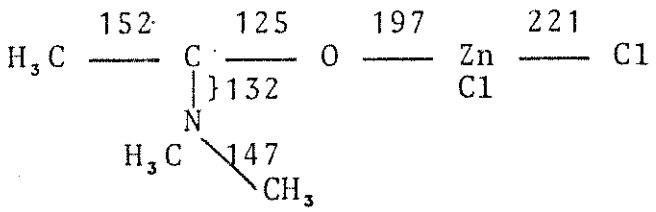
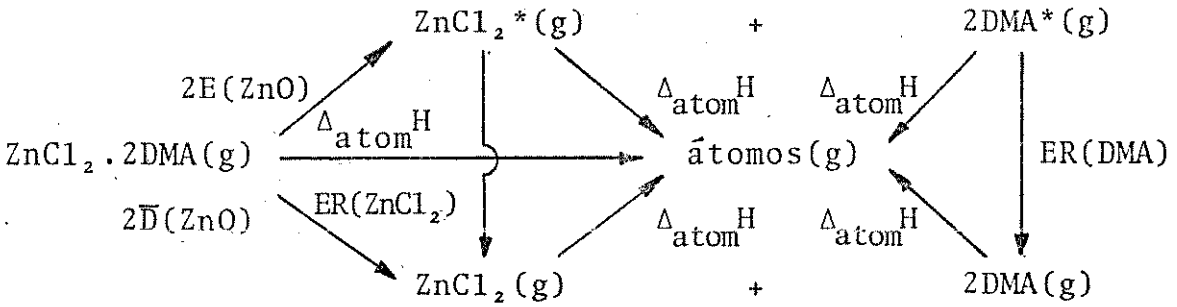


Figura 4.3.1 - Distâncias interatômicas (em pm) do $ZnCl_2.2DMA$.

Antes de se passar aos cálculos de E, considere-se o ciclo termoquímico da figura 4.3.2. O que se pretende calcular é $\overline{D}(ZnO)$ e confrontar com os valores de $\overline{D}(ZnO,P)$ (P = A, B, C, D) da tabela 3.2.5. Para o cálculo de $\overline{D}(ZnO)$ será necessário calcular primeiramente todos os termos $\Delta_{atom}H$ que aparecem no ciclo, com os



Pela lei de Hess: $2\overline{D}(ZnO) = 2E(ZnO) + ER(ZnCl_2) + 2ER(DMA)$

$$ER(ZnCl_2) = \Delta_{atom}H(ZnCl_2{}^*,g) - \Delta_{atom}H(ZnCl_2,g)$$

$$ER(DMA) = \Delta_{atom}H(DMA^*,g) - \Delta_{atom}H(DMA,g)$$

Figura 4.3.2 - Cálculo de $\overline{D}(ZnO)$ no $ZnCl_2.2DMA$

quais se calculará ER, os ($\Delta_{atom}H$) quais serão obtidos a partir de E ou experimentais. Os valores E obtidos pelo método de Sanderson estão na tabela 4.3.1, bem como os valores calculados de $\Delta_{atom}H$ para o aduto(g), o $ZnCl_2{}^*(g)$ e a $DMA^*(g)$. Considerou-se na ligação OC-N

Tabela 4.3.1 - Valores de E para o $ZnCl_2.2DMA$

$S_m = 2,754$

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

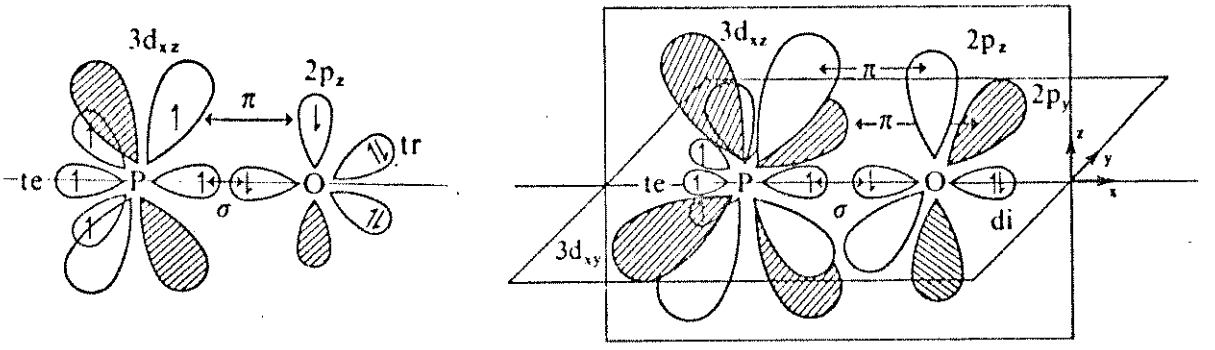
E(H-C) = 411,7 kJ/mol	E(C-N) = 605,0 kJ/mol
E(C-C) = 359,0 kJ/mol	E(Zn-O) = 293,7 kJ/mol
E(OC-N) = 419,0 kJ/mol	E(Zn-Cl) = 299,2 kJ/mol
E(C=O') = 584,1 kJ/mol	

$\Delta_{atom}H(ZnCl_2.2DMA,g) = 12526,6$ kJ/mol
$\Delta_{atom}H(ZnCl_2^*,g) = 598,3$ kJ/mol
$\Delta_{atom}H(DMA^*,g) = 5668,0$ kJ/mol

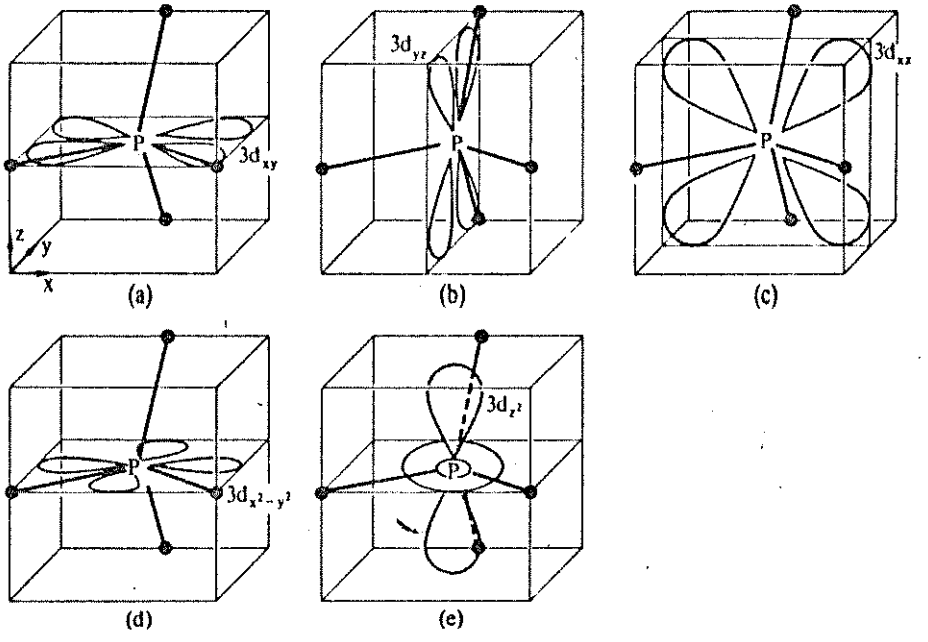
um fator de multiplicidade igual ao da amida livre (f = 1,183) (vide secção 4.2) e na carbonila, devido ao acúmulo de carga eletrônica, um aumento do LPBWE, utilizando-se então E(C=O') ao invés de E(C=O"), como na DMA não ligada. Este acúmulo de carga eletrônica é verificado em vários exemplos discutidos por Gutmann ("pileup and spillover effect" - efeito de empilhamento e de espalhamento)[30].

Com os dados da literatura (ver tabela 3.2.1) tem-se

$\Delta_{atom}H(ZnCl_2,g) = 640,2$ kJ/mol

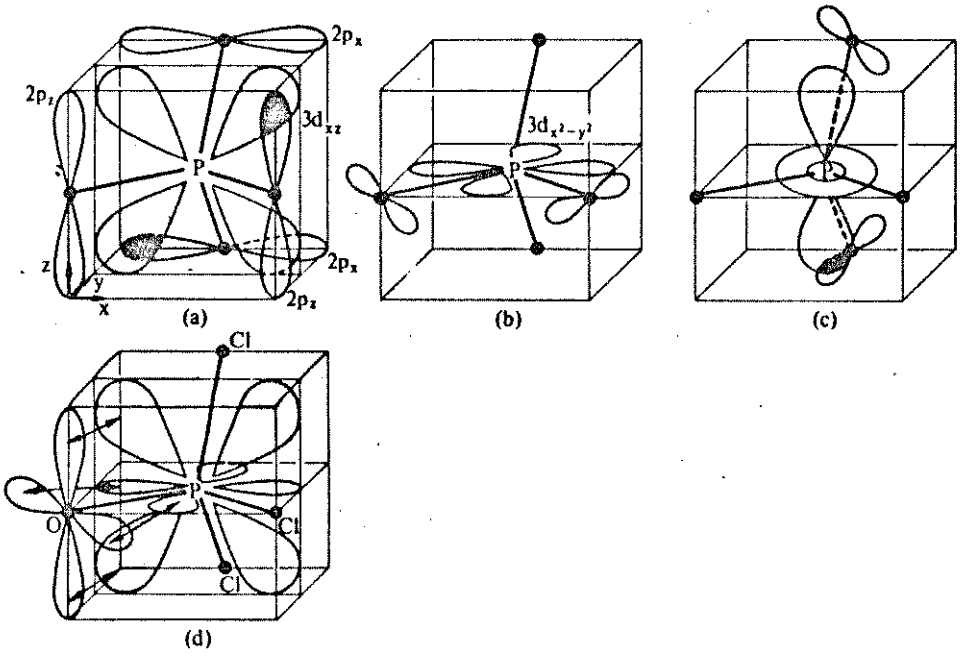


The relationship of the 3d orbitals to the tetracoordinate phosphorus framework.*



* As drawn, the tetracoordinate arrangement is not exactly tetrahedrally arranged about P; to be so the bonds should be directed towards the corners of the cube. The arrangement as drawn however does more nearly reflect the bond angles in some tetracoordinate phosphorus compounds.

Overlap of ligand 2p and phosphorus 3d orbitals (not to scale).



traduzir isto na linguagem do método de Sanderson.

Sanderson em seu livro considera a ligação PO no POF_3, $POCl_3$ e $POBr_3$ como P'-O" e no CH_3POCl_2 e $C_2H_5POCl_2$ como P'-O"', ou seja, ligações simples não enfraquecidas pelo LPBWE. Vamos considerar as três possibilidades e mais ainda o ajuste empírico como feito na DMA.

A entalpia de atomização do TPPO(g) é calculada por $\Delta_{atom}H$ (TPPO,g) = - $\Delta_f H$(TPPO,s) - $\Delta_{sub}H$(TPPO) + $\Sigma\Delta_{atom}H$(elementos);

$$\Delta_{atom}H(TPPO,g)/kJmol^{-1} = -(111,8\pm3,1) - (66,0\pm3,5) + 16733,56 =$$
$$= (16779,4\pm4,7)$$

Os resultados dos cálculos pelo método de Sanderson estão na tabela 4.4.1. Pode-se notar então que se considerou os valores calculados para este composto (ligações C-P', P'-O', P'-O" e P'-O"'), além dos valores tabelados (ligações C-P' e P'-O"') e do ajuste empírico (ligação P'-O'). A combinação desses dados resultou vários valores de $\Delta_{atom}H$ e $\Delta_{sub}H$ para o TPPO, sendo os das duas últimas colunas da direita coincidentes com os valores experimentais, com E(P'-O"') tabelado e, obviamente, E(P'-O')emp. A melhor concordância de E(P'-O"') é compatível com a descrição feita da ligação PO, em que os orbitais do P recebem elétrons p do O, pois na linguagem do método de Sanderson, esta ligação tem uma forte atenuação do LPBWE.

4.5 - $ZnCl_2$.2TPPO e $ZnBr_2$.2TPPO

Os dados estruturais para o $ZnCl_2$.2TPPO e o $ZnBr_2$.2TPPO estão

Tabela 4.4.1 - Valores de E, $\Delta_{atom}H$ e $\Delta_{sub}H$ para o TPPO

$\Delta_{atom}H(TPPO,g) = 6\ \Delta_{atom}H(C_6H_5,g) + 3E(C\text{-}P') + E(PO)$

$\Delta_{atom}H(C_6H_5,g) = 5,112$ kJ/mol (tabela de Sanderson)

(todos os valores em kJ/mol)

E(C-P')	315	313[a]	315	315	313[a]
E(P'-O')	359	-	-	-	-
E(P'-O'')	-	434	-	-	-
E(P'-O''')	-	-	491	-	506[a]
E(P-O)emp	-	-	-	500[b]	
$\Delta_{atom}H(TPPO,g)$	16.713	16.707	16.771	16.779	16.779
$\Delta_{sub}H(TPPO)$	132	138	75	66	66

(a) = tabelado por Sanderson

(b) = valor empírico para E(P'-O') sendo f = 1,411

na figura 4.5.1[46,47].

A tabela 4.5.1 traz os resultados para o $ZnCl_2.2TPPO$. Considerou-se também várias possibilidade: P'-O', P'-O''', Zn-O' e Zn-O'''. Note-se que nos cinco casos apresentados apenas o primeiro a esquerda da tabela (P'-O' e Zn-O') é plausível. Os outros quatro apresentam uma entalpia de sublimação negativa, o que não faz sentido. Um resultado deste tipo poder-se-ia esperar num sistema termodinamicamente instável, porém cineticamente estável, o que não é o caso, uma vez que todos os dados experimentais atestam

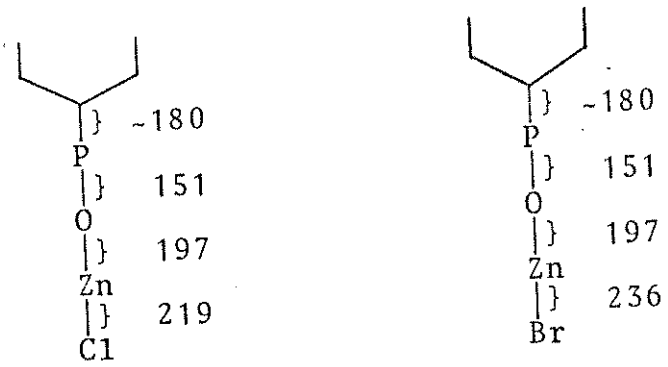


Figura 4.5.1 - Distâncias interatômicas (em pm) no $ZnCl_2.2TPPO$ e no $ZnBr_2.2TPPO$

Tabela 4.5.1 - Valores (em kJ/mol) de E, $\Delta_{atom}H$ e $\Delta_{sub}H$ para o $ZnCl_2$-2TPPO

$$\Delta_{atom}H(ZnCl_2.2TPPO,g) = 6\ \Delta_{atom}H(C_6H_5,g) + 6\ E(C\text{-}P') + 2E(P\text{-}O) + 2E(Zn\text{-}O) + 2E(Zn\text{-}Cl)$$

$\Delta_{atom}H(C_6H_5,g) = 5112$; $E(C\text{-}P') = 313$; $E(Zn\text{-}Cl') = 302$

E(P'-O')	353	498[a]	-	-	-
E(P'-O''')	-	-	483	483	506[b]
E(Zn-O')	293	293	293	-	293
E(Zn-O''')	-	-	-	376	-
$\Delta_{atom}H$(aduto,g)	34.440	34.729	34.699	34.864	34.748
$\Delta_{sub}H$(aduto)	97	-193	-163	-328	-212

a estabilidade termodinâmica dos adutos nas condições de pressão e temperatura ambientes. Vamos adotar então como corretos os valores de $\Delta_{atom}H$ e $\Delta_{sub}H$ do aduto encontrados na primeira coluna da tabe-

la 4.5.1. Da mesma maneira considerou-se o $ZnBr_2.2TPPO$ que está na tabela 4.5.2.

Tabela 4.5.2 - Valores (em kJ/mol) de E, $\Delta_{atom}H$ e $\Delta_{sub}H$ para o $ZnBr_2.2TPPO$

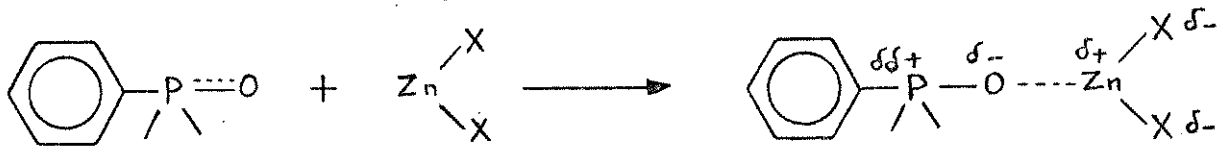
$\Delta_{atom}H(ZnBr_2.2TPPO,g) = 6\ \Delta_{atom}H(C_6H_5,g) + 6E(C\text{-}P') +$
$+ 2E(P\text{-}O) + 2E(Zn\text{-}O) + 2E(Zn\text{-}Br)$

$\Delta_{atom}H(C_6H_5,g) = 5.112$; $E(C\text{-}P') = 312$; $E(P'\text{-}O') = 353$;
$E(Zn\text{-}O') = 293$; $E(Zn\text{-}Br') = 256$

$\Delta_{atom}H(ZnBr_2.2TPPO,g) = 34.347$

$\Delta_{sub}H(ZnBr_2.TPPO) = 102$

O fato de no aduto se considerar P'-O' e no ligante livre P'-O''' não se afigura contraditório, pois pode-se interpretar esta mudança como um aumento do LPBWE, devido ao fato de haver um deslocamento de carga eletrônica no sentido do P para o O na formação do aduto (efeito de empilhamento no doador, efeito de espalhamento do aceitador, primeira e segunda regras de Gutmann[30]).



Os valores de ER e $\overline{D}(ZnO)$ estão nas tabelas 4.5.3 e 4.5.4, respectivamente, tendo sido calculados de maneira análoga ao do $ZnCl_2.2DMA$ (vide secção 4.3). Note-se que os valores de $\Delta_{sub}H$(aduto) calculados segundo Sanderson (97 kJ/mol para o cloreto e 102

kJ/mol para o brometo) estão mais próximos dos admitidos para as diferentes hipóteses na sequência C>D>A>B para o cloreto e C>D>B>A para o brometo, conforme pode-se ver na tabela 4.5.6. Quanto aos valores de $\overline{D}$(ZnO), apresentados na tabela 4.5.4, nota-se, para o cloreto e para o brometo, a mesma sequência de proximidade: C>D>A>B, com relação ao calculado segundo Sanderson.

Tabela 4.5.3 - Valores (em kJ/mol) de ER referentes ao $ZnX_2.2TPPO$

	A		
	$ZnCl_2$	$ZnBr_2$	TPPO
$\Delta_{atom}H(A^*)$	603	512	16.625
$\Delta_{atom}H(A)$	640 (a)	552 (a)	16.779 (a)
ER (A)	-37	-40	-155

(a) dados experimentais (vide tabela 3.1.2 e 4.1.1)

Tabela 4.5.4 - Valores (em kJ/mol) de $\overline{D}$(ZnO) para o $ZnX_2.2TPPO$

	X=Cl	X=Br
$\overline{D}$(ZnO)	120	118
$\overline{D}$(ZnO,A)	133	133
$\overline{D}$(ZnO,B)	92	101
$\overline{D}$(ZnO,C)	119	123
$\overline{D}$(ZnO,D)	123	125
	C>D>A>C	C>D>A>C

Tabela 4.5.5 - Valores (em kJ/mol) de $\Delta_{sub}H(ZnX_2.2TPPO)$

	$\Delta_{sub}H(MX_2.2TPPO)$	
	X=Cl	X=Br
Sanderson	97	102
hipótese A	66	66
hipótese B	149	131
hipótese C	94	88
hipótese D	87	83

5. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS

Obtiveram-se, por meio das hipóteses A, B, C e D, valores de $\overline{D}(MO)$ que se encontram na tabela 3.2.5. Foi visto também que (secção 2)

$$\Delta_r H(MX_2.nL,s) = n\overline{D}(MO) + \Delta_{sub}H(MX_2.nL); \qquad \text{eq. 5.1}$$

Esta equação sugere uma correlação entre os valres de $\overline{D}(MO)$ obtidos com os valores de $\Delta_r H$. O que podemos esperar disto?

A primeira vista uma correlação deste tipo parece um sofisma, uma vez que $\overline{D}(MO)$ é calculada a partir de $\Delta_r H$ e de uma hipótese, ou melhor, o primeiro membro da eq. 5.1 seria dividido arbitrariamente em duas partes e haveria então infinitas possibilidades. No entanto, não se pode esquecer da estequiometria, do número de ligantes (n) no aduto. Na eq. 5.1 não podemos dividir o valor de $\Delta_r H$ em duas partes quaisquer, mas em duas partes tais que n =1, 2 ou 3, conforme o caso. Em princípio teremos que achar duas incógnitas ($\overline{D}(MO)$ e $\Delta_{sub}H$) a partir de duas grandezas conhecidas ($\Delta_r H$ e n) e uma equação. Se considerarmos que os valores de $\Delta_{sub}H$ devem ser próximos em compostos semelhantes, a correlação já faz sentido, uma vez que temos um grande número de compostos. Em outras palavras, a relação dada pela eq. 5.1 deixaria de ser funcional para ser estatística.

Por outro lado, como $\Delta_r H$ é a grandeza determinada experimentalmente e $\overline{D}(MO)$ é a grandeza calculada a partir da primeira e de uma hipótese, considerar-se-á $\Delta_r H$ como variável independente (x) e $\overline{D}(MO)$ como variável dependente (y), A eq. 5.2 passa a ser escrita

agora como

$$\overline{D}(MO) = \Delta_r H(MX_2.nL,s)/n - \Delta_{sub} H(MX_2.nL)/n; \qquad \text{eq. 5.2}$$

que pode ser associada a uma equação de uma reta, na forma y = ax+ +b, em que a=1/n e b=$\Delta_{sub}H(MX_2.nL)/n$.

Fêz-se então os vários gráficos de $\overline{D}(MO,P)$ (P=A,B,C,D) em função de [illegible] obtidos utilizando-se os métodos dos mínimos quadrados com erro em y para realizar esta correlação linear[71]. Foram feitas também as estimativas do desvio padrão de a e de b[79] e os cálculos do coeficiente de correlação (r)[71]. Considerou-se que os compostos MX_2.DA e MX_2.2DA como compostos de estequiometria 1:2 (n=2), uma vez que os mesmos apresentam também duas ligações M-O. Os compostos de estequiometria 1:1 (n=1) apresentam uma ligação M-O.

Pelos gráficos nota-se que no caso da hipótese B (gráfico 5.2) perdemos informação, ou seja, dadas as coordenadas de um ponto qualquer do gráfico é difícil saber se se trata de um composto de estequiometria 1:1 ou 1:2, o que não ocorre nos outros três casos, em que as duas séries de compostos formam grupos de pontos bem distintos. Isto pode ser considerado um forte argumento contrário à hipótese B.

Pela tabela 5.1 nota-se que a hipótese A apresenta uma melhor correlação (valores de r mais próximos de 1) comparada com a C e D, além de apresentar valores de a mais próximos de 1/n. As hipóteses C e D não apresentam para a série 1:1 valores de a coincidentes com 1/n dentro da estimativa do desvio padrão. Isto pode se considerado um forte argumento em favor da hipótese A.

Tabela 6.1.1 - (Extraída da ref. [72]).

Table. Enthalpies of sublimation

Compound	ΔH_{sub}^{T}/ kJ mol^{-1}	Temp. range (K)	ΔH_{sub}^{298}/ kJ mol^{-1}
Benzanthrone	119.7 ± 5.4	353—388	124.6 ± 6
Cytosine	147.2 ± 2.6	423—483	155.0 ± 3
1-Methylcytosine	141.8 ± 8.8	423—443	149.1 ± 9
Thymine	125.7 ± 3.6	383—438	131.3 ± 4
Salicylaldoxime	96.7 ± 9.4 [a]	423—513	105.2 ± 10
8-Hydroxyquinoline			108.8 ± 10 [b]
Glycine			140.0 ± 5 [c]
Pentane-2,4-dione			68.0 ± 10 [d]
Dimethylglyoxime			97.1 ± 1 [e]
[Co(cyt)$_2$Cl$_2$]	151.8 ± 14	483—523	162 ± 14
[Mn(cyt)$_2$Cl$_2$]	146.0 ± 21 [f]	433—453	153 ± 21
[Cd(mcyt)$_2$Cl$_2$]	135.3 ± 20	483—503	145 ± 20
[Hg(mcyt)$_2$Cl$_2$]	150.8 ± 19	428—443	159 ± 19
[Ni(pd)$_2$]	127.7 ± 10	378—403	132 ± 10
[Pd(pd)$_2$]	127.6 ± 17	363—393	132 ± 17
[Pt(pd)$_2$]	129.4 ± 9	363—383	133 ± 9
[Cd(pd)$_2$]	144.9 ± 22	438—448	154 ± 22
[Ni(salox)$_2$]	106.6 ± 29	403—423	112 ± 29
[Ni(glyO)$_2$]	119.7 ± 9	388—423	125 ± 10
[Cu(glyO)$_2$]	102.5 ± 15	443—493	111 ± 15
[Ni(Hdmg)$_2$]	131.1 ± 6	433—473	139 ± 6
[Pt(Hdmg)$_2$]	145.8 ± 13	423—468	153 ± 13
[Mn(hoqu)$_2$]	208.4 ± 14	615—650	226 ± 14
[Co(hoqu)$_2$]	185.7 ± 9	533—569	200 ± 10
[Ni(hoqu)$_2$]	129.9 ± 6	468—503	139 ± 6
[Cu(hoqu)$_2$]	160.3 ± 3	478—503	170 ± 3
[Zn(hoqu)$_2$]	167.9 ± 6	473—513	178 ± 6
[Cd(hoqu)$_2$]	144.9 ± 22	438—448	154 ± 22
[Pd(hoqu)$_2$]	158.5 ± 4	483—503	168 ± 4

[a] From differential scanning calorimetry. [b] G. R. Horton and W. W. Wendlandt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 241. [c] Weighted mean of values in ref. 17, corrected to 298 K. [d] ΔH_{vap} from J. B. Pedley and J. Rylance (CATCH Data, Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, 1977), assuming $\Delta H_{fusion} = 24$ kJ mol^{-1}. [e] From Pedley and Rylance (footnote *d*). [f] Value uncertain, evidence of decomposition.

Tabela 6.2.2 - (Extraída da ref. [73]).

Melting points, temperatures of decomposition (T_1), and enthalpies of sublimation of $[M(tu)_4Cl_2]$ complexes

Complex	M.p. (°K)	T_1 (°K)	Enthalpy of sublimation T range (°K)	$\Delta H_{sub.}$ (kcal./mole)
$[Mn(tu)_4Cl_2]$	468	482	382—409	31·8
$[Fe(tu)_4Cl_2]$	452	473	372—405	26·2
$[Co(tu)_4Cl_2]$	390	465	356—382	30·8
$[Ni(tu)_4Cl_2]$	495	501	409—447	17·6
$[Zn(tu)_4Cl_2]$	384	460	351—382	21·6
$[Cd(tu)_4Cl_2]$	453	495	377—405	18·0
$[Hg(tu)_4Cl_2]$	407	456	366—382	24·3
tu	458		348—382	22·4

the unconplexed ligand and metal complexes, do we expect the enthalpies of sublimation to be similar. Unfortunately, there are unsufficient structural data to take this analysis further"[72].

Em resumo, os poucos dados existentes sobre os adutos sublimáveis reforçam a hipótese A.

2º) Outro argumento a ser considerado são os cálculos realizados pelo método de Sanderson. Os dados assim obtidos: $\Delta_{sub}H(aduto)$, $\Delta_{atom}H(aduto)$ e $\overline{D}(MO)$ levam a considerar como pouco provável a hipótese B ($\Delta_{sub}H(aduto) = \Delta_{sub}H(haleto)$), porém deixam dúvida quanto às hipótese A, C e D, que, no caso de adutos de estequiometria 1:2, diferem pouco.

3º) As correlações entre $\Delta_rH(aduto)$ e $\overline{D}(MO,P)$, diferentemente dos outros dois argumentos que se referem a poucos casos, englobam praticamente a totalidade dos casos estudados. Este argumento de ordem estatística nos faz crer realmente que a generalização da hipótese A é algo viável.

O conjunto dos três argumentos nos permite com boa certeza adotar os valores de $\overline{D}$(MO,A) como valores, digamos assim, corretos, ou pelo menos trabalháveis e utilizáveis para comparações e para os propósitos mencionados na introdução. As hipóteses C e D, muitas vezes dão valores muito próximos com os de A, porém esta última é mais simples e prática.

6.2 - Considerações sobre os valores de $\overline{D}$(MO)

Será visto agora como variam os valores de $\overline{D}$(MO,A), ou simplesmente, de agora em diante, $\overline{D}$(MO), no conjunto dos compostos estudados e também algumas comparações com dados de outras ligações.

As comparações só serão feitas em compostos de uma mesma estequiometria, ou pelo menos, com uma mesma coordenação em torno do átomo central, como no caso dos compostos $ZnCl_2$.DA, $CdCl_2$.DA e $HgCl_2$.2DA, por exemplo, em que temos em torno do átomo metálico dois átomos de Cl e dois átomos de O. Assim muitas séries de compostos não serão consideradas devido a não apresentarem a mesma estequiometria numa série de haletos.

Considerando-se a grandeza $\Delta_r H$(aduto), cujo significado molecular já foi descrito (vide secção 2), no diagrama da figura 6.2.1 observa-se como a mesma varia ao longo da família Zn, Cd, Hg. Nota-se que de um modo geral o valor de $\Delta_r H$ está na sequência Zn≥Cd>Hg. Fazem exceção justamente os compostos de DA. Este caso ajuda a evidenciar que as interações no retículo cristalino do

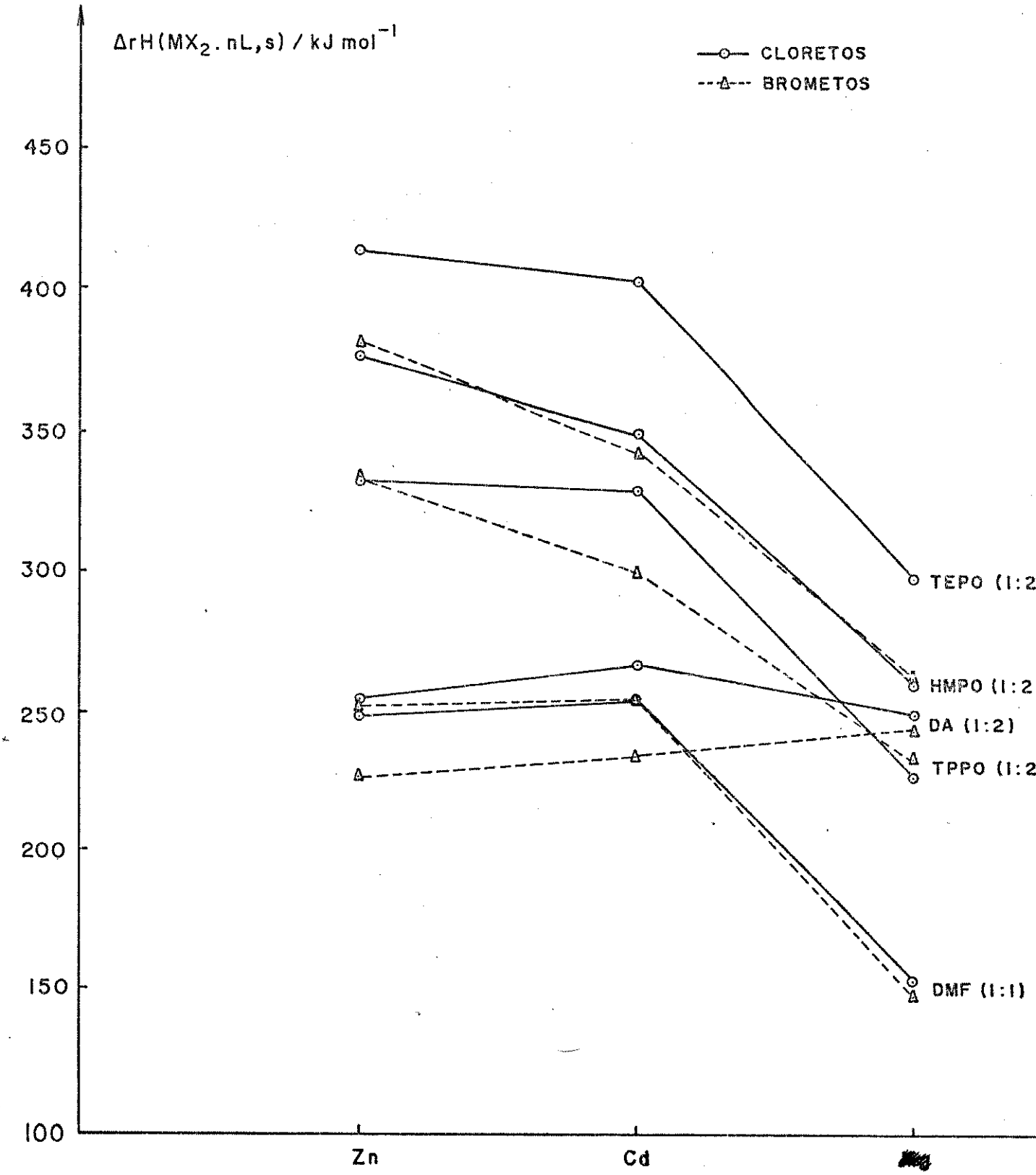


Figura 6.2.1 - Variação de $\Delta_r H$ na família do Zn

aduto são mais devidas ao ligante que ao haleto.

Considerando-se agora a grandeza $\overline{D}$(MO), o diagrama da figura 6.2.2 mostra sua variação na família do zinco. Não é possível comparar os iodetos pois em nenhum caso eles apresentam uma mesma estequiometria ao longo da série. Nota-se também que o valor de $\overline{D}$(MO) segue a seqüência Zn≳Cd>Hg. Fazem exceção os adutos MX_2.DMF, onde a diferença Zn-Cd não é muito grande comparada com o Hg e, novamente, os adutos da DA. Com este ligante os cloretos apresentam valores muito próximos (Zn<Cd>Hg) e os brometos invertem a seqüência Hg>Cd>Zn. Apesar das diferenças observadas nos diagramas, pode-se considerar que o comportamento dos brometos segue o dos cloretos.

Nos adutos MCl_2.4TU (TU = tiouréia) os valores de $\overline{D}$(MS) são 117, 127 e 82 kJ/mol, respectivamente para M = Zn, Cd e Hg[73]. Note-se a semelhança nos valores e na variação com os compostos com O-doadores.

Na tabela 6.2.3 estão listados parte dos valores de $\overline{D}$(MY) (Y= = O, N, S) em adutos de cloretos, para diferentes ligantes e nas estequiometria 1:1, 1:2 e 1:4, bem como os números de doação ("donor number",DN), de Gutmann, conhecidos de algumas bases. Para efeito de comparação foram incluídos também dados referentes a adutos em que os átomos ligantes são o N e o S. O valor de $\overline{D}$(ZnN) foi obtido pela hipótese A e o de $\overline{D}$(ZnS) experimentalmente (os adutos MCl_2.4TU sublimam). Os dados referentes a ligação Zn-O em compostos 1:2 estão compreendidos na faixa de 132 a 161 kJ/mol, resultando num valor médio de (146±10) kJ/mol (média ± desvio pa-

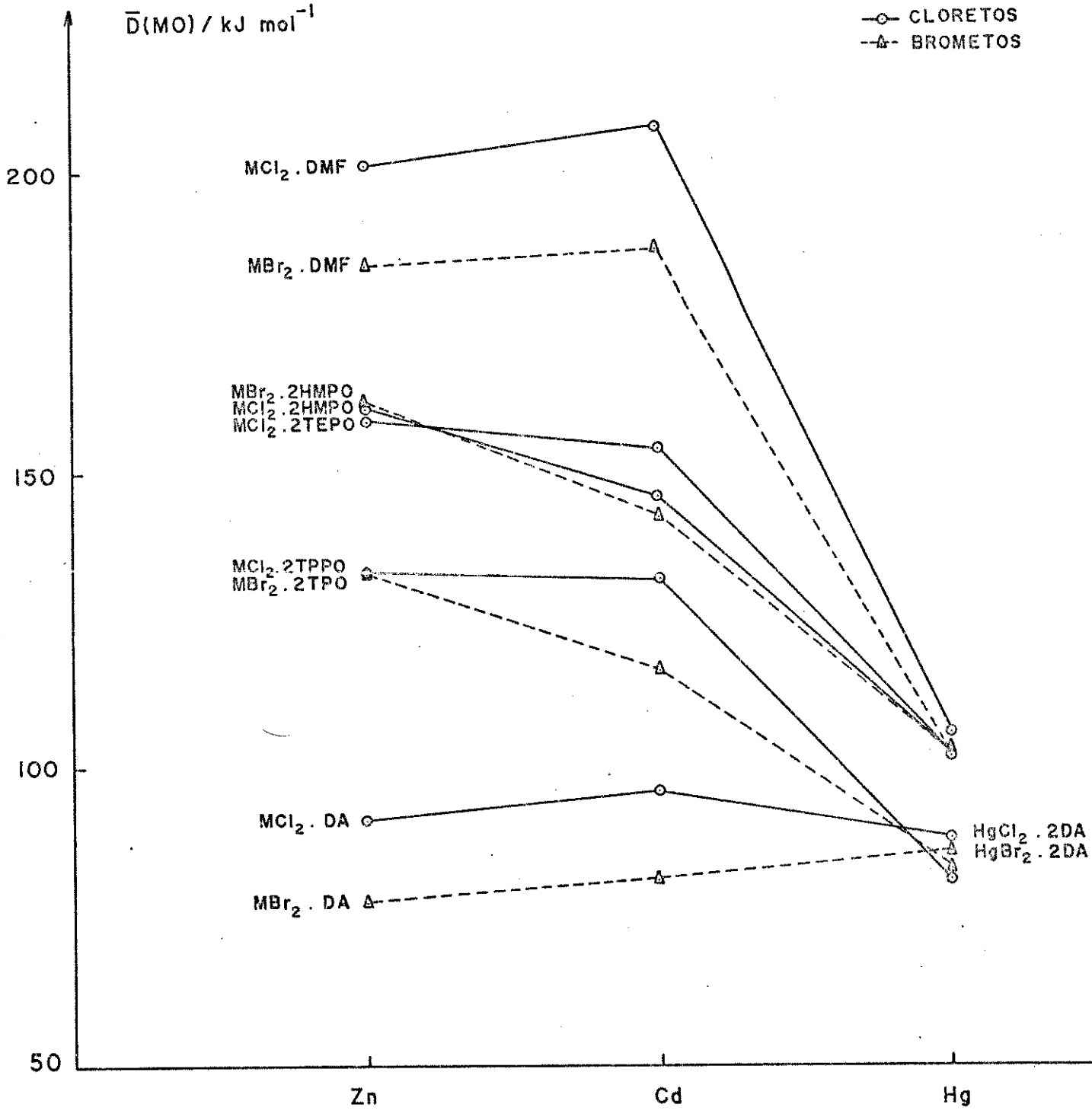


Figura 6.2.2 - Variação de $\overline{D}$(MO) na família do Zn

Tabela 6.2.3 - Valores (em kJ/mol) de $\overline{D}(MY)$ (Y = O, N, S)

Ligação	Ligante	(estequiometria)	$\overline{D}(MY)$	Ref.[a]	Média[b]	DN	ref.
Zn-O	TEPO	(1:2)	159			40	77
	TPPO	(1:2)	133			36	75
	TBPO	(1:2)	144			-	
	HMPO	(1:2)	161			38,8	30
	DMF	(1:2)	139			26,6	30
	DMA	(1:2)	139		146±10	27,8	30
	TMU	(1:2)	142			31	30
	DMU	(1:2)	142			-	
	MU	(1:2)	132			-	
	U	(1:2)	159			-	
	DMF	(1:1)	201			26,6	30
	DA	(1:1)	91			-	
Zn-N	PY	(1:2)	153	10	152±1	33,1	30
	AN	(1:2)	151	41-43		35	30
Zn-S	TU	(1:4)	117	73		-	
Cd-O	TEPO	(1:2)	154			40	77
	TPPO	(1:2)	132		142±9	36	75
	HMPO	(1:2)	146			38,8	30
	DMF	(1:2)	135			26,6	30
	DMF	(1:1)	201			26,6	30
	DMA	(1:1)	210			27,8	30
	TMU	(1:1)	142			37	30
	DMU	(1:1)	210		178±41	-	
	MU	(1:1)	104			-	
	U	(1:1)	203			-	
Hg-O	TEPO	(1:1)	105			40	77
	TPPO	(1:1)	81			36	75
	HMPO	(1:1)	102			38,8	30
	DMF	(1:1)	106			26,6	30
	DMA	(1:1)	106		101±10	27,8	30
	TMU	(1:1)	119			31	30
	DMU	(1:1)	100			-	
	MU	(1:1)	97			-	
	U	(1:1)	93			-	
	DMU	(1:2)	92			-	
	DA	(1:2)	88			-	

(a) os valores sem referência são da tabela 3.2.5

(b) média ± desvio padrão da média

drão da média). Já os dois valores de compostos 1:1 são bem distantes um do outro. Para a ligação Zn-N os valores são praticamente os mesmos. Com estes dados apresentados, nota-se que a seqüência de valores $\overline{D}$(ZnY) segue a ordem N>O>S.

Para a ligação Cd-O nos adutos 1:2 encontramos uma faixa de 132 a 154 kJ/mol, resultando um valor médio de (142±9) kJ/mol. Nos adutos 1:2 a variação de $\overline{D}$(CdO) é bem grande, de 104 a 210 kJ, com um valor médio de (178±41) kJ/mol. Nota-se entretanto que quatro ligantes produzem valores bem próximos (DMF, DMA, DMU, U).

Nos compostos de mercúrio, estequiometria 1:1, encontramos uma faixa de $\overline{D}$(HgO) entre 81 a 119 kJ/mol, sendo o valor médio (101±10) kJ/mol. De estequiometria 1:2, só temos um caso (DMU). Os valores médios de $\overline{D}$(MO) (M = Zn, Cd e Hg) estão na seqüência Zn≥Cd>Hg, como já foi visto antes.

A capacidade doadora do par eletrônico da base ("donicity", donicidade, doabilidade), medida através dos números de doação (DN)[30], pode ser correlacionada com $\overline{D}$(MY). Infelizmente não se dispõe de valores de DN para todos os ligantes utilizados. Com os dados da tabela 6.2.3, correlacionou-se $\overline{D}$(ZnY) com DN e $\overline{D}$(HgO) com DN (ver os gráficos das figuras 6.2.3 e 6.2.4). No primeiro caso obteve-se uma correlação linear e no segundo caso não se obteve correlação alguma.

O valor de DN para o TPPO, estimado por Gutmann como sendo 32,5[74] e por Marcus como 36[75], pareceu-nos muito alto e, apesar de indicado no gráfico, não foi levado em conta na correlação. A equação obtida foi $\overline{D}$(ZnY) = 1,73 DN + 91,8 (7 pares de valores;

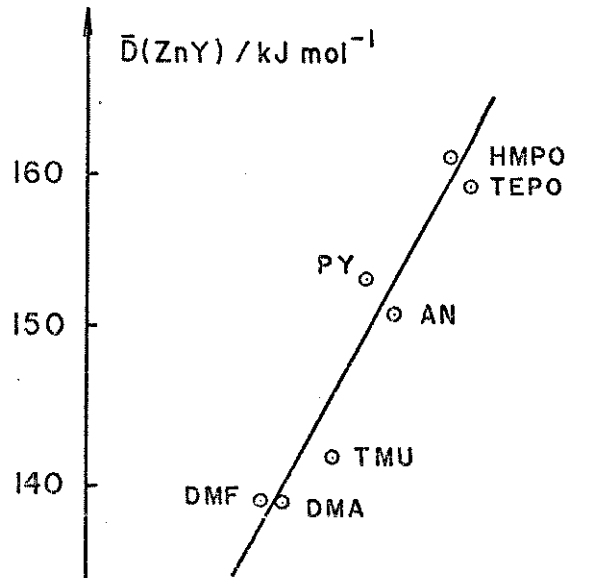


Figura 6.2.3 - $\overline{D}(ZnY)$ em função de DN

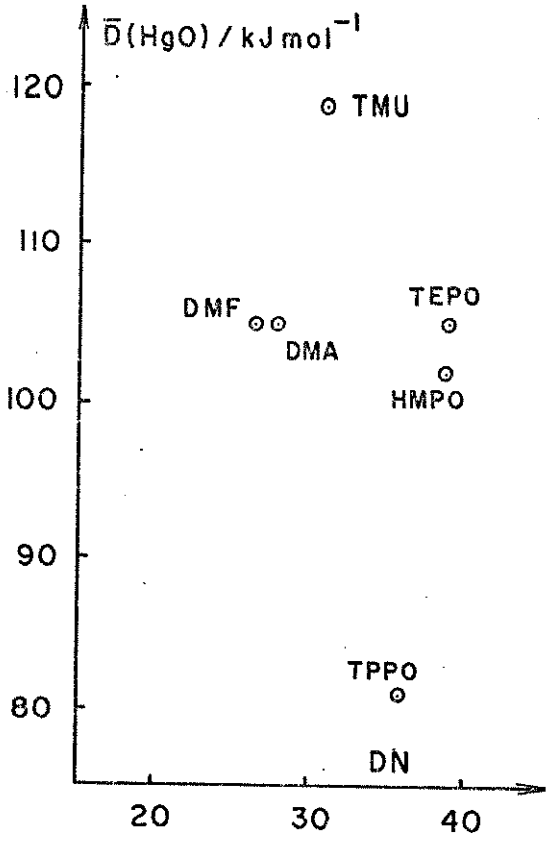


Figura 6.2.4 - $\overline{D}$(HgO) em função de DN

r = 0,9607). Note-se que esta é para compostos 1:2 e no caso do Hg os compostos são de estequiometria 1:1.

Burkinshaw e Mortimer[24] consideram que nos adutos (MX_2.2PA) (M=Zn, Cd, Hg; X=Cl, Br,I; PA=N-(2-piridil)acetamida)[2,12,13] a ligação é feita apenas pelo N piridínico, calculando pela hipótese A, $\overline{D}$(MN). Os espectros infra-vermelho não dão esta certeza, pelo contrário, e, além do mais, a estrutura do aduto $HgBr_2$.2PA, determinada por difração de raio-X[76], mostra que a PA se liga a um átomo de Hg pelo N piridínico e a outro átomo de Hg pela carbonila. Talvez, o que tenha levado os autores acima a optarem por esta possibilidade seja devido aos valores de $\overline{D}$(MN) por eles encontrados: nos cloretos $\overline{D}$(MN) = 163; 106 e 160 kJ/mol para Zn, Cd e Hg, respectivamente, os quais confrontaram com outros ligantes e haletos de outros metais. Interessante que estes valores são muito próximos do valor de $\overline{D}$(ZnN) = 153 kJ/mol no $ZnCl_2$.2PY[10].

Considere-se agora a relação [$\overline{D}$(MO)/Δ_rH].100. Com base no exposto na secção 2, esta relação pode ser visualizada como a contribuição das interações específicas (interação doador-aceitador) nas interações globais existentes no retículo cristalino do aduto, cuja medida é Δ_rH. Nos adutos de estequiometria 1:2 ela está compreendida na faixa de 34,2 a 42,9, sendo o valor médio (39±3) (média ± desvio padrão da média). Considerando-se agora os adutos de DA, o limite inferior passa a ser 33,3, porém a média não se altera significativamente. Nos adutos de estequiometria 1:1 temos uma faixa de 48,5 a 82,0 e um valor médio de 68±10. No aduto $CdBr_2$.3(DMU) esta relação vale 26,6. Daí pode-se considerar que

nos adutos 1:1 a contribuição das interações específicas na entalpia reticular é de cerca de 70%, nos adutos 1:2 e 1:3 cerca de 80%. Esta mesma relação nos adutos já mencionados de $MCl_2.4TU$ vale 21,1; 21,9 e 19,9, respectivamente para Zn, Cd e Hg; ou seja, a interação específica é cerca de 80% da entalpia reticular.

Em 1962, quando Lindqvist escreveu seu livro[31], os dados termoquímicos referentes a compostos moleculares envolvendo haletos metálicos eram muito poucos, sendo que a maior parte deles era semi-quantitativa, como se pode constatar no próprio texto. Na Introdução do livro encontramos a seguinte frase que transcrevemos:

"The main reason for the selection of molecular adducts is that in such compounds the lattice energies play a minor role, permitting a more straighforward discussion of the donor-acceptor interaction. The results have a bearing on complex formation in general, however, and comparisons have been made whenever they have been found interesting."

O que Lindqvist chama de "lattice energies" é o que estamos chamando de "interações não-específicas". Aqui 20% seria pouco ou seria algo significativo? Independentemente do que se possa achar "muito" ou "pouco" neste caso, cremos entretanto que as idéias básicas de Lindqvist ainda permanecem corretas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Jorge, Renato Atílio. *Termoquímica dos adutos entre trifenilfosfinóxido e cloretos de zinco, cádmio e mercúrio(II).* Tese de Mestrado. Orientador: Aécio Pereira Chagas, IQ-UNICAMP (1976).

[2] Gonçalves, Afonso Sena. *Síntese e caracterização de compostos de adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com N-(2-piridil)acetamida, e estudo termodinâmico dos respectivos haletos.* Tese de Mestrado. Orientador: Claudio Airoldi, IQ-UNICAMP (1976).

[3] Namora Fº, Michel. *Termoquímica da interação dos haletos de zinco, cádmio e mercúrio com diacetamida.* Tese de Mestrado. Orientador: Claudio Airoldi, IQ-UNICAMP (1977).

[4] Simoni, José de Alencar. *Termoquímica dos adutos entre N,N-dimetilacetamida e haletos de zinco, cádmio e mercúrio(II).* Tese de Mestrado. Orientador: Aécio Pereira Chagas, IQ-UNICAMP (1978).

[5] Queiroz, José Claudio de. *Termoquímica de adutos entre tribenzil e trietilfosfinóxidos com cloretos de zinco, cádmio e mercúrio(II).* Tese de Mestrado. Orientador: Aécio Pereira Chagas, IQ- UNICAMP (1979).

[6] Assunção, Francisco Pereira. *Síntese, caracterização e termoquímica de adutos entre metil, N,N-dimetil e tetrametiluréia com haletos de zinco, cádmio e mercúrio(II).* Tese de Doutoramento. Orientador: Claudio Airoldi, IQ-UNICAMP (1980).

[7] Oliveira, Ótom Anselmo de. *Preparação, caracterização e termo-*

química de adutos entre N,N-dimetilformamida com haletos de zinco(II), cádmio(II) e mercúrio(II). Tese de Doutoramento. Orientador: Claudio Airoldi, IQ-UNICAMP (1981).

[8] Queiroz, José Claudio de. *Adutos entre haletos da família do zinco com hexametilfosforamida e trifenilfosfinóxido: um estudo termoquímico*. Tese de Doutoramento. Orientador: Aécio Pereira Chagas, IQ-UNICAMP (1983).

[9] Santos, Maria Rita de Morais Chaves. *Estudo termoquímico de adutos de uréia com haletos de zinco, cádmio e tercúrio. Correlação com derivados da uréia e cálculo da estalpia de ligação cálcio-oxigênio no aduto* $CaBr_2.6U$. Tese de Mestrado. Orientador: Claudio Airoldi, IQ-UNICAMP (1985).

[10] Silva, Maria Lúcia Caetano Pinto da. *Termoquímica de adutos de ligantes heterocíclicos com cloretos de zinco, cádmio e mercúrio*. Tese de Doutoramento. Orientador: Claudio Airoldi, IQ-UNICAMP (1985).

[11] Jorge, R.A.; Airoldi, C.; Chagas, A.P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1978), 1102.

[12] Gonçalves, A.S.; Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979), 159.

[13] Gonçalves, A.S.; Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *Thermochimica Acta* (1979) *33*, 371.

[14] Simoni, J. de A.; Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980), 156.

[15] Airoldi, C.; Chagas, A.P.; Namora Fº, M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1981) *43*, 89.

[16] Queiroz, J.C., Airoldi, C.; Chagas, A.P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1981) *43*, 1207.

[17] Airoldi, C.; Chagas, A.P.; Assunção, F.P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980), 1823.

[18] Assunção, F.P.; Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *J. Chim. Physique* (1982) *79*, 253.

[19] Assunção, F.P.; Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *Can. J. Chem.* (1982) *60*, 2132.

[20] Oliveira, O.A. de; Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *Inorg. Chem.* (1983) *22*, 136.

[21] Simoni, J. de A.; Airoldi, C.; Chagas, A.P.; *An. Acad. Brasil. Ciênc.* (1983) *55*, 254.

[22] Queiroz, J.C.; Airoldi, C.; Chagas, A.P.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985), 1103.

[23] Queiroz, J.C.; Airoldi, C.; Chagas, A.P.; *J. Chem. Thermodyn.* (1986) *18*, 000.

[24] Burkinshaw, P.M.; Mortimer, C.T.; *Coord, Chem. Rev.* (1983) *48*, 101.

[25] Sanderson, R.T.; *Polar covalence*. Academic Press: New York, 1983.

[26] Sanderson, R.T.; *Chemical bonds and bond energy*. 2nd ed.; Academic Press: New York, 1976.

[27] Airoldi, C.; Chagas, A.P.; *Química Nova* (1983) *6*, 13.

[28] Chagas, A.P.; Airoldi, C.; *Química Nova* (1983) *6*, 60.

[29] Jensen, W.B.; *The Lewis acid-base concepts*. Wiley-Interscience Publication: New York, 1980.

[30] Gutmann, V.; *The donor-acceptor approach to molecular interaction*. Plenum Press: New York, 1978.

[31] Lindqvist, I.; *Inorganic adducts molecules of oxo-compounds*. Springer Verlag: Berlin, 1963.

[32] Neubauer, C.; Kerner, G.; *Liebigs Ann. Chem.* (1857) *101*, 340.

[33] Bent, H.A.; *Chem. Rev.* (1968) *68*, 587.

[34] Satchell, D.P.N.; Satchell, R.S.; *Chem. Rev.* (1969) *69*, 251.

[35] Mortimer, C.T.; *Reactions heats and bond strengths*. Pergamon Press: London, 1962.

[36] Simões, J.A.M.; *Rev. Port. Quim.* (1982) *24*, 191.

[37] Simões, J.A.M.; *Comunicação pessoal*.

[38] Ormont, B.F.; *Russian J. Phys. Chem.* (1977) *51*, 1102.

[39] Airoldi, C.; Chagas, A.P.; Oliveira, O.A.; *J. Chem. Termodyn.* (1983) *15*, 153.

[40] Pauling, L.; *The nature of chemical bond*. 3rd ed.; Oxford & IBH Publishing Co.: Calcutta, 1967.

[41] Ablov, A.V.; Konunova-Frid, T.B.; Palkin, V.A.; *Russian J. inorg. Chem.* (1960) *5*, 747.

[42] Ablov, A.V.; Konunova-Frid, T.B.; *Russian J. inorg. Chem.* (1960) *8*, 582.

[43] Ablov, A.V.; Burnasheva, Z.P.; Konunova, T.B.; *Russian J. inorg. Chem.* (1965) *10*, 1243.

[44] Wit, H.G.M. de; Miltenburg, J.C. van; Kruif, C.G. de; *J. Chem. Termodyn.* (1983) *15*, 651.

[45] Herceg, M.; Fischer, J.; *Acta Cryst.* (1974) *B30*, 1289.

[46] Rose, J.P.; Lalancette, R.A.; Potenza, J.A.; Shugar, H.J.; *Acta*

Cryst. (1980) *B36*, 2409.

[47] Kosky, C.A.; Gayda, J.-P.; Gibson, J.F.; Jones, S.F.; Williams, D.J.; *Inorg. Chem.* (1982) *21*, 3173.

[48] Wagman, D.D.; Evans, W.H.; Parker, S.V.B.; Shumm, R.H.; Halow, I.; Churney, K.L.; Nuttal, R.L.; "The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1982) *11*, supplement nº 2.

[49] Wagman, D.D.; Evans, W.H.; Parker, V.B.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Schumm, R.H.; *Selected values of thermodynamic properties- Technical Note 270-3*. National Bureau of Standards: Washington DC, 1968-9.

[50] Hartley, S.B.; Holmes, W.S.; Jacques, J.K.; Mole, M.F.; Mc--Coubrey, J.C.; *Quart. Rev.* (1963) *17*, 204.

[51] Mole, M.F.; Holmes, W.S.; McCoubrey, J.C.; *J. Chem. Soc.* (1964), 5144.

[52] Normant, H.; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* (1967) *6*, 1046.

[53] Vasileva, T.F.; Zhiltsova, E.N.; Vvedenskii, A.A.; *Russian J. Phys. Chem.* (1972) *46*, 315.

[54] Luttringhaus, A.; Dirksen, H.W.; *Angew. Chem. Internat. Ed. Engl.* (1964) *3*, 260.

[55] Cox, J.D.; Pilcher, G.; *Thermochemistry of organic and organometallic compounds*. Academic Press: London, 1970.

[56] Gopal, R.; Rizvi, S.A.; *J. Indian Chem. Soc.* (1968) *45*, 13.

[57] Wadsö, I.; *Acta Chem. Scand.* (1965) *19*, 1079.

[58] Suzuki. K.; Onishi, S.; Koide, T.; Seki, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (1956) *29*, 127.

[59] Hepler, L.G.; Olofsson, G.; *Chem. Rev.* (1975) *75*, 585.

[60] Kubaschewiski, O.; Evans, E.L.; Alcock, C.B.; *Metallurgical Thermochemistry*. 4th ed.; Pergamon Press: London, 1967.

[61] Keneshea, F.J.; Cubicciotti, D.D.; *J. Chem. Phys.* (1964) *40*, 1778.

[62] Graver, C.; Gray, R.V.; Hercules, D.M.; *J. Am. Chem. Soc.* (1974) *96*, 6851.

[63] Sanderson, R.T.; *J. Am. Chem. Soc.* (1983) *105*, 2259.

[64] Sanderson, R.T.; *J. Chem. Educ.* (1968) *45*, 423.

[65] Vilkov, L.V.; Mastryukov, V.S.; Sadova, N.I.; *Determination of the geometrical structure of free molecules*. Transl. by Sipachev, V.A.; Mir Publishers: Moscow, 1983.

[66] Wells, A.F.; *Structural inorganic chemistry*. 4th ed.; Clarendon Press: Oxford, 1975.

[67] Brock, C.P.; Schweizer, W.B.; Dunitz, J.; *J. Am. Chem. Soc.* (1985) *107*, 6964.

[68] Wang, H.K.; *Acta Chem. Scand.* (1965) *19*, 879.

[69] Vilkov, L.; Khaikin, L.S.; *Topics Current Chem.* (1975) *53*, 25.

[70] Emsley, J.; Hall, D.; *The chemistry of phosphorus*. Harper & Row, Publishers: London, 1976.

[71] Pugh, E.M.; Winslow, G.H.; *The analysis of physical measurements*. Addison-Wesley: Reading, Massachusetts, 1966.

[72] Burkinshaw, P.M.; Mortimer, C.T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984), 75.

[73] Ashcroft, S.J.; *J. Chem. Soc.(A)* (1970), 1020.

[74] Gutmann, V.; *Angew, Chem. Internat. Ed. Engl.* (1970) *9*, 843.

[75] Marcus, Y.; *J. Solution Chem.* (1984) *13*, 599.

[76] Lechat, J.R.; Francisco, R.H.P.; Airoldi, C.; *Acta Cryst.* (1980) *B36*, 930.

[77] Mayer, U.; Gutmann, V.; Gerger, W.; *Monatsh. Chem.* (1975)*106*, 1235.

[78] Silva, M.A.V.R.da. *Thermochemistry and its applications to chemical and biochemical systems*. D. Reidel Publishing Co.: Dordrecht, Holland, 1984.

[79] Squires, G.L.; *Practical Physics*; McGraw-Hill Publishing Company Limited: London, 1968.

I Ch
8/7/88

ERRATA

página	linha	onde se lê	leia-se
8	item b	(acrescentar no fim)	(B* e AB* são os fragmentos com distâncias e ângulos de AB_2)
8	12ª(*)	Como a "entalpia....	A "entalpia ...
26	5ª(*)	...20 kcal/mol.Isto...	...20 kcal/mol). Isto...
34	5ª(*)	LPBWE)").C-N' é uma...	LPBWE)")(C-N') e uma...
34	4ª(*)	...efeito $(N")^{25}$.	...efeito $(C-N")^{25}$.
51	6ª	...função de A e B obtidos...	...função de $\Delta_r H$ (grafs. 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4) e a tab. 5.1 mostra os valores de a e b obtidos...
60	3ª	trablhaveis	trabalháveis
61	abscissa do gráfico	Mg	Hg
68	1ª(*)	$CeBr_2.2(DMU)$	$CdBr_2.2(DMU)$

(*) contar de baixo para cima