Margarida da Silva Miranda

# Estudo Termoquímico Experimental e Teórico de Compostos Aromáticos Homocíclicos e Heterocíclicos

Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Dezembro / 2000

**Margarida da Silva Miranda**

# Estudo Termoquímico Experimental e Teórico de Compostos Aromáticos Homocíclicos e Heterocíclicos

*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*
*para obtenção do grau de Doutor em Química*

**Departamento de Química**
**Faculdade de Ciências da Universidade do Porto**
**Dezembro / 2000**

**Aos meus pais**

**Agradecimentos**

O trabalho apresentado nesta dissertação só foi possível mercê da colaboração de algumas pessoas e instituições às quais desejo manifestar o meu apreço:

Aos meus orientadores, Doutora Maria Agostinha Matos e Doutor Victor Morais agradeço todos os ensinamentos transmitidos, a confiança demonstrada e o constante apoio e incentivo, sem os quais não seria possível a concretização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Manuel Ribeiro da Silva agradeço a oportunidade que me concedeu de efectuar este trabalho no Laboratório de Termoquímica da Universidade do Porto.

A todos os elementos do grupo de Química-Física quero expressar a minha gratidão pela amizade e pelo auxílio sempre pronto.

Ao Departamento de Química (e ao Centro de Investigação em Química) da Universidade do Porto, onde se realizou este trabalho, agradeço todas as facilidades concedidas.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (e à extinta Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica) agradeço a concessão de uma bolsa de doutoramento BD/9287/96, bem como o apoio financeiro para a divulgação do trabalho de investigação em reuniões científicas internacionais.

Agradeço ainda a todos aqueles, familiares e amigos, que com a sua ajuda contribuíram para a realização deste trabalho e que não são aqui explicitamente mencionados.

## Resumo

O estudo termoquímico de compostos aromáticos homocíclicos e heterocíclicos, foi realizado segundo duas vertentes, uma experimental e outra teórica.

No âmbito da vertente experimental, determinaram-se:

- os valores das energias molares padrão de combustão, em seio de oxigénio, de alguns benzenos e fenóis substituídos e de alguns compostos aromáticos heterocíclicos azotados, a $T = 298.15$ K, utilizando a calorimetria de combustão em bomba estática ou em bomba rotativa (compostos clorados) — destes valores derivaram-se os valores das respectivas entalpias molares de formação padrão, na fase condensada (valores resumidos nas tabelas 3.45 a 3.54);
- os valores das entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K, dos mesmos compostos, utilizando a microcalorimetria Calvet (valores reunidos nas tabelas 4.2 a 4.40) — o que permitiu o cálculo das respectivas entalpias molares de formação padrão, na fase gasosa, a $T = 298.15$ K, (valores obtidos registados no capítulo 5 deste trabalho) a partir dos valores das entalpias molares de formação padrão, na fase condensada.

Em simultâneo realizaram-se cálculos teóricos *ab initio* e de funcionais de densidade que permitiram:

- obter as geometrias optimizadas de todos os compostos estudados experimentalmente e restantes isómeros;
- proceder à análise vibracional de todos os isómeros com vista, quer à caracterização como verdadeiros mínimos das geometrias obtidas, quer à estimativa da energética dos compostos, a $T = 298.15$ K;
- para as geometrias óptimas obtidas, realizar cálculos pós-Hartree-Fock para a inclusão de efeitos da correlação electrónica nas energias, utilizando técnicas da teoria das perturbações e o cálculo de energias electrónicas através da teoria de funcionais de densidade;
- com base nestes últimos resultados, fazer estimativas de confiança das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para todos os compostos, incluindo os isómeros que não foram estudados experimentalmente, a $T = 298.15$ K;
- com base em cálculos análogos para radicais fenoxilo e aniões fenóxido, fazer estimativas das energias de dissociação homolítica e heterolítica da ligação O–H em compostos fenólicos e estudar o efeito de diferentes substituintes na energética daquela ligação.

## Abstract

The thermochemical study of some aromatic homocyclic and heterocyclic compounds was performed both experimentally and theoretically.

The experimental approach included:

- the determination of the standard molar enthalpies of combustion, in oxygen, at $T = 298.15$ K, of some substituted benzenes and some aromatic heterocyclic compounds, using the static or rotative bomb combustion calorimetry — from these values the standard molar enthalpies of formation of the compounds in the condensed phase, at $T = 298.15$ K, were derived (data in tables 3.45 to 3.54);
- the determination of the standard molar enthalpies of sublimation or vaporization, at $T = 298.15$ K, for the above mentioned compounds, using Calvet microcalorimetry (data in tables 4.2 to 4.40) — these values allowed the derivation of the correspondent standard molar enthalpies of formation in the gaseous phase, at $T = 298.15$ K (data in chapter 5 of this dissertation).

In addition we have performed theoretical calculations based on *ab initio* methods and on density functional theory, thus allowing:

- the obtention of optimized equilibrium geometries for all experimentally studied compounds, as well as for the remaining isomers;
- the characterization of the so obtained equilibrium geometries as true minima, through the construction and diagonalization of the corresponding hessian matrices; this procedure provided the harmonic vibrational frequencies and also allowed to estimate the energetics for all the compounds at any temperature higher than $T = 0$ K;
- the inclusion of electron correlation effects by using *post*-Hartree-Fock perturbational calculations and the calculation of accurate electronic energies using density functional theoretical methods;
- the estimation of reliable standard molar enthalpies of formation for all the compounds which have not been studied experimentally;
- to study the homolytic and heterolytic O–H bond dissociation energies of the phenolic compounds and their behaviour upon the introduction of several substituents on the phenolic rings.

**Résumé**

L'étude thermochimique de composés aromatiques homocycliques et hétérocycliques, a été effectuée suivant deux approches, une expérimentale et l'autre théorique.

Dans le cadre de l'approche expérimentale, nous avons déterminé:

- les valeurs des énergies molaires standard de combustion en milieu oxygéné de quelques benzènes et phénols substitués et de quelques composés aromatiques hétérocycliques azotés, à $T$ = 298.15 K, en utilisant la calorimétrie de combustion en bombe statique ou en bombe rotative (composés chlorés) — d'où nous avons dérivé les valeurs respectives des enthalpies molaires de formation standard, en phase condensée (valeurs résumées dans les tableaux 3.45 à 3.54);
- les valeurs des enthalpies molaires de sublimation ou de vaporisation standard, à $T$ = 298.15 K, des même composés en utilisant la microcalorimétrie Calvet, (valeurs résumées dans les tableaux 4.2 à 4.40) — ce qui nous a permis la détermination des enthalpies molaires de formation standard, en phase gaseuse, à $T$ = 298.15 K (valeurs obtenues données dans le chapitre 5 de ce travail), à partir des valeurs des enthalpies molaires de formation standard, en phase condensée.

Simultanément, nous avons effectué des calculs théoriques *ab initio* et de type fonctionnelle de la densité qui ont permis de:

- obtenir les géométries optimisées de tous les composés étudiés expérimentalement et de leurs possibles isomères;
- procéder à l'analyse vibrationnelle de tous les isomères en vue de la caractérisation des géométries obtenues comme de vrais minima, et à l'estimation de l'énergétique des composés, à $T$ = 298.15 K;
- pour les géométries optimales obtenues, effectuer des calculs post-Hartree-Fock pour l'introduction des effets de corrélation électronique dans les énergies, en utilisant des techniques de la théorie des perturbations et le calcul des énergies électroniques par la théorie de la foncionnelle de la densité;
- à partir de ces résultats, faire des estimations de l'intervalle de confiance des enthalpies molaires de formation standard, en phase gaseuse, pour tous les composés, en incluant les isomères qui n'ont pas été étudiés expérimentalement, à $T$ = 298.15 K;
- à partir de calculs analogues pour des radicaux phénoxile et anions phénoxide, faire des estimations des énergies de dissociation homolytique et hétérolytique de la liaison O–H dans des composés phénoliques et étudier l'effet des différents substituants dans l'énergétique de cette liaison.

# Índice


| | |
|---|---|
| Agradecimentos | V |
| Resumo | VII |
| Abstract | IX |
| Resumé | XI |
| Índice | XIII |
| Índice de Figuras | XIX |
| Índice de Tabelas | XXI |
| **Capítulo 1- Introdução** | **1** |
| 1.1- Âmbito do presente trabalho | 3 |
| 1.2- Compostos estudados | 6 |
| 1.2.1- Compostos fenólicos | 6 |
| 1.2.2- Compostos heterocíclicos aromáticos | 12 |
| 1.3- Unidades | 14 |
| Referências | 15 |
| **Capítulo 2- Purificação e determinação do grau de pureza dos compostos** | **17** |
| Referências | 26 |
| **Capítulo 3- Calorimetria de Combustão** | **27** |
| 3.1- Introdução | 29 |
| 3.2- Parte experimental | 32 |
| 3.2.1- Sistema calorimétrico de bomba estática | 32 |
| 3.2.1.1- Descrição do sistema calorimétrico | 32 |
| 3.2.1.2- Procedimento experimental | 35 |
| 3.2.2- Sistema calorimétrico de bomba rotativa | 37 |
| 3.2.2.1- Descrição do sistema calorimétrico | 37 |
| 3.2.2.2- Procedimento experimental | 41 |

3.2.3- Preparação de soluções 43
3.2.3.1- Soluções de hidróxido de sódio 43
3.2.3.2- Soluções de ácido clorídrico 0.1000 mol·dm$^{-3}$ 43
3.2.3.3- Soluções de óxido de arsénio (III) 43
3.2.3.4- Soluções de triiodeto 44
3.2.3.5- Solução de tiossulfato de sódio 0.1000 mol·dm$^{-3}$ 44
3.3- Fundamentos da técnica 45
3.3.1- Variação de temperatura adiabática 45
3.3.2- Calibração do calorímetro 50
3.3.3- Auxiliares de combustão 56
3.3.4- Energia de combustão padrão 57
3.3.5- Entalpia molar de combustão e de formação padrão 63
3.3.6- Intervalo de incerteza 64
3.4- Resultados experimentais 65
3.4.1- Energias de combustão padrão 65
3.4.2- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada 108
Referências 112

**Capítulo 4- Microcalorimetria Calvet** **115**
4.1- Introdução 117
4.2- Parte experimental 121
4.2.1- Descrição do microcalorímetro Calvet 121
4.2.2- Procedimento experimental 124
4.3- Calibração do calorímetro 124
4.4- Cálculo de entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão 125
4.5- Resultados experimentais 127
Referências 143

**Capítulo 5- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K** **145**
5.1- Introdução 147
5.2- Fenóis substituídos 147
5.3- Metoxibenzenos 153
5.4- Compostos heterocíclicos aromáticos 154
Referências 156

**Capítulo 6- Cálculos teóricos** **157**

6.1- Introdução 159

6.2- Métodos *ab initio* 160

6.2.1- Optimização de geometrias 166

6.2.2- Análise das frequências vibracionais 167

6.3- Energia de correlação 169

6.4- Métodos Pós-Hartree-Fock 170

6.5- Teoria de funcionais de densidade 171

6.6- Cálculos teóricos efectuados 174

6.7- Aplicações dos cálculos teóricos 175

6.7.1- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 175

6.7.2- Estudo da energética da ligação O–H em fenóis substituídos 177

6.8- Considerações gerais 180

Referências 181

**Capítulo 7- Resultados teóricos e comparação com valores experimentais. Conclusões** **183**

7.1- *Terc*-butilfenóis 185

7.1.1- Cálculos teóricos efectuados 185

7.1.2- Geometrias de equilíbrio 189

7.1.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 192

7.1.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 199

7.1.5- Acidez em fase gasosa 203

7.2- Metoxibenzenos 207

7.2.1- Cálculos teóricos efectuados 207

7.2.2- Geometrias de equilíbrio 207

7.2.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 212

7.2.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ 218

7.3- Metoxifenóis 222

7.3.1- Cálculos teóricos efectuados 222

7.3.2- Geometrias de equilíbrio 222

7.3.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 231

7.3.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 237

7.3.5- Acidez em fase gasosa 244

7.4- Cianofenóis 246
7.4.1- Cálculos teóricos efectuados 246
7.4.2- Geometrias de equilíbrio 246
7.4.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 252
7.4.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 257
7.4.5- Acidez em fase gasosa 261
7.5- Clorofenóis 264
7.5.1- Cálculos teóricos efectuados 264
7.5.2- Geometrias de equilíbrio 264
7.5.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 269
7.5.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 273
7.5.5- Acidez em fase gasosa 275
7.6- Nitrofenóis 277
7.6.1- Cálculos teóricos efectuados 277
7.6.2- Geometrias de equilíbrio 280
7.6.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 284
7.6.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 289
7.6.5- Acidez em fase gasosa 293
7.7- Cloronitrofenóis 296
7.7.1- Cálculos teóricos efectuados 296
7.7.2- Geometrias de equilíbrio 296
7.7.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 301
7.7.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 303
7.7.5- Acidez em fase gasosa 306
7.8- Metoxinitrofenóis 309
7.8.1- Cálculos teóricos efectuados 309
7.8.2- Geometrias de equilíbrio 309
7.8.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 315
7.8.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H 316
7.8.5- Acidez em fase gasosa 319
7.9- Etilpiridinas 321
7.9.1- Cálculos teóricos efectuados 321
7.9.2- Geometrias de equilíbrio 321
7.9.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 325

7.10- Mono- e Dihidroxipiridinas 332
7.10.1- Cálculos teóricos efectuados 332
7.10.2- Geometrias de equilíbrio 334
7.10.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 338
7.11- Etilpirazinas 345
7.11.1- Cálculos teóricos efectuados 345
7.11.2- Geometrias de equilíbrio 345
7.11.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 348
7.12- Cloropirazinas e cloroquinoxalinas 354
7.12.1- Cálculos teóricos efectuados 354
7.12.2- Geometrias de equilíbrio 354
7.12.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 359
7.13- Cianopirazinas 366
7.13.1- Cálculos teóricos efectuados 366
7.13.2- Geometrias de equilíbrio 366
7.13.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa 369
7.14- Considerações finais 374
Referências 377

Apêndice- Estimativa de valores de $\Delta_{298.15\,\mathrm{K}}^{T} H_{\mathrm{m}}^{\circ}(\mathrm{g})$ 381

# Índice de Figuras


Figura 3.1- Bomba de combustão estática 33

Figura 3.2- Sistema calorimétrico de bomba estática 34

Figura 3.3- Bomba de combustão rotativa em posição de entrada no vaso calorimétrico 38

Figura 3.4- Vaso calorimétrico com bomba de combustão rotativa 39

Figura 3.5- Sistema calorimétrico de bomba rotativa 40

Figura 3.6- Curva $T = f(t)$ para uma experiência de combustão 46

Figura 3.7- Ciclo termoquímico para o cálculo da variação de energia interna associada ao processo de bomba, a 298.15 K, $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$ 58

Figura 3.8- Esquema para a conversão do valor de $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$ às condições padrão 59

Figura 4.1- Esquema do microcalorímetro Calvet 122

Figura 4.2- Esquema da ligação dos termopares em volta de uma das células 123

Figura 4.3- Termograma típico obtido para um processo endotérmico no microcalorímetro Calvet 125

Figura 4.4- Ciclo termoquímico para o cálculo de entalpias de sublimação ou de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K 126

Figura 7.1- Esquema de numeração dos átomos nos metoxibenzenos 209

Figura 7.2- Esquema de numeração dos átomos nos metoxifenóis e respectivos radicais e aniões 227

Figura 7.3- Esquema de numeração dos átomos nos isómeros cianofenol 250

Figura 7.4- Esquema de numeração dos átomos nos isómeros clorofenol 267

Figura 7.5- Esquema de numeração dos átomos no fenol, nos nitrofenóis e nos radicais nitrofenoxilo 280

Figura 7.6- Esquema de numeração dos átomos nos cloronitrofenóis 299

Figura 7.7- Esquema de numeração dos átomos nos metoxinitrofenóis 309

Figura 7.8- Esquema de numeração dos átomos nas etilpiridinas 323

Figura 7.9- Esquema de numeração dos átomos nas mono- e dihidroxipiridinas 334

Figura 7.10- Esquema de numeração dos átomos nas etilpirazinas 345

Figura 7.11- Esquema de numeração dos átomos nas cloropirazinas e cloroquinoxalinas 357

Figura 7.12- Esquema de numeração dos átomos nas cianopirazinas 366

# Índice de Tabelas


Tabela 1.1- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos homocíclicos estudados 8

Tabela 1.2- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos heterocíclicos estudados 12

Tabela 2.1- Resultados das análises elementares para os cloronitrofenóis 20

Tabela 2.2- Resultados das análises elementares para as cloropirazinas e cloroquinoxalinas 20

Tabela 2.3- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão, dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis 22

Tabela 2.4- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão de alguns metoxifenóis 23

Tabela 2.5- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão dos cianofenóis 23

Tabela 2.6- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão dos metoxinitrofenóis 23

Tabela 2.7- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão dos cloronitrofenóis 24

Tabela 2.8- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão dos metoxibenzenos 24

Tabela 2.9- Temperaturas de fusão e entalpias molares de fusão de algumas quinoxalinas e da 2,3-dicianopirazina 25

Tabela 3.1- Valores usados para o equivalente energético do calorímetro de bomba estática 55

Tabela 3.2- Equivalente energético do calorímetro de bomba rotativa 56

Tabela 3.3- Energias específicas de combustão padrão do *n*-hexadecano 57

Tabela 3.4- Entalpias molares de formação padrão de $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ e HCl em 600 $H_2O(l)$, a $T = 298.15$ K 64

Tabela 3.5- Razão entre os valores de massas de dióxido de carbono obtida e calculada para cada composto estudado 66

Tabela 3.6- Energia de combustão padrão do *n*-hexadecano, a $T = 298.15$ K 68

Tabela 3.7- Energia de combustão padrão do 2-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 69

Tabela 3.8- Energia de combustão padrão do 3-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 70

Tabela 3.9- Energia de combustão padrão do 4-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 71

Tabela 3.10- Energia de combustão padrão do 2,4-di*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 72

Tabela 3.11- Energia de combustão padrão do 2,6-di*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 73

Tabela 3.12- Energia de combustão padrão do 2-metoxifenol, a $T = 298.15$ K 74

Tabela 3.13- Energia de combustão padrão do 3-metoxifenol, a $T = 298.15$ K 75

Tabela 3.14- Energia de combustão padrão do 4-metoxifenol, a $T = 298.15$ K 76

Tabela 3.15- Energia de combustão padrão do 2,3-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 77

Tabela 3.16- Energia de combustão padrão do 2,6-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 78

Tabela 3.17- Energia de combustão padrão do 3,5-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 79

Tabela 3.18- Energia de combustão padrão do 3,4,5-trimetoxifenol, a $T$ = 298.15 K 80
Tabela 3.19- Energia de combustão padrão do 2-cianofenol, a $T$ = 298.15 K 81
Tabela 3.20- Energia de combustão padrão do 3-cianofenol, a $T$ = 298.15 K 82
Tabela 3.21- Energia de combustão padrão do 4-cianofenol, a $T$ = 298.15 K 83
Tabela 3.22- Energia de combustão padrão do 2-metoxi-4-nitrofenol, a $T$ = 298.15 K 84
Tabela 3.23- Energia de combustão padrão do 2-metoxi-5-nitrofenol, a $T$ = 298.15 K 85
Tabela 3.24- Energia de combustão padrão do 4-metoxi-2-nitrofenol, a $T$ = 298.15 K 86
Tabela 3.25- Energia de combustão padrão do 1,2-dimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 87
Tabela 3.26- Energia de combustão padrão do 1,3-dimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 88
Tabela 3.27- Energia de combustão padrão do 1,4-dimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 89
Tabela 3.28- Energia de combustão padrão do 1,2,3-trimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 90
Tabela 3.29- Energia de combustão padrão do 1,3,5-trimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 91
Tabela 3.30- Energia de combustão padrão do 2-etilpiridina, a $T$ = 298.15 K 92
Tabela 3.31- Energia de combustão padrão do 4-etilpiridina, a $T$ = 298.15 K 93
Tabela 3.32- Energia de combustão padrão da etilpirazina, a $T$ = 298.15 K 94
Tabela 3.33- Energia de combustão padrão do 2,3-dietilpirazina, a $T$ = 298.15 K 96
Tabela 3.34- Energia de combustão padrão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T$ = 298.15 K 97
Tabela 3.35- Energia de combustão padrão da 2,3-dihidroxipiridina, a $T$ = 298.15 K 98
Tabela 3.36- Energia de combustão padrão da cianopirazina, a $T$ = 298.15 K 99
Tabela 3.37- Energia de combustão padrão da 2,3-dicianopirazina, a $T$ = 298.15 K 100
Tabela 3.38- Energia de combustão padrão do 2-cloro-4-nitrofenol, a $T$ = 298.15 K 101
Tabela 3.39- Energia de combustão padrão do 4-cloro-2-nitrofenol, a $T$ = 298.15 K 102
Tabela 3.40- Energia de combustão padrão do 4-cloro-3-nitrofenol, a $T$ = 298.15 K 103
Tabela 3.41- Energia de combustão padrão da 2-cloropirazina, a $T$ = 298.15 K 104
Tabela 3.42- Energia de combustão padrão da 2,6-dicloropirazina, a $T$ = 298.15 K 105
Tabela 3.43- Energia de combustão padrão da 2,3-dicloroquinoxalina, a $T$ = 298.15 K 106
Tabela 3.44- Energia de combustão padrão da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina, a $T$ = 298.15 K 107
Tabela 3.45- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, a $T$ = 298.15 K 108
Tabela 3.46- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T$ = 298.15 K 108
Tabela 3.47- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos cianofenóis, a $T$ = 298.15 K 109
Tabela 3.48- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos metoxinitrofenóis, a $T$ = 298.15 K 109

Tabela 3.49- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos cloronitrofenóis, a $T = 298.15$ K 109
Tabela 3.50- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos metoxibenzenos, a $T = 298.15$ K 110
Tabela 3.51- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, das etilpiridinas e das etilpirazinas, a $T = 298.15$ K 110
Tabela 3.52- Entalpia molar de formação padrão, em fase condensada, da 2,3-dihidroxipiridina e da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T = 298.15$ K 110
Tabela 3.53- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, das cloropirazinas e das cloroquinoxalinas, a $T = 298.15$ K 111
Tabela 3.54- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, das cianopirazinas, a $T = 298.15$ K 111
Tabela 4.1- Entalpias molares de sublimação padrão de algumas quinoxalinas substituídas, a $T = 298.15$ K 120
Tabela 4.2- Entalpia molar de vaporização padrão do 2-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 128
Tabela 4.3- Entalpia molar de sublimação padrão do 3-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 128
Tabela 4.4- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 129
Tabela 4.5- Entalpia molar de sublimação padrão do 2,4-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 129
Tabela 4.6- Entalpia molar de sublimação padrão do 2,6-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 130
Tabela 4.7- Entalpia molar de sublimação padrão do 3,5-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 130
Tabela 4.8- Entalpia molar de vaporização padrão do 2-metoxifenol, a $T = 298.15$ K 131
Tabela 4.9- Entalpia molar de vaporização padrão do 3-metoxifenol, a $T = 298.15$ K 131
Tabela 4.10- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-metoxifenol, a $T = 298.15$ K 131
Tabela 4.11- Entalpia molar de vaporização padrão do 2,3-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 132
Tabela 4.12- Entalpia molar de sublimação padrão do 2,6-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 132
Tabela 4.13- Entalpia molar de sublimação padrão do 3,5-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 132
Tabela 4.14- Entalpia molar de sublimação padrão do 3,4,5-trimetoxifenol, a $T = 298.15$ K 133
Tabela 4.15- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-cianofenol, a $T = 298.15$ K 133
Tabela 4.16- Entalpia molar de sublimação padrão do 3-cianofenol, a $T = 298.15$ K 133
Tabela 4.17- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-cianofenol, a $T = 298.15$ K 134
Tabela 4.18- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-metoxi-4-nitrofenol, a $T = 298.15$ K 134
Tabela 4.19- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-metoxi-5-nitrofenol, a $T = 298.15$ K 134
Tabela 4.20- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-metoxi-2-nitrofenol, a $T = 298.15$ K 135
Tabela 4.21- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-cloro-4-nitrofenol, a $T = 298.15$ K 135
Tabela 4.22- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-cloro-2-nitrofenol, a $T = 298.15$ K 135
Tabela 4.23- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-cloro-3-nitrofenol, a $T = 298.15$ K 136
Tabela 4.24- Entalpia molar de vaporização padrão do 1,2-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K 136

Tabela 4.25- Entalpia molar de vaporização padrão do 1,3-dimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 136
Tabela 4.26- Entalpia molar de sublimação padrão do 1,4-dimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 137
Tabela 4.27- Entalpia molar de sublimação padrão do 1,2,3-trimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 137
Tabela 4.28- Entalpia molar de sublimação padrão do 1,3,5-trimetoxibenzeno, a $T$ = 298.15 K 137
Tabela 4.29- Entalpia molar de vaporização padrão da 2-etilpiridina, a $T$ = 298.15 K 138
Tabela 4.30- Entalpia molar de vaporização padrão da 4-etilpiridina, a $T$ = 298.15 K 138
Tabela 4.31- Entalpia molar de vaporização padrão da etilpirazina, a $T$ = 298.15 K 138
Tabela 4.32- Entalpia molar de vaporização padrão da 2,3-dietilpirazina, a $T$ = 298.15 K 139
Tabela 4.33- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3-dihidroxipiridina, a $T$ = 298.15 K 139
Tabela 4.34- Entalpia molar de sublimação padrão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T$ = 298.15 K 140
Tabela 4.35- Entalpia molar de vaporização padrão da 2-cloropirazina, a $T$ = 298.15 K 140
Tabela 4.36- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,6-dicloropirazina, a $T$ = 298.15 K 140
Tabela 4.37- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3-dicloroquinoxalina, a $T$ = 298.15 K 141
Tabela 4.38- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina, a $T$ = 298.15 K 141
Tabela 4.39- Entalpia molar de vaporização padrão da cianopirazina, a $T$ = 298.15 K 141
Tabela 4.40- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3-dicianopirazina, a $T$ = 298.15 K 142
Tabela 5.1- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos *terc*-butilfenóis e de alguns di*terc*-butilfenóis, a $T$ = 298.15 K 148
Tabela 5.2- Valores de entalpias molares de formação padrão e de vaporização ou de sublimação padrão, existentes na literatura, para os *terc*-butilfenóis e alguns di*terc*-butilfenóis, a $T$ = 298.15 K 148
Tabela 5.3- Comparação dos valores das entalpias molares de vaporização ou de sublimação padrão, dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, a $T$ = 298.15 K, deste trabalho com valores existentes na literatura 150
Tabela 5.4- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxifenóis e de alguns dimetoxifenóis e trimetoxifenóis, a $T$ = 298.15 K 151
Tabela 5.5- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos cianofenóis, a $T$ = 298.15 K 151
Tabela 5.6- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxinitrofenóis, a $T$ = 298.15 K 152
Tabela 5.7- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos cloronitrofenóis, a $T$ = 298.15 K 152
Tabela 5.8- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxibenzenos, a $T$ = 298.15 K 153

Tabela 5.9- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpiridinas e das etilpirazinas, a $T = 298.15$ K 154

Tabela 5.10- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, da 2,3-dihidroxipiridina e da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T = 298.15$ K 154

Tabela 5.11- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cloropirazinas e cloroquinoxalinas, a $T = 298.15$ K 155

Tabela 5.12- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cianopirazinas, a $T = 298.15$ K 155

Tabela 7.1- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis 186

Tabela 7.2- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos radicais *terc*-butil- e di*terc*-butilfenoxilo 187

Tabela 7.3- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos aniões *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóxido 188

Tabela 7.4- Energia electrónica total da conformação perpendicular e barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O no fenol e nos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis 191

Tabela 7.5- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero das espécies "auxiliares" 193

Tabela 7.6- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para o fenol e para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol 194

Tabela 7.7- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das espécies "auxiliares", a $T = 298.15$ K 195

Tabela 7.8- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para o fenol e para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K 197

Tabela 7.9- Energias das reacções de separação de ligações para os radicais *terc*-butil- e di*terc*-butilfenoxilo, a $T = 0$ K 198

Tabela 7.10- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–H, para o fenol e para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol 199

Tabela 7.11- Energia electrónica total para o benzeno, *terc*-butilbenzeno e di*terc*-butilbenzenos 201

Tabela 7.12- Energias das reacções de separação de ligações para os aniões *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóxido, a $T = 0$ K 203

Tabela 7.13- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, do fenol e dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, a $T = 298.15$ K 204

Tabela 7.14- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero do benzeno, do metoxibenzeno e dos isómeros dimetoxibenzeno e trimetoxibenzeno 208

Tabela 7.15- Comprimentos de ligação para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos 210

Tabela 7.16- Ângulos de ligação para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos 211

Tabela 7.17- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para o benzeno, metoxibenzeno e para os isómeros dimetoxibenzeno e trimetoxibenzeno 213

Tabela 7.18- Efeito energético do grupo metoxilo no anel benzénico relativamente ao efeito no metano, para o metoxibenzeno, os dimetoxibenzenos e os trimetoxibenzenos 216

Tabela 7.19- Interacções entre os grupos metoxilo no anel benzénico, nos dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos 217

Tabela 7.20- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ nos metoxibenzenos (resultados BP) 219

Tabela 7.21- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ nos metoxibenzenos (resultados B3LYP) 219

Tabela 7.22- Efeito do grupo metoxilo na energia de dissociação O–$CH_3$ dos dimetoxibenzenos relativamente à do metoxibenzeno 220

Tabela 7.23- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 223

Tabela 7.24- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos radicais metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenoxilo 224

Tabela 7.25- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos aniões metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóxido 225

Tabela 7.26- Ângulos diedros que definem a orientação dos grupos hidroxilo e metoxilo nos mono-, di-, trimetoxifenóis e respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido 226

Tabela 7.27- Energia electrónica total das conformações perpendiculares dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 229

Tabela 7.28- Barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O(H) nos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 229

Tabela 7.29- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para os metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 232

Tabela 7.30- Efeito energético do grupo metoxilo no anel fenólico relativamente ao efeito no metano, para os metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 234

Tabela 7.31- Interacção entre substituintes no anel fenólico, para os metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 235

Tabela 7.32- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T = 298.15$ K 236

Tabela 7.33- Energia das reacções de separação de ligações para os radicais metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenoxilo, a $T = 0$ K 238
Tabela 7.34- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–H dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis 239
Tabela 7.35- Entalpias de dissociação O–H relativas de alguns metoxifenóis 241
Tabela 7.36- Efeito do substituinte metoxilo no fenol e no radical fenoxilo 242
Tabela 7.37- Energias das reacções de separação de ligações, a $T = 0$ K, para os aniões metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóxido 243
Tabela 7.38- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T = 298.15$ K 244
Tabela 7.39- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos isómeros cianofenol 247
Tabela 7.40- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos radicais cianofenoxilo 248
Tabela 7.41- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos aniões cianofenóxido 248
Tabela 7.42- Comprimentos e ângulos de ligação nos isómeros cianofenol 249
Tabela 7.43- Energia electrónica total para as conformações perpendiculares dos isómeros cianofenol 251
Tabela 7.44- Barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O(H) nos cianofenóis 251
Tabela 7.45- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação ligações para os isómeros cianofenol 253
Tabela 7.46- Efeito energético do grupo ciano no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no metano 255
Tabela 7.47- Efeito energético do grupo ciano no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no anel benzénico 255
Tabela 7.48- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos isómeros cianofenol, a $T = 298.15$ K 256
Tabela 7.49- Energias das reacções de separação de ligações para os radicais cianofenoxilo, a $T = 0$ K 256
Tabela 7.50- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–H, para os isómeros cianofenol 257
Tabela 7.51- Efeito do substituinte ciano no fenol e no radical fenoxilo 259
Tabela 7.52- Energias das reacções de separação de ligações para os aniões cianofenóxido, a $T = 0$ K 260
Tabela 7.53- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos cianofenóis 261
Tabela 7.54- Efeito do substituinte ciano no fenol e no anião fenóxido 262

Tabela 7.55- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos isómeros clorofenol 265
Tabela 7.56- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos radicais clorofenoxilo 266
Tabela 7.57- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos aniões clorofenóxido 266
Tabela 7.58- Comprimentos e ângulos de ligação nos isómeros clorofenol referentes às conformações mais estáveis 267
Tabela 7.59- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para os isómeros clorofenol 270
Tabela 7.60- Efeito energético do átomo de cloro no anel fenólico relativamente ao efeito no metano 270
Tabela 7.61- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos clorofenóis, a $T = 298.15$ K 271
Tabela 7.62- Energias das reacções de separação de ligações para os radicais clorofenoxilo, a $T = 0$ K 272
Tabela 7.63- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros clorofenol 273
Tabela 7.64- Energias das reacções de separação de ligações para os aniões clorofenóxido, a $T = 0$ K 275
Tabela 7.65- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos isómeros clorofenol 275
Tabela 7.66- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos isómeros nitrofenol 278
Tabela 7.67- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos radicais nitrofenoxilo 278
Tabela 7.68- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto zero dos aniões nitrofenóxido 279
Tabela 7.69- Energia electrónica total (B3LYP/6-31G*) e energia vibracional do ponto zero do fenol, dos isómeros nitrofenol e respectivos radicais fenoxilo 279
Tabela 7.70- Comprimentos ângulos de ligação do fenol e dos isómeros nitrofenol 281
Tabela 7.71- Barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O(H) nos isómeros nitrofenol 283
Tabela 7.72- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações, para os nitrofenóis 285
Tabela 7.73- Efeito energético do grupo nitro no anel fenólico relativamente ao efeito no metano 286
Tabela 7.74- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos nitrofenóis, a $T = 298.15$ K 287

Tabela 7.75- Energias das reacções de separação de ligações, a $T = 0$ K, para os radicais nitrofenoxilo 288
Tabela 7.76- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros nitrofenol 290
Tabela 7.77- Efeito energético do grupo nitro no fenol e no radical fenoxilo 292
Tabela 7.78- Energias das reacções de separação de ligações, a $T = 0$ K, para os aniões nitrofenóxido 293
Tabela 7.79- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos nitrofenóis, a $T = 298.15$ K 293
Tabela 7.80- Efeito do substituinte nitro no fenol e no anião fenóxido 295
Tabela 7.81- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos isómeros cloronitrofenol 297
Tabela 7.82- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos radicais cloronitrofenoxilo 298
Tabela 7.83- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos aniões cloronitrofenóxido 298
Tabela 7.84- Energia electrónica total da conformação perpendicular e barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O(H) nos cloronitrofenóis 300
Tabela 7.85- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos cloronitrofenóis, a $T = 298.15$ K 302
Tabela 7.86- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos cloronitrofenóis 304
Tabela 7.87- Energia electrónica total (B3LYP/6-31G*) e energia vibracional do ponto zero do 2-cloro-4-nitrofenol e respectivo radical fenoxilo 303
Tabela 7.88- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos cloronitrofenóis 307
Tabela 7.89- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos metoxinitrofenóis 310
Tabela 7.90- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos radicais metoxinitrofenoxilo 311
Tabela 7.91- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos aniões metoxinitrofenóxido 312
Tabela 7.92- Energia electrónica total da conformação perpendicular e barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O(H) nos metoxinitrofenóis 314
Tabela 7.93- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxinitrofenóis, a $T = 298.15$ K 316
Tabela 7.94- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos metoxinitrofenóis 317
Tabela 7.95- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos metoxinitrofenóis 320
Tabela 7.96- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero das etilpiridinas 322
Tabela 7.97- Comprimentos e ângulos de ligação da piridina e etilpiridinas 324

Tabela 7.98- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as etilpiridinas 326

Tabela 7.99- Estimativas G2 das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das espécies "auxiliares", a $T = 298.15$ K 328

Tabela 7.100- Efeito energético do grupo etilo no anel piridínico relativamente ao efeito no metano 330

Tabela 7.101- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpiridinas, a $T = 298.15$ K 331

Tabela 7.102- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero das mono- e dihidroxipiridinas 333

Tabela 7.103- Comprimentos e ângulos de ligação nas mono- e dihidroxipiridinas 335

Tabela 7.104- Energias das conformações perpendiculares das mono- e dihidroxipiridinas 337

Tabela 7.105- Barreira energética para rotação da ligação O–H nas mono- e dihidroxipiridinas 337

Tabela 7.106- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as mono- e dihidroxipiridinas 339

Tabela 7.107- Valores das entalpias molares de formação e de sublimação padrão existentes na literatura para as monohidroxipiridinas, a $T = 298.15$ K 340

Tabela 7.108- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, de algumas piridinas monossubstituídas, a $T = 298.15$ K 341

Tabela 7.109- Efeito energético do grupo hidroxilo no anel piridínico relativamente ao efeito no metano para as mono- e dihidroxipiridinas 343

Tabela 7.110- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das hidroxi- e dihidroxipiridinas, a $T = 298.15$ K 344

Tabela 7.111- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero das etilpirazinas 346

Tabela 7.112- Comprimentos e ângulos de ligação na pirazina e nas etilpirazinas 347

Tabela 7.113- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as etilpirazinas 350

Tabela 7.114- Efeito energético do grupo etilo no anel pirazínico relativamente ao efeito no metano para as etilpirazinas 352

Tabela 7.115- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpirazinas, a $T = 298.15$ K 353

Tabela 7.116- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero das cloropirazinas 355

Tabela 7.117- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero das cloroquinoxalinas 355

Tabela 7.118- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero dos clorobenzenos 356

Tabela 7.119- Comprimentos e ângulos de ligação das cloropirazinas 357

Tabela 7.120- Comprimentos e ângulos de ligação das cloroquinoxalinas 358
Tabela 7.121- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as cloropirazinas 361
Tabela 7.122- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as cloroquinoxalinas 361
Tabela 7.123- Efeito energético do átomo de cloro no anel pirazínico e benzénico relativamente ao efeito no metano 363
Tabela 7.124- Efeito energético do átomo de cloro no anel da quinoxalina relativamente ao mesmo efeito no metano 363
Tabela 7.125- Estimativa teórica de entalpias de formação padrão, em fase gasosa, das cloropirazinas, a $T = 298.15$ K 365
Tabela 7.126- Estimativa teórica de entalpias de formação padrão, em fase gasosa, das cloroquinoxalinas, a $T = 298.15$ K 365
Tabela 7.127- Energia electrónica total e energia vibracional do ponto-zero para as cianopirazinas 367
Tabela 7.128- Comprimentos e ângulos de ligação das cianopirazinas 368
Tabela 7.129- Energias, a $T = 0$ K e entalpias, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as cianopirazinas 370
Tabela 7.130- Efeito energético do grupo ciano no anel pirazínico relativamente ao efeito no metano 372
Tabela 7.131- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cianopirazinas, a $T = 298.15$ K 373

# Estudo Termoquímico Experimental e Teórico de Compostos Aromáticos Homocíclicos e Heterocíclicos

# Capítulo 1

# Introdução

# 1- Introdução

## 1.1- Âmbito do presente do trabalho

A determinação de parâmetros termoquímicos, nomeadamente de entalpias de formação de compostos e de entalpias de dissociação de ligações químicas que caracterizam a estabilidade termodinâmica de espécies e ligações químicas, constitui um dos principais objectivos da investigação em Termoquímica. Além da aplicação em diferentes áreas da ciência e consequentemente em campos práticos como a indústria química, bioquímica, ciências da saúde e química ambiental, o conhecimento daqueles parâmetros é de extrema importância para a compreensão de um dos pontos fundamentais em Química: a interdependência entre energética-estrutura-reactividade.[1] Assim, na história da Termoquímica[2] cedo se revelou a necessidade da constituição de uma base de dados termoquímicos, nomeadamente de valores experimentais de entalpias molares de formação padrão, nas fases condensada e gasosa, de elevada qualidade.

Existe, no entanto, uma enorme disparidade entre o tamanho actual da base de dados termoquímicos e o número de compostos conhecidos e esta lacuna aumenta de dia para dia. Presentemente, para algumas classes de compostos como hidrocarbonetos e outros compostos alifáticos a quantidade e qualidade de valores de entalpias de formação são elevadas. Mas para outras classes de compostos, como os compostos aromáticos homocíclicos e heterocícliclos, estes dados são escassos ou mesmo inexistentes. Para contribuir para o melhoramento desta situação, o grupo de Termoquímica da Universidade do Porto tem realizado, nestes últimos anos, um estudo sistemático da energética destes últimos compostos, sendo pois neste contexto que se insere o presente trabalho.

Neste trabalho foram estudados alguns compostos aromáticos homocíclicos, nomeadamente, fenóis (*terc*-butilfenóis, di*terc*-butilfenóis, metoxifenóis, dimetoxifenóis, trimetoxifenóis, cianofenóis, metoxinitrofenóis e cloronitrofenóis) e metoxibenzenos (di- e trimetoxibenzenos). Também, foram estudados alguns compostos aromáticos heterocíclicos azotados, designadamente, etilpiridinas, hidroxi- e dihidroxipiridinas, etilpirazinas, cloropirazinas, cianopirazinas e cloroquinoxalinas.

O estudo termoquímico experimental realizado para estes compostos envolveu a determinação das entalpias de formação padrão em fase condensada e em fase gasosa.

As entalpias molares de formação padrão dos compostos, em fase condensada, foram derivadas das energias de combustão padrão, no seio de oxigénio, a $T$ = 298.15 K, medidas por calorimetria de combustão em bomba estática ou em bomba rotativa (utilizada no caso de compostos clorados). Os resultados experimentais obtidos são apresentados no capítulo 3 deste trabalho.

Os valores das entalpias de formação padrão em fase condensada dependem das interacções intra e intermoleculares no composto. A análise do efeito de substituintes na energética de compostos aromáticos e de ligações químicas é apenas possível se forem removidas as interacções entre as moléculas. Tal pode ser efectuado com base nos valores daqueles parâmetros em fase gasosa o que implica a determinação dos valores da entalpia de sublimação para compostos sólidos ou da entalpia de vaporização padrão para compostos líquidos. Estes parâmetros permitem o cálculo dos valores das entalpias de formação em fase gasosa a partir dos respectivos valores para a fase condensada.

As entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, a $T$ = 298.15 K, foram determinadas por microcalorimetria Calvet, usando a técnica desenvolvida por Skinner *et al.*[3] para compostos sólidos e posteriormente adaptada a líquidos no laboratório de Termoquímica do Porto.[4] Os resultados experimentais obtidos são apresentados no capítulo 4 deste trabalho e permitiram o cálculo dos valores das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, que se encontram reunidos no capítulo 5 deste trabalho.

Apesar dos grandes progressos verificados nos métodos experimentais, a quantidade de resultados experimentais de entalpias de formação padrão está ainda muito longe de ser satisfatória. É impossível obter valores de entalpias de formação para todos os compostos existentes, dado o elevado número de novas sínteses que estão sempre a surgir. Por outro lado, a impossibilidade de obter, para certos compostos, amostras de elevada pureza e numa quantidade suficiente impede o respectivo estudo experimental. Alguns compostos possuem mesmo propriedades que dificultam ou mesmo impossibilitam o seu estudo experimental. Neste contexto, revela-se necessário procurar outros métodos que conduzam a estimativas das suas entalpias de formação padrão.

Em simultâneo com o progresso nos métodos experimentais, verificou-se um desenvolvimento nos métodos de estimativa empíricos, baseados em valores experimentais de elevada qualidade, e nos métodos baseados em cálculos de Mecânica Quântica.

Os métodos empíricos de Benson[2] (para compostos alifáticos) e de Cox[5] (para benzenos) atingiram um grande sucesso, tendo este último sido aplicado, nos últimos anos, a compostos heterociclícos aromáticos, com igual sucesso.[6,7] No entanto, estes métodos apresentam algumas limitações, entre elas a sua total dependência de valores experimentais, nem sempre existentes ou por vezes de qualidade duvidosa, e a sua aplicabilidade apenas a compostos estruturalmente muito semelhantes.

Os recentes desenvolvimentos nos domínios do hardware e do software bem como de métodos de cálculo da estrutura electrónica tornaram a química computacional acessível a muitas aplicações químicas, sendo a Termoquímica em fase gasosa uma das suas muitas aplicações. Os cálculos teóricos *ab initio*[8] e de funcionais de densidade[9] têm sido empregues com sucesso no estudo da energética molecular (determinação de estruturas moleculares, entalpias de reacções, entalpias de formação, energias de ligações químicas).

Tradicionalmente a maioria dos estudos teóricos foram realizados usando métodos *ab initio* de Hartree-Fock, por vezes com correcções denominadas pós-Hartree-Fock. No entanto, nos últimos anos os métodos de funcionais de densidade adquiriram um estatuto preferencial, decorrente principalmente da exactidão obtida na estimativa da energética molecular, associada a uma economia de recursos computacionais que os torna adequados ao estudo de espécies de maior dimensão.

Assim, em paralelo com o estudo termoquímico experimental procedeu-se neste trabalho ao estudo termoquímico teórico dos compostos estudados experimentalmente. No capítulo 6 deste trabalho são abordados os métodos de cálculo *ab initio* e de funcionais de densidade utilizados. No capítulo 7 são apresentados os resultados da aplicação destes métodos aos grupos de compostos estudados experimentalmente e restantes isómeros: previsão de geometrias; estimativa de entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, e cálculo da energia de dissociação homolítica e heterolítica da ligação O–H nos compostos fenólicos.

## 1.2- Compostos estudados

### 1.2.1- Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos têm um considerável interesse prático, dado que esta família de compostos químicos inclui substâncias naturais e sintéticas com propriedades antioxidantes, sendo consequentemente imensos os exemplos de intervenção destas substâncias em processos biológicos e tecnológicos. Desempenham um papel fundamental na química dos organismos vivos evitando, por exemplo, a designada peroxidação lipídica das membranas celulares.[10-12] Na indústria encontram um vasto campo de aplicações, pois são utilizados para evitar a autoxidação de materiais orgânicos sintéticos e a consequente perda das propriedades desejáveis dos mesmos.[10] É de referir ainda que se existem compostos fenólicos com propriedades benéficas, outros há, no entanto, cujas características podem ser prejudiciais, nomeadamente, em termos ambientais. Vários fenóis clorados são utilizados como componentes de pesticidas, insecticidas, sabendo-se serem percursores da formação de dioxinas cloradas.[13] Os compostos fenólicos nitrados são conhecidos como materiais energéticos e são usados para fins militares.[14]

Um dos antioxidantes naturais mais conhecidos é o α-tocoferol (principal constituinte da vitamina E) e, entre os antioxidantes sintéticos, encontram-se, por exemplo, o 2-*terc*-butil-4-metoxifenol e o 2,6-di*terc*-butil-4-metilfenol.[10]

A autoxidação de compostos orgânicos é um complexo processo homolítico em cadeia, que pode ser representado sucintamente pelo seguinte conjunto de equações químicas:

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot} \qquad (1.1)$$

$$ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot} \qquad (1.2)$$

em que RH representa a molécula de um lípido (que contém como componentes estruturais resíduos de ácidos gordos insaturados, iniciando-se aí a sua autoxidação). O radical $R^{\cdot}$ formado na iniciação (pela acção da luz, do calor ou pela presença de resíduos de iões metálicos) adiciona muito rapidamente ao oxigénio, originando o radical peroxilo, $ROO^{\cdot}$, que num passo subsequente, mais lento, ataca uma molécula lipídica RH formando um novo

radical R$^{\cdot}$. Deste modo, por cada radical R$^{\cdot}$ formado no passo (1.1) milhares de moléculas RH serão oxidadas a ROOH. Este processo é autocatalisado e por isso se designa de autoxidação.

Na presença de compostos fenólicos, ArOH, com propriedades antioxidantes, a reacção traduzida pela equação (1.2) é inibida ou pelo menos retardada, pois o radical peroxilo remove o átomo de hidrogénio fenólico segundo a equação química:

$$ROO^{\cdot} + ArO{-}H \rightarrow ROO{-}H + Ar{-}O^{\cdot} \qquad (1.3)$$

O mecanismo é deste modo interrompido, pois os radicais fenoxilo resultantes, sendo estabilizados por deslocalização electrónica do electrão não emparelhado do átomo de oxigénio, são pouco reactivos. A reacção (1.3) só é favorável, isto é, ocorre no sentido dos produtos se a respectiva variação entálpica, $\Delta_r H$, que pode ser dada pela diferença dos valores das energias de dissociação da ligação O–H no fenol e na espécie ROO–H,

$$\Delta_r H = D_h(ArO{-}H) - D_h(ROO{-}H) \qquad (1.4)$$

for inferior a zero (considerando desprezável o termo entrópico $T\Delta_r S$).[15] E será tanto mais favorável, quanto menor for a entalpia de dissociação homolítica da ligação O–H no composto fenólico. Assim, pode concluir-se que a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos está directamente relacionada com a energética da ligação O–H, sendo de todo o interesse estudar os factores que favorecem a sua "debilidade".

Vários grupos de investigação têm-se dedicado ao estudo da energética da ligação O–H e de como esta é afectada pelo número, natureza e posição de substituintes no anel fenólico, utilizando diversas técnicas experimentais (calorimetria fotoacústica, espectroscopia, electroquímica) e métodos computacionais modernos (métodos *ab initio* e métodos de funcionais de densidade). Num artigo de revisão recente de Santos e Simões[16] encontram-se reunidos todos os valores de entalpias de dissociação da ligação O–H de fenóis substituídos existentes na literatura.

Apesar de todos os esforços, o conhecimento presente da energética da ligação fenólica é ainda insatisfatório.[16] Pretendeu-se, assim, contribuir para o avanço desta situação pela determinação experimental das entalpias molares de formação padrão, nas fases condensada e gasosa, de alguns fenóis substituídos e pelo estudo teórico da energética da ligação O–H.

Por uma questão de simplicidade de escrita utilizaram-se, na presente dissertação, abreviaturas para designar os compostos estudados, em vez dos nomes recomendados pelas Regras de Nomenclatura da IUPAC. Na tabela 1.1 apresentam-se as fórmulas de estrutura dos compostos estudados experimentalmente, assim como os respectivos nomes sistemáticos e as abreviaturas usadas.

Tabela 1.1- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos homocíclicos estudados.

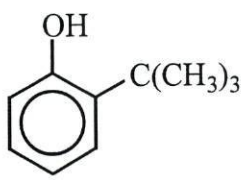
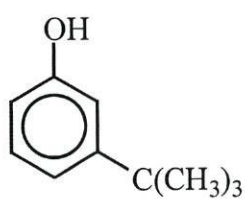
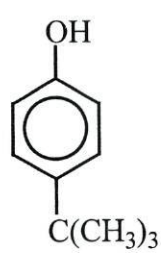
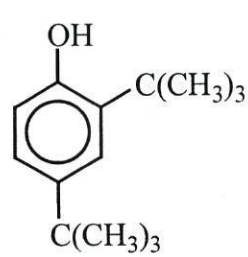
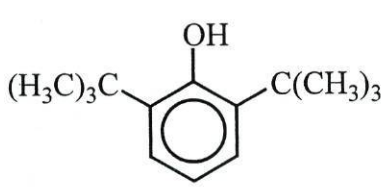
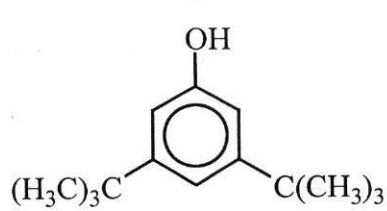
| Fórmula de estrutura | Nome sistemático | Abreviatura |
|---|---|---|
|  | 2-*terc*-butilfenol | 2-*t*-BuPhOH |
|  | 3-*terc*-butilfenol | 3-*t*-BuPhOH |
|  | 4-*terc*-butilfenol | 4-*t*-BuPhOH |
|  | 2,4-di*terc*-butilfenol | 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH |
|  | 2,6-di*terc*-butilfenol | 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH |
|  | 3,5-di*terc*-butilfenol | 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH |

Tabela 1.1- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos homocíclicos estudados (continuação).

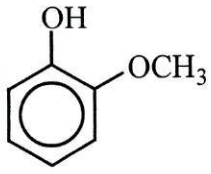
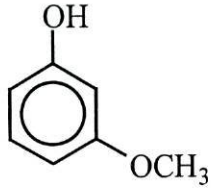
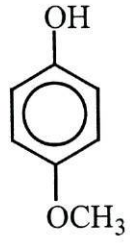
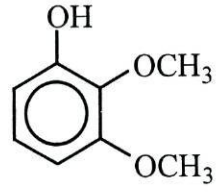
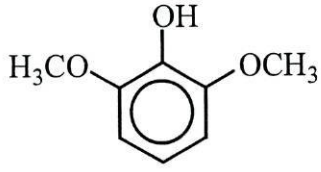
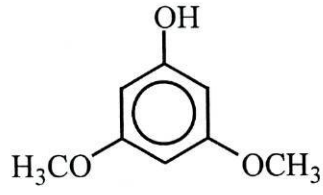
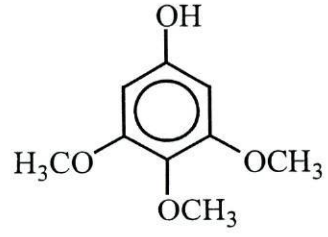
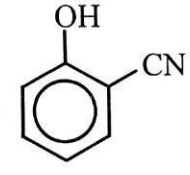
| Fórmula de estrutura | Nome sistemático | Abreviatura |
|---|---|---|
|  | 2-metoxifenol | 2-MeOPhOH |
|  | 3-metoxifenol | 3-MeOPhOH |
|  | 4-metoxifenol | 4-MeOPhOH |
|  | 2,3-dimetoxifenol | 2,3-$(MeO)_2$PhOH |
|  | 2,6-dimetoxifenol | 2,6-$(MeO)_2$PhOH |
|  | 3,5-dimetoxifenol | 3,5-$(MeO)_2$PhOH |
|  | 3,4,5-trimetoxifenol | 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH |
|  | 2-cianofenol | 2-CNPhOH |

Tabela 1.1- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos homocíclicos estudados (continuação).

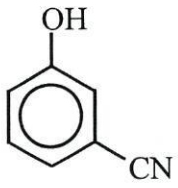
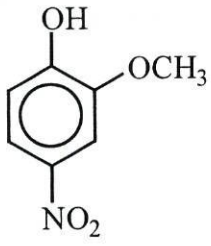
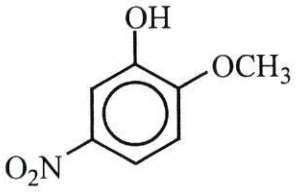
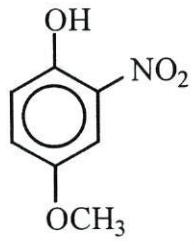
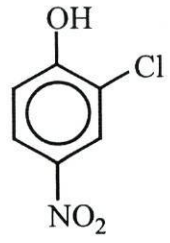
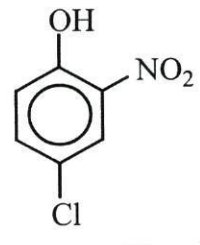
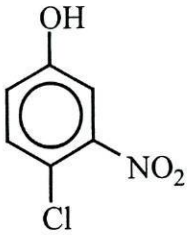
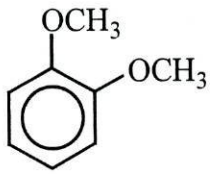
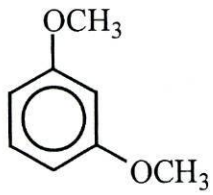
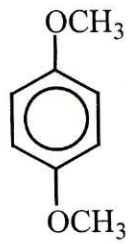
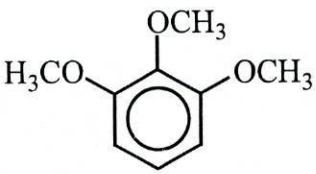
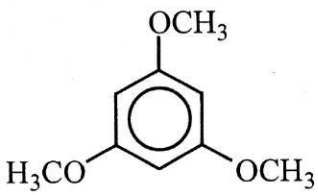
| Fórmula de estrutura | Nome sistemático | Abreviatura |
|---|---|---|
|  | 3-cianofenol | 3-CNPhOH |
| | 4-cianofenol | 4-CNPhOH |
|  | 2-metoxi-4-nitrofenol | 2-MeO-4-$NO_2$PhOH |
|  | 2-metoxi-5-nitrofenol | 2-MeO-5-$NO_2$PhOH |
|  | 4-metoxi-2-nitrofenol | 4-MeO-2-$NO_2$PhOH |
|  | 2-cloro-4-nitrofenol | 2-Cl-4-$NO_2$PhOH |
|  | 4-cloro-2-nitrofenol | 4-Cl-2-$NO_2$PhOH |

Tabela 1.1- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos homocíclicos estudados (continuação).

| Fórmula de estrutura | Nome sistemático | Abreviatura |
|---|---|---|
|  | 4-cloro-3-nitrofenol | 4-Cl-3-$NO_2$PhOH |
|  | 1,2-dimetoxibenzeno | 1,2-Ph(OMe)$_2$ |
|  | 1,3-dimetoxibenzeno | 1,3-Ph(OMe)$_2$ |
|  | 1,4-dimetoxibenzeno | 1,4-Ph(OMe)$_2$ |
|  | 1,2,3-trimetoxibenzeno | 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ |
|  | 1,3,5-trimetoxibenzeno | 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ |

### 1.2.2- Compostos heterocíclicos aromáticos

São vários os exemplos de intervenção de compostos heterocíclicos aromáticos em processos biológicos e tecnológicos. Muitos destes compostos estão presentes em produtos fósseis naturais que, por processos industriais, podem ser transformados em produtos economicamente viáveis. São utilizados como herbicidas, fungicidas, insecticidas, em tintas e ainda, em produtos farmacêuticos, como agentes anticancerígenos, analgésicos, hipnóticos.[17] A análise termodinâmica daqueles processos requer o conhecimento de parâmetros temoquímicos exactos dos compostos envolvidos, que para este tipo de compostos são escassos.

O estudo de compostos heterocíclicos aromáticos azotados, nomeadamente derivados da piridina, da pirazina, e da quinoxalina insere-se num vasto trabalho que tem vindo a ser desenvolvido pelo grupo de Termoquímica da Universidade do Porto. Pretende-se, não apenas alargar a base de dados termoquímicos para este tipo de compostos, mas também o estabelecimento de correlações entre as estruturas destes compostos e a respectiva energética e, em particular, uma melhor compreensão do efeito energético de introdução de grupos substituintes no anel aromático heterocíclico. Na tabela 1.2 apresentam-se as fórmulas estruturais, os nomes sistemáticos e as abreviaturas que foram utilizadas para referenciar os compostos heterocíclicos aromáticos azotados estudados experimentalmente neste trabalho.

Tabela 1.2- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos heterocíclicos estudados.

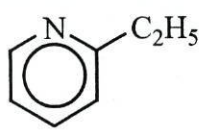
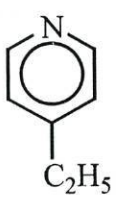
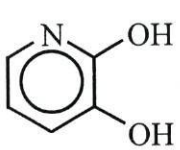
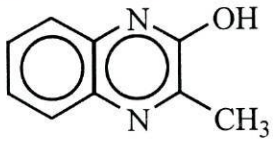
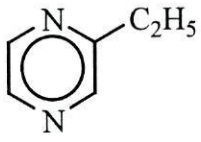
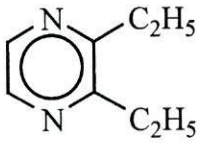
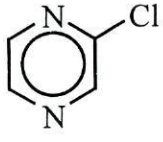
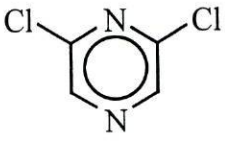
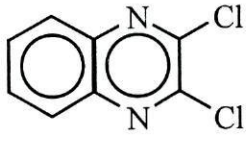
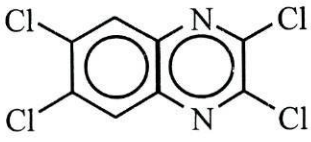
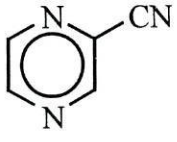
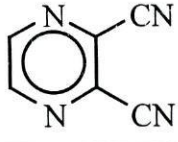
| Fórmula de estrutura | Nome sistemático | Abreviatura |
|---|---|---|
|  | 2-etilpiridina | 2-EtPy |
|  | 4-etilpiridina | 4-EtPy |
|  | 2,3-dihidroxipiridina | 2,3-DOHPy |

Tabela 1.2- Fórmulas de estrutura, nomenclatura e abreviaturas dos compostos aromáticos heterocíclicos estudados (continuação).

| Fórmula de estrutura | Nome sistemático | Abreviatura |
|---|---|---|
|  | 2-hidroxi-3-metilquinoxalina | 2-OH-3-MeQ |
|  | etilpirazina | EtPyz |
|  | 2,3-dietilpirazina | 2,3-DEtPyz |
|  | cloropirazina | ClPyz |
|  | 2,6-dicloropirazina | 2,6-DClPyz |
|  | 2,3-dicloroquinoxalina | 2,3-DClQ |
|  | 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina | 2,3,6,7-TetraClQ |
|  | cianopirazina | CNPyz |
|  | 2,3-dicianopirazina | 2,3-DCNPyz |

## 1.3- Unidades

Neste trabalho, adoptou-se o Sistema Internacional de Unidades (unidades SI) com as seguintes excepções:

– As energias obtidas a partir de cálculos teóricos referem-se à unidade atómica de energia, hartree, que pode ser convertida em unidades SI pela seguinte relação:

$$E_h = 2625501.84 \text{ J·mol}^{-1}$$

– Nos parâmetros geométricos referentes a comprimentos de ligações utilizou-se o angstrom que não pertence ao Sistema Internacional de Unidades. A relação seguinte pode ser usada para a sua conversão na unidade SI, metro:

$$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

Os valores de energia expressos na literatura em calorias e apresentados neste trabalho foram convertidos na unidade SI através da relação

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

Os valores de temperatura, registados nos termómetros em graus celsius, foram convertidos em kelvin de acordo com a seguinte relação:

$$T/\text{ K} = \theta/\text{ °C} + 273.15$$

Os valores das massas atómicas utilizados, neste trabalho no cálculo de massas molares, foram retirados da "Tabela de Massas Atómicas de 1995".[18]

**Referências**


(1) *Energetics of Stable Molecules and Reactive Intermediates*, editado por M. E. Minas da Piedade, Nato Science Series, C535, Kluwer Academic Publishers (1999).

(2) J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970).

(3) F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, W. L. Leung, I. M. Paz-Andrade, H. A. Skinner, *J. Organometal. Chem.*, **97**, 221 (1975).

(4) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 565 (1995).

(5) J. D. Cox, *A Method for Estimating the Enthalpies of Formation of Benzene Derivatives, in the Gas State*, NPL Repport CHEM 83, Teddington, U. K. (1978).

(6) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, *Pure & Appl. Chem.*, **69**, 2295 (1997).

(7) M. A. V. Ribeiro da Silva, *Pure & Appl. Chem.*, **71**, 1257 (1999).

(8) W. J. Hehre, L. Radom, P. v.R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York (1985).

(9) Ver por exemplo: M. A. V. Ribeiro da Silva, V. M. F. Morais, M. A. R. Matos, C. M. A. Rio, C. M. G. S. Piedade, *Structural Chemistry*, **7**, 329 (1996).

(10) B. Halliwell, J. M. C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*, 2ª edição, Clarendon Press, Oxford (1985).

(11) G. W. Burton, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 194 (1986).

(12) G. Scott, *Chem. Britain*, 648 (1985).

(13) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, F. Jiye, *J. Chem. Thermodynamics*, **26**, 839 (1994) e referências citadas.

(14) P. C. Chen, W. Lo, S. C. Tzeng, *J. Mol. Struct.* (*Theochem*), **428**, 257 (1998) e referências citadas.

(15) J. A. M. Simões, *Colóquio/Ciências*, **13**, 23, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1993).

(16) R. M. Borges dos Santos, J. A. Martinho Simões, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 707 (1998).

(17) A. R. Katritzky, *Handbook of Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press (1985).

(18) I. U. P. A. C., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 1239 (1997).

# Capítulo 2

# Purificação e determinação do grau de pureza dos compostos

## 2- Purificação e determinação do grau de pureza dos compostos

Todos os compostos estudados neste trabalho, com excepção da cianopirazina, foram obtidos comercialmente da Aldrich Chemical Co., com um grau de pureza entre 97 e 99% (percentagem em massa) e foram purificados antes de se proceder às medições calorimétricas. O composto cianopirazina foi sintetizado pelo grupo do Prof. W. E. Acree (University of North Texas, U. S. A.) e foi, no âmbito deste trabalho, purificado antes de ser utilizado.

Os métodos de purificação utilizados foram a destilação fraccionada a pressão reduzida, para as amostras líquidas, e a sublimação a pressão reduzida, para as amostras sólidas. Assim, as amostras de compostos líquidos foram purificadas por sucessivas destilações (pelo menos duas vezes) e as amostras de compostos sólidos foram purificadas por sucessivas sublimações (pelo menos duas vezes), a pressão reduzida.

Os compostos contendo os elementos carbono, hidrogénio oxigénio e/ou azoto foram estudados por calorimetria de combustão em bomba estática. No final de cada experiência de combustão procedeu-se à análise quantitativa de dióxido de carbono formado, que para as reacções completas permitiu determinar o grau de pureza do composto (ver capítulo 3- secção 3.2.1.2). O critério de pureza utilizado, para estes compostos, foi o da obtenção de valores para a razão entre as massas de dióxido de carbono obtida e calculada (com base na estequiometria da reacção) entre 99.90 e 100.10% (ver capítulo 3- tabela 3.5).

A pureza do composto líquido 1,2-dimetoxibenzeno também foi confirmada por cromatografia gás-líquido não tendo sido detectadas impurezas em quantidade superior a 0.04% com base na área do cromatograma.[a)]

Para os compostos 2-etilpiridina, 4-etilpiridina, etilpirazina e 2,3-dietilpirazina traçaram-se ainda os espectros de infra-vermelho[b)] como critério adicional de pureza. Os espectros obtidos para os diferentes compostos estão de acordo com os espectros existentes na literatura.[(1)]

---

[a)] Utilizou-se um cromatografo gás-líquido HP4890A; programa de temperatura: temperatura do injector 423 K, temperatura do forno 448 K, temperatura do detector 523 K; fluxo de azoto 0.2 $ml \cdot s^{-1}$.

[b)] Todos os espectros de infra-vermelho foram traçados, em suspensão de nujol, num espectrofotómetro FTIR UNICAM Mattson 5000.

Para todos os compostos com cloro (cloronitrofenóis, cloropirazinas e cloroquinoxalinas), estudados por calorimetria de combustão em bomba rotativa, realizaram-se análises elementares de carbono, hidrogénio, azoto e de cloro (a análise de cloro foi realizada apenas para alguns compostos), cujos resultados foram utilizados como critério de pureza. Os resultados das análises elementares efectuadas são apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2.

Tabela 2.1- Resultados das análises elementares para os cloronitrofenóis.[a)]

| | Valores calculados (%) | | | | Valores experimentais (%) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | C | H | N | Cl | C | H | N | Cl |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH | 41.52 | 2.32 | 8.07 | 20.43 | 41.72 | 2.48 | 7.99 | 20.13 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | 41.52 | 2.32 | 8.07 | 20.43 | 41.51 | 2.39 | 8.02 | 20.12 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | 41.52 | 2.32 | 8.07 | 20.43 | 41.65 | 2.54 | 7.86 | 20.62 |

[a)] As análises elementares foram efectuadas no Departamento de Química da Universidade de Manchester.

Tabela 2.2- Resultados das análises elementares para as cloropirazinas e cloroquinoxalinas.

| | Valores calculados (%) | | | | Valores experimentais (%) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | H | Cl | C | N | H | Cl |
| 2-ClPyz [a)] | 41.95 | 24.46 | 2.64 | 30.95 | 42.28 | 23.43 | 3.38 | 29.48 |
| 2,6-DClPyz [b)] | 32.25 | 18.80 | 1.35 | – | 31.96 | 18.98 | 1.46 | – |
| 2,3-DClQ [b)] | 48.28 | 14.07 | 2.03 | – | 47.96 | 14.15 | 2.21 | – |
| 2,3,6,7-TetraClQ [b)] | 35.90 | 10.50 | 0.75 | – | 35.82 | 10.37 | 0.72 | – |

[a)] As análises elementares foram efectuadas no Departamento de Química da Universidade de Manchester; [b)] As análises elementares foram efectuadas no Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

A pureza dos compostos sólidos foi confirmada pelo estudo da transição de fase sólido-líquido num calorímetro de células gémeas de fluxo diferencial de varrimento (d.s.c., *diferential scanning calorimeter*), Setaram DCS 141. A partir deste estudo foi possível a determinação das temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e das entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, dos compostos.

Devido à elevada pressão de vapor dos compostos estudados, as amostras foram hermeticamente fechadas em cadinhos de inox. Foi utilizada uma velocidade de aquecimento da amostra de composto de $3.3 \times 10^{-2}$ K·s$^{-1}$ em todas as experiências efectuadas.

A calibração das escalas de temperatura e de energia foi necessária para a determinação das temperaturas de fusão e das entalpias molares de fusão dos compostos.

A escala de temperatura do calorímetro foi calibrada por medição das temperaturas de fusão de três substâncias padrão recomendadas,[2] de elevada pureza: índio, $T_{fus}$ = 429.75 K, ácido benzóico, $T_{fus}$ = 395.50 K, e naftaleno, $T_{fus}$ = 353.35 K.

A escala de energia do calorímetro foi calibrada usando índio de elevada pureza (percentagem em massa > 99.999%), cuja entalpia molar de fusão é de $\Delta^{l}_{cr}H_m = (3286 \pm 13)$ J·mol$^{-1}$.[2]

Os resultados obtidos (média de pelo menos três determinações independentes) para as temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, (valores referentes à temperatura de fusão) dos compostos sólidos estudados são apresentados nas tabelas 2.3 a 2.9.

Os termogramas obtidos para os compostos estudados não apresentaram qualquer transição de fase entre $T$ = 298 K e a temperatura de fusão dos compostos.

Existe na literatura um estudo análogo, realizado por Verevkin,[3,4] para os *terc*-butilfenóis e alguns di*terc*-butilfenóis. Na tabela 2.3 podem comparar-se os valores obtidos neste trabalho com os publicados na literatura por Verevkin.

Para os compostos 3,5-dimetoxifenol, 3,4,5-trimetoxifenol, 2,3-dihidroxipiridina e 2,6-dicloropirazina não foi possível estudar o processo de fusão por d. s. c., pois não se dispunha de uma quantidade de composto suficiente. As respectivas temperaturas de fusão foram determinadas num aparelho de ponto de fusão (modelo IA 9100 da Electrothermal). Os resultados obtidos são os seguintes: 3,5-dimetoxifenol $T_{fus}$ = 319.6-320.6 K ($T_{fus}$(lit.) = 318-320 K)[5]; 3,4,5-trimetoxifenol $T_{fus}$ = 419.4-421.5 K ($T_{fus}$(lit.) = 419-421 K)[5];

2,6-dicloropirazina $T_{fus}$ = 327.8-329.4 K ($T_{fus}$(lit.) = 328-330 K);[5] 2,3-dihidroxipiridina $T_{fus}$ = 517.5 K (dec.) ($T_{fus}$(lit.) = 518 K (dec.)).[5]

O estudo do processo de fusão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, da 2,3-dicloroquinoxalina e da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina foi realizado por outro investigador do laboratório.[6] Os resultados obtidos são apresentados na tabela 2.9.

Tabela 2.3- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_m$ ($T_{fus}$)/ kJ·mol$^{-1}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[Ref.] | Este trabalho | Literatura [a)] |
| 3-*t*-BuPhOH | 317.4 | 319.9 [3] | 14.96 | 14.52 [3] |
| | | 316.1 [7] | | |
| | | 314-315 [8] | | |
| 4-*t*-BuPhOH | 372.4 | 372.7 [3] | 18.32 | 19.12 [3] |
| | | 374 [8] | | |
| | | 372.7 [9] | | |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 329.9 | 331.6 [3] | 13.43 | 14.39 [3] |
| | | 329.6 [7] | | |
| | | 329.6 [8] | | |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 310.8 | 311.4 [4] | 16.36 | 17.51 [4] |
| | | 309.65 [7] | | |
| | | 312 [8] | | |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 364.7 | 360-362 [5] | 16.07 | – |

[a)] O autor do artigo refere que o erro associado ao valor da $\Delta^{l}_{cr}H_m$ é em todos os casos de ± 0.21 kJ·mol$^{-1}$.

Tabela 2.4- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, de alguns metoxifenóis.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_m(T_{fus})$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[Ref.] | |
| 4-(MeO)PhOH | 328.8 | 326 [8] | 17.58 |
| | | 328-330 [5] | |
| 2,6-(MeO)$_2$PhOH | 328.5 | 329-330 [8] | 17.89 |
| | | 326-329 [5] | |

Tabela 2.5- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, dos cianofenóis.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_m(T_{fus})$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[5] | |
| 2-CNPhOH | 370.2 | 365-368 | 17.88 |
| 3-CNPhOH | 353.9 | 352-354 | 17.70 |
| 4-CNPhOH | 385.3 | 383-386 | 18.67 |

Tabela 2.6- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, dos metoxinitrofenóis.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_m(T_{fus})$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[Ref.] | |
| 2-MeO-4-NO$_2$PhOH | 374.4 | 376-377 [8] | 21.69 |
| | | 375-377 [5] | |
| 2-MeO-5-NO$_2$PhOH | 377.6 | 378 [8] | 21.42 |
| | | 377-379 [5] | |
| 4-MeO-2-NO$_2$PhOH | 352.2 | 351-353 [5] | 22.42 |

Tabela 2.7- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_{m}$, dos cloronitrofenóis.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_{m}(T_{fus})$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[5] | |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH | 380.7 | 378-379 | 20.88 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | 360.3 | 358-360 | 22.73 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | 399.4 | 399-400 | 25.97 |

Tabela 2.8- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_{m}$, dos metoxibenzenos.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_{m}(T_{fus})$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[Ref.] | |
| 1,4-Ph$(MeO)_2$ | 328.4 | 329-333 [5] | 20.99 |
| 1,2,3-Ph$(MeO)_3$ | 317.6 | 321-322 [8] | 21.14 |
| | | 316-318 [5] | |
| 1,3,5-Ph$(MeO)_3$ | 324.6 | 327-328 [8] | 22.08 |
| | | 324-326 [5] | |

Tabela 2.9- Temperaturas de fusão, $T_{fus}$, e entalpias molares de fusão, $\Delta^{l}_{cr}H_m$, de algumas quinoxalinas e da 2,3-dicianopirazina.

| Composto | $T_{fus}$/ K | | $\Delta^{l}_{cr}H_m(T_{fus})$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| | Este trabalho | Literatura[Ref.] | |
| 2-OH-3-MeQ | – | 522.91 ± 0.09 [6] | 33.43 ± 0.36 [6] |
| 2,3-DClQ | – | 424.37 ± 0.16 [6] | 24.36 ± 0.12 [6] |
| 2,3,6,7-TetraClQ | – | 446.04 ± 0.07 [6] | 29.63 ± 0.18 [6] |
| 2,3-DCNPyz | 405.1 | 404-405 [5] | 19.80 |

**Referências**


(1) NIST Mass Spec Data Center, S. E. Steiner, director, *IR and Mass Spectra* em NIST Chemistry WebBook, **NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. W. G. Mallard, P J. Linstrom, Março 1998, National Institute of Standards and Tecnology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov).

(2) R. Sabbah, A. Xu-wu, J. S. Chickos, M. L. P. Leitão, M. V. Roux, L. A. Torres, *Thermochim. Acta*, **331**, 93 (1999).

(3) S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics*, **31**, 559 (1999).

(4) S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics*, **31**, 1397 (1999).

(5) *Catálogo de Química Fina*, Aldrich Química, Espanha, 1996-1997.

(6) M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. & Eng. Data*, **45**, 1088 (2000).

(7) R. M. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York (1987).

(8) R. C. Weast, editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70ª edição, CRC Press Inc. USA (1989).

(9) R. Handley, D. Harrop, J. F. Martin, C. H. S. Sprake, *J. Chem. Soc.*, 4404 (1964).

# Capítulo 3

# Calorimetria de combustão

## 3- Calorimetria de combustão

### 3.1- Introdução

A calorimetria de combustão em seio de oxigénio é o método experimental considerado mais indicado para a obtenção de entalpias de formação de compostos orgânicos de baixa reactividade, sólidos ou líquidos, consistindo na determinação das energias envolvidas nas respectivas reacções de combustão.[1-6] Normalmente, utilizam-se sistemas calorimétricos que apresentam um funcionamento do tipo isoperibol. São essencialmente constituídos pelo calorímetro propriamente dito e pelas "vizinhanças" que, possuindo uma elevada capacidade calorífica, se encontram a uma temperatura constante e independente do decorrer do processo em estudo. A reacção de combustão ocorre num recipiente hermeticamente fechado, designado por bomba de combustão, a elevada pressão de oxigénio, de forma a obter uma reacção completa e com produtos bem definidos.

A determinação experimental da energia da reacção de combustão de um composto envolve, além da medição calorimétrica da quantidade de energia, uma caracterização rigorosa, qualitativa e quantitativa, do sistema químico antes e após reacção, pelo que, a natureza e extensão das reacções envolvidas no processo de combustão devem ser bem conhecidas.

A calorimetria de combustão em bomba estática é usada na determinação da energia de combustão de compostos que contêm os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e/ou azoto. Para estes compostos, a reacção principal que ocorre no calorímetro é traduzida pela equação química[7]

$$C_aH_bO_cN_d(cr, l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(g) \longrightarrow a\, CO_2(g) + \frac{b}{2} H_2O(l) + \frac{d}{2} N_2(g) \qquad (3.1)$$

No entanto, da reacção de combustão de compostos com azoto (assim como da pequena percentagem de azoto que contamina o oxigénio), na presença de água, resulta ácido nítrico aquoso (correspondente a cerca de 10%[7] do azoto total), segundo a reacção traduzida pela equação química[8]

$$\frac{1}{2}\ N_2(g) + \frac{5}{4}\ O_2(g) + \frac{1}{2}\ H_2O(l) \longrightarrow HNO_3(aq) \qquad (3.2)$$

A energia envolvida na reacção anterior é uma parcela significativa da energia total do processo em estudo pelo que é necessário a determinação quantitativa rigorosa do ácido nítrico formado.

A utilização de um calorímetro de combustão de bomba estática para a determinação de energias de combustão de compostos orgânicos que contêm halogéneos revela-se inadequada, dada a dificuldade na definição precisa do estado final do processo de combustão. Por exemplo, a reacção principal na combustão de compostos orgânicos com cloro, de fórmula empírica $C_aH_bO_cN_dCl_e$, no seio de oxigénio, pode ser representada pela equação química

$$C_aH_bO_cN_dCl_e(cr, l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(g) + \left[\left(\frac{2n+1}{2}\right)e - \frac{b}{2}\right] H_2O(l) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow a\ CO_2(g) + e\ (HCl.nH_2O)(l) + \frac{d}{2}\ N_2(g) \qquad (3.3)$$

mas uma proporção significativa de cloro presente no composto origina cloro molecular de acordo com a equação química

$$C_aH_bO_cN_dCl_e(cr, l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(g) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow a\ CO_2(g) + \frac{b}{2}\ H_2O(l) + \frac{d}{2}\ N_2(g) + \frac{e}{2}\ Cl_2(g) \qquad (3.4)$$

O estado final do processo de combustão inclui cloro molecular e ácido clorídrico em proporções variáveis (aproximadamente 15-20% e 80-85%, respectivamente)[9] e de difícil determinação com a exactidão requerida em calorimetria de combustão. A resolução deste problema passa por mudar/controlar o curso do processo de combustão. Opta-se, assim, pela redução completa a ião cloreto de todo o cloro molecular formado na combustão, adicionando à bomba uma solução aquosa de óxido de arsénio (III) que reagirá com o cloro molecular segundo a equação química[9]

$$\frac{e}{2}\ Cl_2(g) + \frac{e}{4}\ As_2O_3(aq) + \frac{e}{2}\ H_2O(l) \longrightarrow \frac{e}{4}\ As_2O_5(aq) + e\ HCl(aq) \qquad (3.5)$$

Deste modo pode considerar-se que todo o composto reage exclusivamente de acordo com a equação (3.3) e que todo o óxido de arsénio (III) é oxidado de acordo com a equação química[9]

$$As_2O_3(aq) + O_2(g) \longrightarrow As_2O_5(aq) \qquad (3.6)$$

A energia associada à reacção de oxidação do óxido de arsénio (III) pode ser contabilizada no processo global desde que se faça uma quantificação rigorosa da quantidade de substância de óxido de arsénio (III) na solução antes e após o processo de combustão.

No entanto, a obtenção de um estado final de equilíbrio e de composição bem definida é apenas possível se se proceder à rotação da bomba de combustão (calorimetria de combustão em bomba rotativa). O movimento de rotação imprimido à bomba, após a ignição da amostra de composto, facilita o contacto dos gases da bomba com a solução de óxido de arsénio (III), assegurando assim a redução rápida e completa do cloro molecular a ião cloreto e a obtenção de uma solução final homogénea e em equilíbrio com a fase gasosa.

Outro dos problemas associados ao estudo de compostos com cloro, por calorimetria de combustão em bomba, é a natureza corrosiva dos produtos. Este problema foi resolvido[9] revestindo interiormente as bombas de combustão com materiais resistentes à corrosão, como o tântalo ou a platina.

Verifica-se, no entanto, que o cadinho de platina onde ocorre a combustão sofre uma ligeira perda de massa devido à reacção descrita pela seguinte equação química[9]

$$6\,HCl(aq) + O_2(g) + Pt(cr) \longrightarrow H_2PtCl_6(aq) + 2\,H_2O(l) \qquad (3.7)$$

A energia associada a este processo é em cada experiência contabilizada a partir de uma determinação rigorosa da massa do cadinho de platina.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos por calorimetria de combustão em bomba estática para os compostos que contêm carbono, hidrogénio, oxigénio e/ou azoto e em bomba rotativa para os compostos contendo cloro. Previamente é feita uma descrição resumida dos sistemas calorimétricos e procedimentos experimentais usados e dos aspectos mais relevantes dos fundamentos da técnica de medição e do tratamento de resultados experimentais. Os valores das entalpias molares de formação padrão dos compostos, na fase condensada, calculados a partir dos valores das energias de combustão padrão são apresentados na secção 3.4.2 deste capítulo.

## 3.2- Parte experimental

As determinações de energias de combustão padrão, por calorimetria de combustão, foram realizadas em dois sistemas calorimétricos, um com uma bomba estática para os compostos contendo carbono, hidrogénio, oxigénio e/ou azoto e outro com bomba rotativa para os compostos contendo cloro. Nas secções 3.2.1 e 3.2.2 faz-se uma descrição sumária (a descrição minuciosa pode ser encontrada na literatura) dos sistemas calorimétricos de bomba estática e de bomba rotativa utilizados, assim como um resumo das operações realizadas nas experiências de combustão.

### 3.2.1- Sistema calorimétrico de bomba estática

#### 3.2.1.1- Descrição do sistema calorimétrico

O sistema calorimétrico de bomba estática, utilizado neste trabalho, foi construído no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto com base no desenho do calorímetro de Dickinson[10] e encontra-se descrito detalhadamente na literatura.[11,12] O sistema calorimétrico, que apresenta um funcionamento do tipo isoperibol, pode ser dividido em três componentes principais: a bomba de combustão, o vaso calorimétrico e o banho termostático.

A bomba de combustão (figura 3.1), modelo 1108,[13] foi construída em aço inox por Parr Instruments Company, Illinois, E.U.A., tem um volume interno de 342 $cm^3$ e as paredes possuem a espessura suficiente para suportar pressões até cerca de 20 MPa. A cabeça da bomba possui duas válvulas, uma para a entrada e outra para a saída de gases, e dois eléctrodos (dispostos simetricamente num plano perpendicular ao plano das válvulas), um dos quais isolado do resto da bomba e através do qual se faz a descarga eléctrica que conduz à ignição da amostra. Ao outro eléctrodo, não isolado, está adaptado um tubo cujo extremo se apresenta sob a forma de anel e no qual é colocado o cadinho de platina com a amostra de composto.

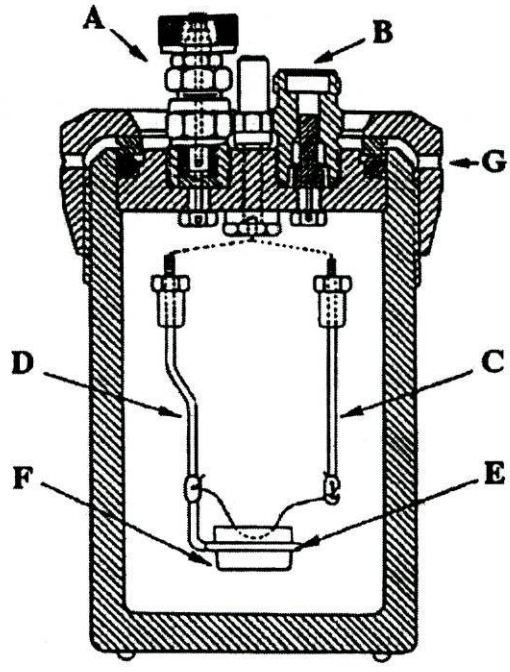



Figura 3.1- Bomba de combustão estática: A- válvula de saída de gases; B- válvula de entrada de gases; C- eléctrodo isolado; D- eléctrodo; E- anel de suporte; F- cadinho de platina; G- colar.

A válvula de entrada de gases possui um deflector, que desvia o oxigénio do conteúdo do cadinho, de modo a evitar eventuais perturbações, aquando do enchimento da bomba.

O vaso calorimétrico consiste num recipiente em cobre cromado de forma cilíndrica que possui na sua base um suporte em forma de anel para colocação da bomba de combustão e um tubo lateral onde se encontra introduzido um agitador de pás (acoplado através de um tubo flexível a um motor síncrono) que promove a circulação eficaz da água no vaso. A tampa deste vaso, também em cobre cromado, contém dois orifícios, um para a passagem da ligação do eléctrodo isolado à unidade de ignição (constituída por um condensador com a capacidade de 1400 μF e um voltímetro que indica a diferença de potencial no condensador) e outro para a introdução da sonda do termómetro de quartzo Hewlett-Packard (modelo HP 2804A com a precisão de $\pm$ $10^{-4}$ K), que se encontra interfaciado a um computador MIC 286/12. O programa "LabTermo"[14] instalado neste computador permite a aquisição de valores de temperatura medidos no termómetro de quartzo, em intervalos de 10 segundos, e a sua representação em função do tempo. Na parte interior da tampa do vaso calorimétrico encontra-se soldado um tubo em cobre que contém uma resistência de aquecimento (300 Ω).

O banho termostático consiste num recipiente de forma cilíndrica contendo água, cuja temperatura é mantida constante a (301.650 ± 0.001) K por acção de um controlador de temperatura Tronac (modelo PTC 41), de uma resistência de aquecimento e de uma serpentina de refrigeração. O sistema de agitação do banho faz circular a água de forma eficaz, obtendo-se deste modo uma uniformidade de temperatura. Imerso no banho encontra-se um recipiente metálico de forma idêntica ao vaso calorimétrico de modo que quando este é introduzido o espaço entre as duas superfícies metálicas é uniforme e de 1 cm. O sistema calorimétrico está esquematicamente representado na figura 3.2.

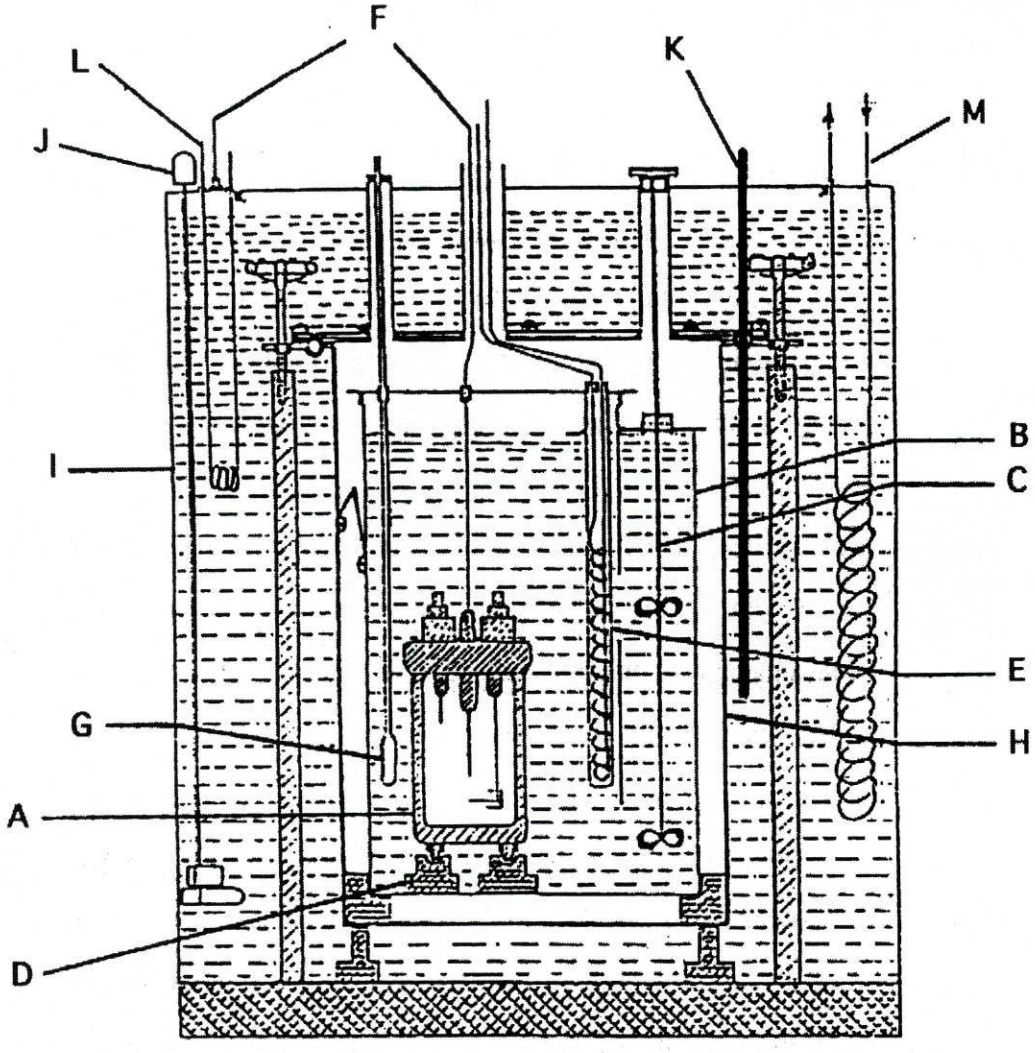



Figura 3.2- Sistema calorimétrico de bomba estática: A- bomba de combustão; B- vaso calorimétrico; C- agitador de pás; D- suporte em forma de anel; E- resistência de aquecimento; F- contacto de ignição; G- termómetro; H- recipiente metálico; I- banho termostático; J- bomba centrífuga; K- sensor de temperatura do banho; L- resistência de aquecimento do banho; M- serpentina de refrigeração.

### 3.2.1.2- Procedimento experimental

Numa balança analítica Mettler (modelo AE 240), com a precisão de $\pm 10^{-5}$ g, pesa-se o fio de algodão, o saco de melinex e o cadinho de platina, procedendo-se de seguida à preparação da amostra de composto. A amostra de um composto sólido é prensada em forma de pastilha e a amostra de um composto líquido é encerrada num saco de melinex (também usado no caso de compostos sólidos voláteis e/ou higroscópicos). Pesa-se, por fim, o conjunto cadinho e amostra de composto e o auxiliar de combustão (*n*-hexadecano), se necessário (ver secção 3.3.3 deste trabalho).

Após as pesagens, o cadinho com o seu conteúdo é introduzido no suporte em anel na bomba de combustão. Com um fio de platina faz-se a ligação dos eléctrodos e o fio de algodão é preso por uma das extremidades ao fio de platina, sendo a outra extremidade posta em contacto com a amostra de composto.

A bomba contendo 1.00 $cm^3$ de água desionizada é fechada, desarejada e pressurizada a 3.04 MPa com oxigénio puro, após o que é colocada no vaso calorimétrico, contendo 3119.6 g de água destilada, pesada numa balança Mettler (modelo PC 8000), com a precisão de $\pm 10^{-1}$ g. O vaso calorimétrico é por sua vez introduzido num recipiente metálico existente no banho termostático. Estabelecido o contacto eléctrico com a unidade de ignição o conjunto é imerso no banho termostático. Ajusta-se a ligação do motor ao agitador de pás no vaso calorimétrico e insere-se a sonda do termómetro de quartzo.

Quando a temperatura da água no vaso calorimétrico sofre incrementos constantes, iniciam-se os registos de temperatura, de 10 em 10 segundos, (num computador acoplado ao termómetro de quartzo) de modo a obter pelo menos 100 registos antes de se provocar a ignição da amostra de composto. A uma temperatura igual ou imediatamente superior a 298.15 K, procede-se à ignição da amostra por descarga do condensador. A aquisição de dados termina após a obtenção de mais 200 registos de temperatura, 100 para o período principal e 100 para o período final.

Concluída a experiência desmonta-se o sistema calorimétrico e a bomba de combustão é retirada do interior do vaso calorimétrico, para se proceder à análise quantitativa dos produtos da combustão e à consequente definição do estado final do processo de combustão.

A determinação quantitativa de dióxido de carbono formado no processo de combustão é realizada por gravimetria.[15] Após cada experiência de combustão, a válvula de saída de gases da bomba é adaptada a um sistema de recolha de dióxido de carbono. Este sistema é

constituído por um tubo de pirex dobrado em U, contendo perclorato de magnésio anidro (MAR, BDH), ligado, em série, a dois tubos, também de pirex, contendo perclorato de magnésio na tampa e carbosorb (BDH, 12-20 mesh) no corpo principal e, por um manómetro (líquido manométrico-ftalato de butilo). Procede-se, então, à evacuação lenta dos gases contidos na bomba até que a pressão no interior desta iguale a pressão atmosférica. Nesta altura, admite-se oxigénio na bomba para a remoção completa do dióxido de carbono presente na bomba.

O dióxido de carbono proveniente do interior da bomba reage com o hidróxido de sódio, presente no carbosorb, de acordo com a equação química[15]

$$2\ NaHO(cr) + CO_2(g) \longrightarrow Na_2CO_3(cr) + H_2O(g) \qquad (3.8)$$

A água libertada nesta reacção é absorvida pelo perclorato de magnésio contido na tampa dos tubos de absorção. Os tubos são pesados numa balança Mettler (modelo H54), com a precisão de $\pm\ 10^{-5}$ g, antes e após a recolha de dióxido de carbono. Com base na diferença de massa dos tubos obtém-se a massa de dióxido de carbono formada no processo de combustão.

Terminada a recolha de dióxido de carbono, a bomba é aberta e procede-se à pesquisa de eventuais resíduos sólidos. A existência de uma quantidade apreciável de composto não queimado/carbono implica a rejeição da experiência realizada. Nas experiências em que se forma um pequeno resíduo de carbono (< 1 mg) no interior do cadinho de platina, a sua quantidade é obtida por pesagem do cadinho antes e após calcinação. A superfície interior da bomba e o cadinho são lavados com água desionizada e na solução resultante determina-se a quantidade de ácido nítrico formada por volumetria de ácido-base, usando como titulante uma solução de hidróxido de sódio e como indicador vermelho de metilo.

A massa de composto queimada em cada experiência é determinada com base no valor obtido para a massa de dióxido de carbono, depois de descontada a contribuição proveniente da combustão de substâncias auxiliares e de um eventual resíduo de carbono no cadinho. A determinação da energia específica de combustão do composto em estudo com base na massa de composto calculada a partir da massa de dióxido de carbono permite minimizar erros sistemáticos, devidos a impurezas não combustíveis presentes na amostra de composto.

### 3.2.2- Sistema calorimétrico de bomba rotativa

#### 3.2.2.1- Descrição do sistema calorimétrico

A determinação de energias de combustão dos compostos orgânicos contendo cloro foi realizada num sistema calorimétrico de bomba rotativa. O sistema utilizado é originário do National Physical Laboratory, em Teddington, e encontra-se descrito de forma pormenorizada na literatura.[16] Aquando da sua instalação no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto este sistema foi sujeito a algumas alterações que, também, já se encontram descritas.[17] Este sistema diferindo basicamente do sistema com bomba estática descrito na secção 3.2.1.1 pela possibilidade de rotação da bomba de combustão também pode ser dividido em três componentes principais: a bomba de combustão, o vaso calorimétrico e o banho termostático.

A bomba de combustão (figura 3.3), construída em aço inox e revestida interiormente a platina, tem um volume interno de 337 $cm^3$, sendo capaz de suportar pressões até cerca de 20 MPa. A bomba é constituída por duas partes: a cabeça e o corpo. A cabeça da bomba contém duas válvulas para entrada e saída de gases, um eléctrodo isolado do resto da bomba (através do qual se faz a descarga eléctrica que conduz à ignição da amostra de composto) e na parte interior um suporte para a colocação do cadinho de platina. No corpo da bomba, na parte exterior, situam-se as engrenagens que permitem a sua rotação axial e longitudinal, após adaptação conveniente no vaso calorimétrico.

O vaso calorimétrico (figura 3.4) consiste num recipiente metálico, onde é suspensa a bomba de combustão, em posição invertida (num suporte adequado à sua rotação). Contém um tubo lateral onde se encontra introduzido um agitador com uma única pá que promove a circulação eficaz da água em torno da bomba de combustão.

Na tampa do vaso (pertencente ao banho termostático) existem quatro orifícios que permitem a introdução de um termómetro de quartzo Hewlett-Packard (modelo HP 2804A com a precisão de $\pm 10^{-4}$ K), a passagem de contactos eléctricos (resistência de aquecimento e ligação à unidade de ignição constituída por um voltímetro e um condensador com a capacidade de 1288 μF) e a ligação dos veios de agitação da água do vaso e de rotação da bomba, aos respectivos motores colocados numa placa suporte suspensa a uma altura variável do banho termostático.

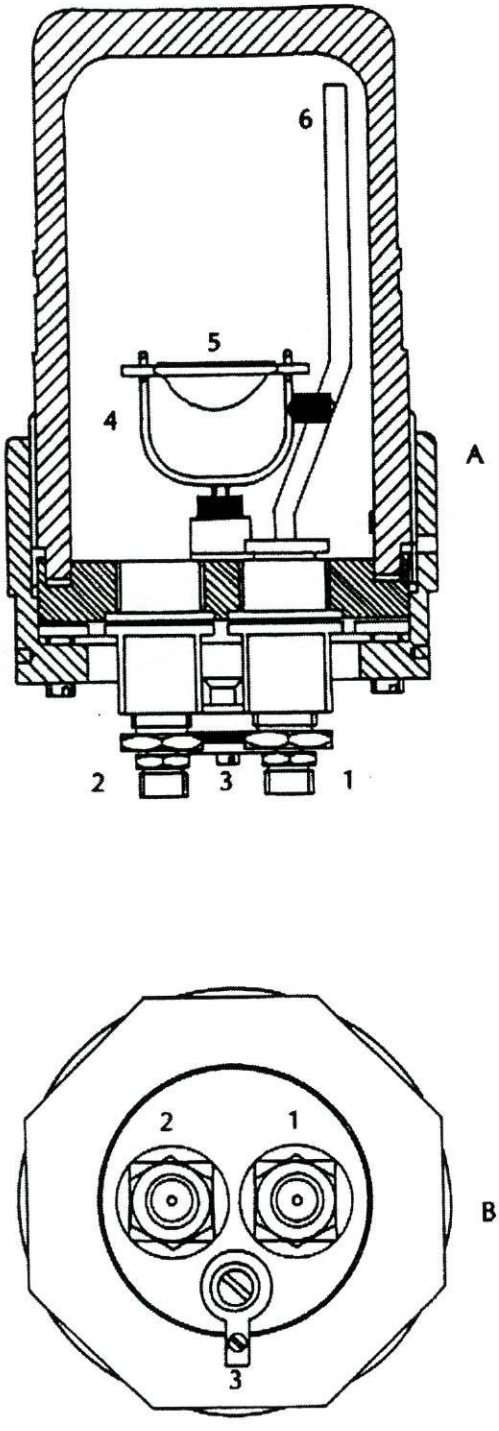



Figura 3.3- Bomba de combustão rotativa em posição de entrada no vaso calorimétrico: A- bomba de combustão; B- tampa da bomba; 1- válvula de entrada de gases; 2- válvula de saída de gases; 3- contacto eléctrico; 4- suporte do cadinho; 5- cadinho; 6- tubo de entrada de gases.

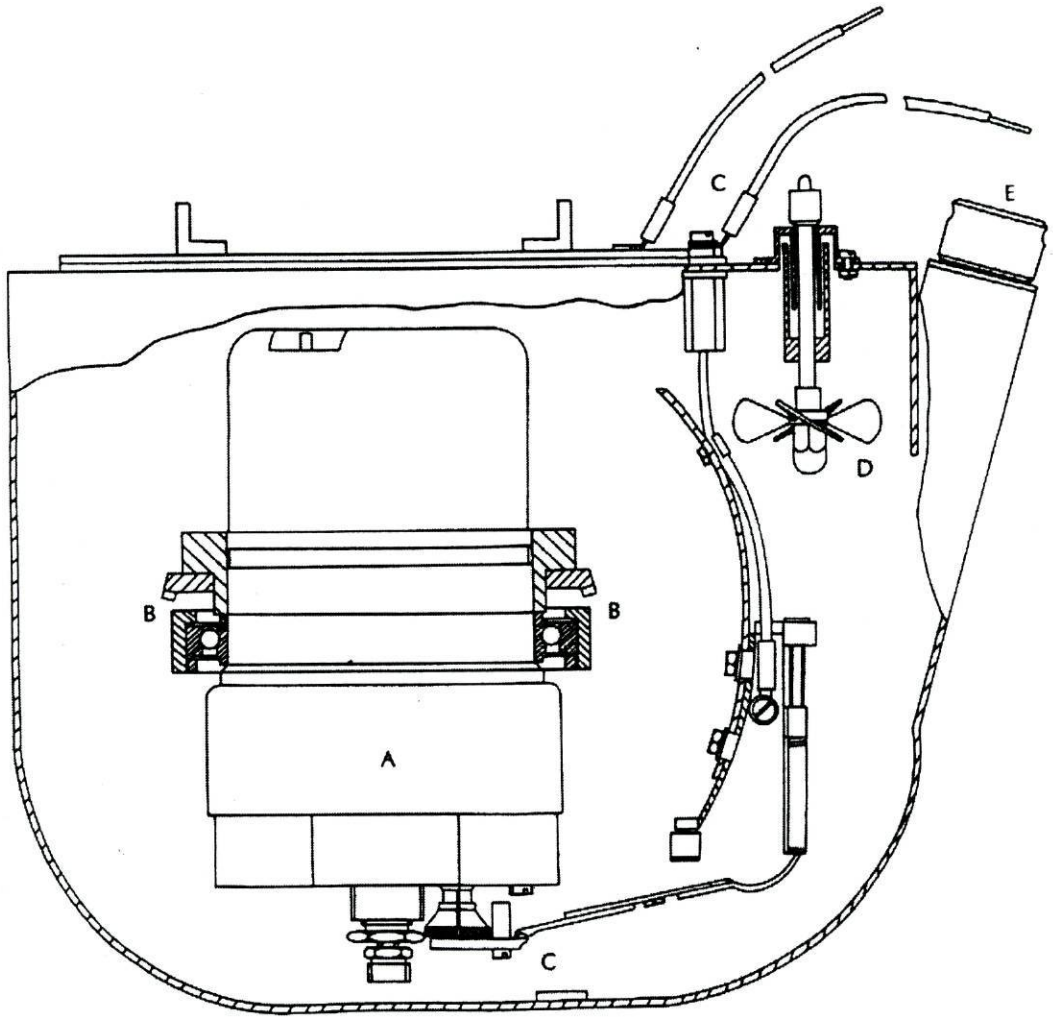



Figura 3.4- Vaso calorimétrico com bomba de combustão rotativa: A- bomba de combustão; B- mecanismo de rotação; C- contactos eléctricos; D- agitador; E- entrada para termómetro de quartzo.

O banho termostático consiste num recipiente metálico com uma cavidade apropriada para a colocação do vaso calorimétrico e onde circula interiormente água à temperatura de (298.650 ± 0.001) K, mantida constante por acção de um controlador de temperatura Tronac (modelo PTC 41), de uma resistência de aquecimento e de uma serpentina de refrigeração. O sistema de agitação, que inclui dois agitadores e uma bomba, faz circular a água de forma eficaz inclusive pela tampa que cobre o vaso calorimétrico.

A aquisição de dados e o controlo do sistema calorimétrico (figura 3.5) é efectuada por um computador Olivetti, 250E.

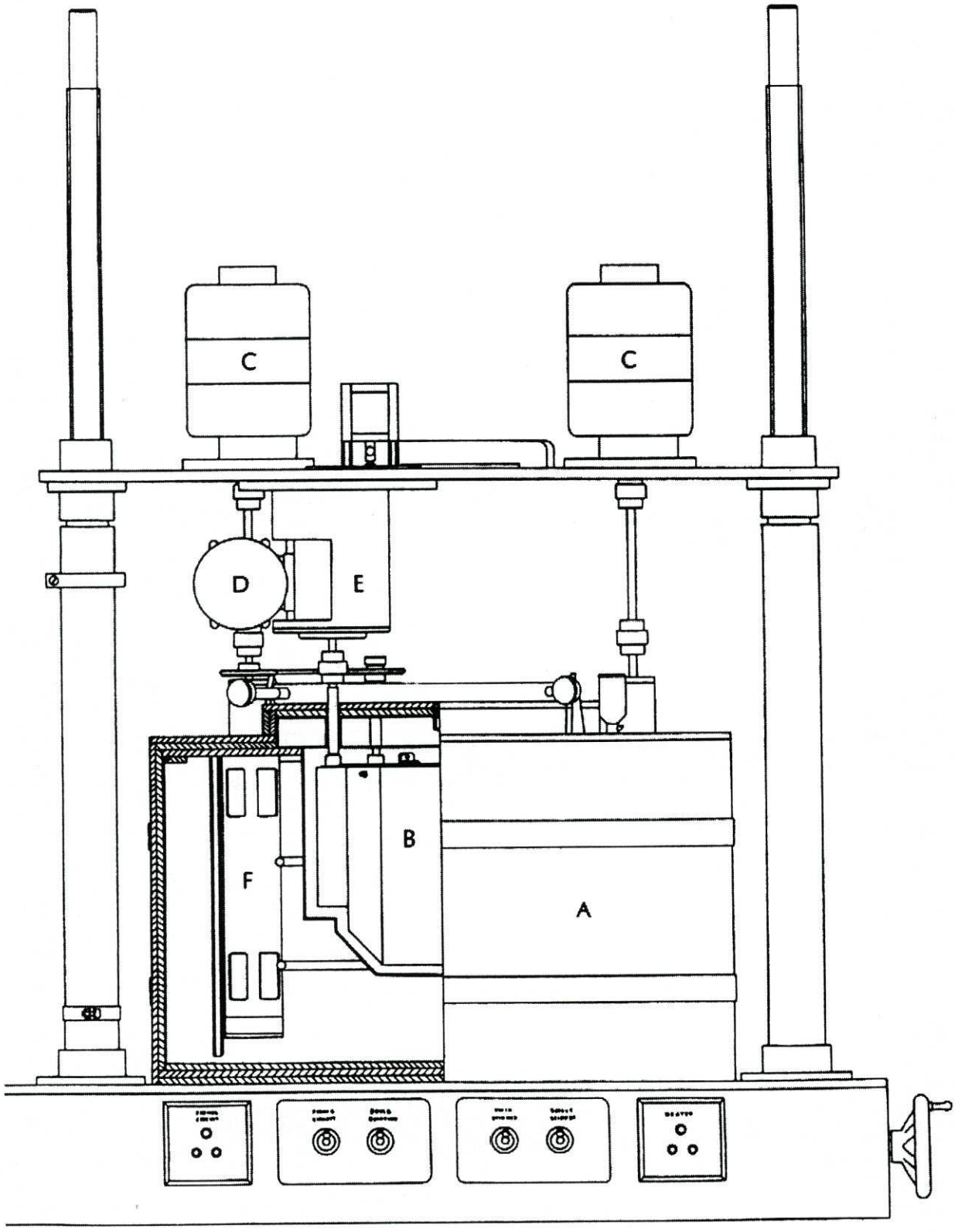



Figura 3.5- Sistema calorimétrico de bomba rotativa: A- banho termostático; B- vaso calorimétrico; C- motores de agitação do banho termostático; D- motor de agitação do banho interno; E- motor de rotação da bomba; F- sistema de circulação de água.

O programa instalado no computador (versão desenvolvida do programa Labtermo)[14] permite fazer a aquisição dos valores de temperatura medidos pelo termómetro de quartzo, em intervalos de 10 segundos, a representação destes valores em função do tempo e a realização automática da experiência por controlo dos processos de aquecimento da água no vaso calorimétrico, ignição da amostra e início do movimento de rotação da bomba.

### 3.2.2.2- Procedimento experimental

O procedimento experimental neste sistema calorimétrico é muito semelhante ao adoptado no sistema com a bomba estática, pois os componentes básicos são idênticos. Após a pesagem do fio de algodão, do cadinho e da amostra de composto numa balança analítica Mettler (modelo AE 240), com a precisão de $\pm 10^{-5}$ g, o conjunto cadinho e amostra é colocado no suporte existente na parte interior da tampa da bomba. O fio de algodão previamente preso por uma das extremidades ao fio de platina é colocado em contacto com amostra de composto.

A bomba com um volume adequado (20.00 $cm^3$ para os compostos monoclorados e 30.00 $cm^3$ para os compostos diclorados e para o composto tetraclorado) de uma solução aquosa de óxido de arsénio (III) de concentração rigorosa (~0.08 $mol \cdot dm^{-3}$) é fechada, desarejada e cheia com oxigénio puro a 3.04 MPa após o que é colocada em posição invertida no respectivo suporte no vaso calorimétrico. Estabelecido o contacto eléctrico entre a bomba e o vaso, o conjunto é introduzido na cavidade existente no banho termostático. Ao vaso calorimétrico adiciona-se então uma massa de água destilada de aproximadamente 4063.3 g medida numa balança Mettler (modelo PC 8000), com a precisão de $\pm 10^{-1}$ g.

Estabelecidos os contactos eléctricos, as tampas do vaso calorimétrico e do banho termostático são colocadas. Introduz-se a sonda do termómetro de quartzo e ajustam-se convenientemente os motores aos veios de agitação da água do vaso calorimétrico e do banho termostático e de rotação da bomba.

Activa-se então o programa de aquisição de dados e controlo do sistema calorimétrico. São introduzidos no computador os parâmetros resultantes do planeamento da experiência, nomeadamente, a temperatura de início da experiência, número de pontos que definem os

períodos inicial, principal e final (125, 100 e 125 pontos, respectivamente) e o momento de início do movimento de rotação da bomba.

Concluída a experiência o sistema calorimétrico é desmontado e a bomba é aberta e examinada para a possível existência de resíduos sólidos. A superfície interna e todos os acessórios da bomba são lavados com água desionizada. A solução resultante é diluída num balão volumétrico de 100.0 $cm^3$. Nesta solução procede-se à análise quantitativa do ácido nítrico formado e do óxido de arsénio que não reagiu no processo de combustão.

A determinação da quantidade de ácido nítrico formada é realizada de acordo com o método de Devarda.[18] Neste método de análise o anião nitrato é reduzido a amoníaco pela liga de Devarda (50% de cobre, 45% de alumínio e 5% de zinco), em meio fortemente alcalino, de acordo com a equação química[18]

$$3\,NO_3^-(aq) + 8\,Al(cr) + 5\,HO^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow 8\,AlO_2^-(aq) + 3\,NH_3(g) \qquad (3.9)$$

Assim, coloca-se 50.00 $cm^3$ da solução obtida da lavagem da bomba num balão de destilação e dilui-se com água a cerca de 240 $cm^3$. Adiciona-se 3 g de liga de Devarda e uma solução saturada de hidróxido de potássio. O amoníaco formado é destilado e recolhido num matraz que contém 50.00 $cm^3$ de uma solução de ácido clorídrico 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$. Esta solução é titulada por volumetria de retorno de ácido-base. Para tal, adiciona-se 30.00 $cm^3$ de uma solução de hidróxido de sódio 0.2 $mol \cdot dm^{-3}$ sendo o excesso, em seguida, titulado com uma solução de ácido clorídrico padrão 0.1000 $mol \cdot dm^{-3}$. A quantidade de ácido nítrico formada no processo de combustão é determinada com base na diferença de volume de titulante gasto naquela titulação e o necessário na realização de um ensaio a branco.

A extensão da reacção de oxidação do óxido de arsénio (III) é determinada com base na quantidade de óxido de arsénio (III) que não reagiu no processo de combustão. Para tal procede-se à sua determinação por iodimetria,[18] de acordo com a equação química

$$As_2O_3(aq) + 2\,I_3^-(aq) + 2\,H_2O(l) \longrightarrow As_2O_5(aq) + 6\,I^-(aq) + 4\,H^+(aq) \qquad (3.10)$$

A análise é efectuada em duas alíquotas de 20.00 $cm^3$ da solução resultante da lavagem da bomba, utilizando-se uma solução de triiodeto 0.05 $mol \cdot dm^{-3}$ como titulante e cozimento de amido como indicador.

A pesagem do cadinho de platina, no final da experiência de combustão, permite determinar a massa de platina que reagiu com a solução final da bomba.

### 3.2.3- Preparação de soluções

#### 3.2.3.1- Soluções de hidróxido de sódio

Durante a realização do trabalho experimental foram preparadas várias soluções de hidróxido de sódio, de concentrações da ordem de 0.01 a 0.2 $mol \cdot dm^{-3}$, por dissolução de hidróxido de sódio (Merck p.a.) em água desionizada. As concentrações destas soluções foram determinadas, por volumetria de ácido-base,[18] utilizando uma solução padrão de ácido clorídrico 0.1000 $mol \cdot dm^{-3}$ e vermelho de metilo como indicador.

#### 3.2.3.2- Soluções de ácido clorídrico 0.1000 $mol \cdot dm^{-3}$

As soluções de ácido clorídrico utilizadas, de concentração 0.1000 $mol \cdot dm^{-3}$, foram preparadas a partir de ampolas de ácido clorídrico Titrisol Merck, por diluição rigorosa com água desionizada.

#### 3.2.3.3- Soluções de óxido de arsénio (III)

As soluções de óxido de arsénio (III) usadas na combustão em bomba rotativa dos compostos clorados foram preparadas do seguinte modo:

Adicionaram-se 18 g de óxido de arsénio (III) (Merck p.a.) a 800 $cm^3$ de água desionizada. A mistura resultante foi refluxada até solubilização praticamente completa. A solução, após arrefecimento, foi filtrada e diluída a 1 $dm^3$ com água desionizada. As

concentrações das soluções obtidas foram determinadas por iodimetria[18] utilizando uma solução de triiodeto 0.05 mol·dm$^{-3}$ e cozimento de amido como indicador. Obtiveram-se os seguintes valores (mol·dm$^{-3}$) para as concentrações das três soluções de óxido de arsénio (III) preparadas: 0.08582, 0.08964 e 0.08664.

### 3.2.3.4- Soluções de triiodeto

As soluções de triiodeto foram preparadas da seguinte forma:

Dissolveram-se 20 g de iodeto de potássio (Merck p.a.) em 30 cm$^3$ de água desionizada. Após deixar aquecer a solução à temperatura ambiente, adicionaram-se 13 g de iodo ressublimado (Merck p.a.) agitando-se até dissolução completa. Diluiu-se, em seguida, a solução, com água desionizada, num balão volumétrico de 1 dm$^3$. As soluções foram guardadas num frasco escuro e ao abrigo da luz. As respectivas concentrações foram determinadas por iodometria[18] com uma solução padrão de tiossulfato de sódio 0.1000 mol·dm$^{-3}$ e cozimento de amido como indicador. Obtiveram-se os seguintes valores (mol·dm$^{-3}$) para as concentrações das três soluções de triiodeto utilizadas: 0.05236, 0.05672 e 0.05336.

### 3.2.3.5- Solução de tiossulfato de sódio 0.1000 mol·dm$^{-3}$

A solução de tiossulfato de sódio usada, de concentração 0.1000 mol·dm$^{-3}$, foi preparada a partir de uma ampola de tiossulfato de sódio Titrisol Merck, por diluição rigorosa com água desionizada.

## 3.3- Fundamentos da técnica

### 3.3.1- Variação de temperatura adiabática

A parte calorimétrica da experiência de combustão envolve a medição da variação de temperatura associada ao processo em estudo. Num calorímetro do tipo isoperibol, no entanto, a variação de temperatura observada não se deve exclusivamente à quantidade de energia libertada pelo processo de combustão em investigação. Parte da elevação de temperatura é devida à transferência de calor entre a vizinhança (banho termostático) e o calorímetro e ao calor de agitação da água contida no calorímetro, sendo, portanto, necessário incluir um termo de correcção à variação de temperatura observada.

A figura 3.6 mostra um exemplo de curva temperatura em função do tempo característica de uma experiência de combustão num calorímetro de bomba isoperibol. A curva pode ser analisada considerando três períodos distintos da experiência:

- período inicial em que a variação de temperatura observada no calorímetro é devida unicamente à transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático e ao calor de agitação;

- período principal (entre $t_i$ e $t_f$) em que se observa uma elevação súbita da temperatura resultante da reacção de combustão exotérmica, da transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático e do calor de agitação;

- período final onde a variação de temperatura é novamente devida apenas à transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático e ao calor de agitação.

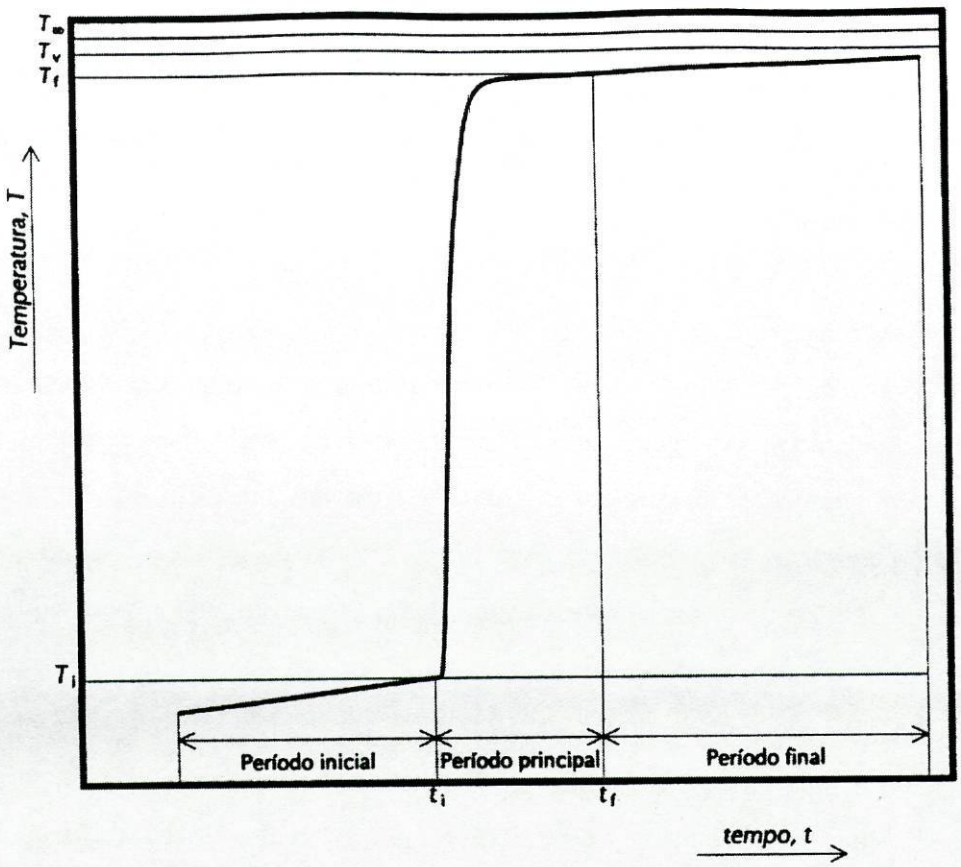



Figura 3.6- Curva $T = f(t)$ para uma experiência de combustão.

A variação de temperatura que seria observada no calorímetro, se o processo de combustão em estudo ocorresse em condições perfeitamente adiabáticas e na ausência do calor de agitação é designada por variação de temperatura adiabática, $\Delta T_{ad}$, e pode ser calculada através da equação

$$\Delta T_{ad} = (T_f - T_i) - \Delta T_{corr} \qquad (3.11)$$

onde $T_i$ e $T_f$ representam, respectivamente, a temperatura do calorímetro no início e no final do período principal e $\Delta T_{corr}$ a correcção de temperatura efectuada.

O procedimento usado neste trabalho para o cálculo do termo de correcção, $\Delta T_{corr}$, encontra-se descrito por Coops *et al.*,[19] e baseia-se nos seguintes pressupostos:

- as temperaturas do calorímetro, $T$, e do banho termostático, $T_v$, são uniformes;
- a taxa de variação da temperatura produzida pelo calor de agitação, $\mu$, é constante;
- a taxa de variação de temperatura devida à transferência de calor entre o banho termostático e o calorímetro obedece à lei de arrefecimento de Newton.

Assim, a taxa de variação da temperatura, $\frac{dT}{dt}$, nos períodos inicial e final é descrita pela equação

$$\frac{dT}{dt} = g = \mu + k(T_v - T) \tag{3.12}$$

em que $k$ é a constante de arrefecimento do sistema calorimétrico. $k$ tem um valor muito pequeno para os calorímetros do tipo isoperibol.

Tendo em conta que para um instante de tempo "infinito" o calorímetro atinge um estado estacionário, em que $\frac{dT}{dt} = 0$, e uma temperatura $T = T_\infty$, denominada temperatura de convergência, tem-se que

$$T_v = T_\infty - \frac{\mu}{k} \tag{3.13}$$

Substituindo $T_v$ na equação (3.12) obtém-se

$$\frac{dT}{dt} = g = k(T_\infty - T) \tag{3.14}$$

Por integração da equação (3.14), para o período inicial e final, obtém-se, respectivamente, as equações (3.15) e (3.16):

$$T = T_\infty - (T_\infty - T_i)\, e^{-k(t-t_i)} \tag{3.15}$$

$$T = T_\infty - (T_\infty - T_f)\, e^{-k(t-t_f)} \tag{3.16}$$

onde, $T_i$ e $T_f$ representam, respectivamente, as temperaturas nos instantes de tempo correspondentes ao início, $t_i$, e ao fim, $t_f$, do período principal.

Rigorosamente, os pontos experimentais ($t$; $T$) definem curvas exponenciais (equações (3.15) e (3.16), respectivamente), no entanto, como os intervalos de tempo considerados para os períodos inicial e final são relativamente pequenos verifica-se uma relação linear entre $t$ e $T$. A melhor recta que passa pelos pontos experimentais ($t$, $T$) é estimada pelo método dos mínimos quadrados. Qualquer erro sistemático inerente a esta aproximação é eliminado desde que nas experiências de calibração do calorímetro e nas experiências de combustão dos compostos se use o mesmo método de cálculo e aproximadamente o mesmo intervalo de temperaturas para os períodos inicial e final.

As temperaturas inicial e final, $T_i$ e $T_f$, do período principal usadas na equação (3.11) são obtidas das rectas inicial e final para os instantes de tempo $t_i$ e $t_f$, respectivamente.

Os valores das constantes $k$, $\mu$ e $T_\infty$ podem ser obtidos dos pontos ($t$, $T$) para os períodos inicial e final. Se $g_i$ e $g_f$ representarem os valores de $\frac{dT}{dt}$ para os valores médios de temperatura $T_{mi}$ e $T_{mf}$ dos períodos inicial e final, respectivamente, (correspondentes aos instantes de tempo médios) deduz-se, da equação (3.14), a equação para $k$

$$k = \frac{g_i - g_f}{T_{mf} - T_{mi}} \tag{3.17}$$

da equação (3.12) obtém-se a equação para $\mu$

$$\mu = g_f + k(T_{mf} - T_v) \tag{3.18}$$

e a temperatura de convergência, $T_\infty$, pode ser calculada com base nas equações (3.13) e (3.18)

$$T_\infty = \frac{g_f}{k} + T_{mf} \tag{3.19}$$

A variação de temperatura, durante o período principal da experiência, devida aos efeitos do calor de agitação e de transferência de calor entre o calorímetro e o banho termostático, $\Delta T_{corr}$, pode ser obtida por integração da equação (3.14), donde resulta

$$\Delta T_{corr} = k \int_{i}^{t_f} (T_\infty - T)\mathrm{d}t = k(T_\infty - T_m)(t_f - t_i) \tag{3.20}$$

em que $T_m$ é a temperatura média do período principal, calculada por

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} T\mathrm{d}t \tag{3.21}$$

A determinação de $T_m$ pela equação (3.21) implica o conhecimento da função $T = f(t)$ para o período principal. Como não se conhece uma expressão analítica simples desta função o valor de $T_m$ pode ser obtido por integração numérica da área sob a curva para o período principal.

Neste trabalho utilizou-se o método de Regnault-Pfaundler.[19,20] Neste método a área sob a curva que define o período principal é dividida num número conveniente de trapézios de modo aproximar o mais possível a função $T = f(t)$. A cada um dos trapézios corresponde uma temperatura média, $T_m$', e o valor de $T_m$ é obtido com base na média pesada de todas as temperaturas médias $T_m$' (o peso de cada valor de $T_m$', corresponde ao comprimento da base do respectivo trapézio). Como as medições de temperatura foram efectuadas em intervalos de tempo iguais, a temperatura média, $T_m$, pode ser calculada pela equação

$$T_m = \frac{[T_i + 2(T_1 + \ldots + T_n) + T_f]}{2n + 2} \tag{3.22}$$

sendo $T_1$,..., $T_n$ os $n$ registos de temperatura obtidos no período principal.

Num calorímetro isoperibol de bomba rotativa, além do calor libertado pela reacção de combustão, da troca de calor entre o calorímetro e o banho termostático e do calor de agitação da água do calorímetro, há também a considerar o calor produzido por rotação da bomba. Good *et al.*[21] provaram que, se a rotação da bomba for iniciada no instante de tempo em que já tenha ocorrido 63% do valor total da variação de temperatura observada e permanecer até final da experiência calorimétrica, então, a correcção para aquele efeito já se encontra incluída

na equação (3.20). A taxa de variação da temperatura resultante do movimento de rotação da bomba deve, no entanto, ser constante ao longo da experiência.

O cálculo da variação de temperatura adiabática, $\Delta T_{ad}$, pelo método de Regnault-Pfaundler foi efectuado para cada experiência usando o programa de computador "LabTermo".[14]

### 3.3.2- Calibração do calorímetro

A energia libertada durante o processo de combustão que tem lugar na bomba, em condições adiabáticas, vai traduzir-se numa elevação da temperatura do calorímetro (de uma temperatura inicial, $T_i$, a uma temperatura final, $T_f - \Delta T_{corr}$,) designada por $\Delta T_{ad}$ de modo que

$$U(\text{produtos, V}, T_f - \Delta T_{corr}) - U(\text{reagentes, V}, T_i) = 0 \qquad (3.23)$$

a variação de energia interna associada ao processo de combustão no calorímetro é nula.

No entanto, ao termoquímico interessa determinar experimentalmente a variação de energia interna, entre os estados inicial e final do processo de combustão, à temperatura de referência de 298.15 K, $\Delta U_{PBI}$(298.15 K),

$$\Delta U_{PBI}(298.15\ \text{K}) = U(\text{produtos, V}, 298.15\ \text{K}) - U(\text{reagentes, V}, 298.15\ \text{K}) \qquad (3.24)$$

para o que é necessário conhecer o equivalente energético do calorímetro.

O equivalente energético do calorímetro, $E$, isto é, a quantidade de energia que é necessário fornecer para elevar a temperatura do calorímetro e do seu conteúdo de uma unidade, é determinado experimentalmente medindo a variação de temperatura que se observa (corrigida posteriormente para condições adiabáticas, $\Delta T_{ad}^{`}$) por aplicação de uma quantidade de energia rigorosamente conhecida, Q.

O equivalente energético é calculado a partir dos valores de Q e $\Delta T_{ad}^{`}$ pela equação

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{ad}^{`}} \qquad (3.25)$$

A calibração do calorímetro pode ser efectuada por dois métodos. Por calibração eléctrica ou por combustão de uma substância padrão (normalmente o ácido benzóico, padrão termoquímico primário, cuja energia de combustão é conhecida exactamente) em experiências independentes das dos compostos em estudo. Nas experiências de calibração tenta-se reproduzir ao máximo as condições experimentais das experiências dos compostos em estudo de modo a minimizar erros sistemáticos.

Neste trabalho, os valores dos equivalentes energéticos dos calorímetros de bomba estática e rotativa foram determinados com base na reacção de combustão de ácido benzóico (BAS BCS-CRM 190p[22] e BAS BCS-CRM 190r[23]). O valor da energia de combustão do ácido benzóico é o estabelecido pelo laboratório de certificação, desde que as experiências de calibração sejam realizadas nas seguintes condições:

- reacção de combustão realizada numa bomba com volume constante, em seio de oxigénio, à pressão inicial $p = 3.04$ MPa e à temperatura $T = 298.15$ K;
- massa de ácido benzóico ($m_{AB}$/ g) e massa de água colocada na bomba ($m_{Ág.}$/ g) numericamente iguais ao triplo do volume interno da bomba (V/ dm$^3$).

No entanto, é ainda possível obter o valor da energia de combustão para condições experimentais ligeiramente diferentes das estabelecidas anteriormente multiplicando o valor certificado da energia de combustão, $\Delta_c u_{AB}$, por um factor, $f$,[19] calculado pela equação

$$f = 1 + 10^{-6}\left[197(p-3.04) + 42\left(\frac{m_{AB}}{V} - 3\right) + 30\left(\frac{m_{Ág.}}{V} - 3\right) - 45(T - 298.15)\right] \qquad (3.26)$$

Esta equação é aplicável apenas dentro de certos limites: se a pressão inicial de oxigénio estiver contida no intervalo 2.03 MPa $< p <$ 4.05 MPa, se as massas de ácido benzóico e de água por unidade de volume interno da bomba estiverem contidas no intervalo 2 g·dm$^{-3}$ $< m_{AB}/V$; $m_{Ág.}/V <$ 4 g·dm$^{-3}$ e se a temperatura a que a energia de combustão é referida se situar entre 293.15 K $< T <$ 303.15 K. O valor de energia de combustão do ácido benzóico assim derivado não contém erros superiores a 0.4 J·g$^{-1}$.[19]

O equivalente energético do calorímetro varia ligeiramente ao longo do processo de combustão, pois os reagentes transformam-se em produtos, assim como de experiência para experiência, pelo que é conveniente decompor $E$ na soma de duas parcelas $\varepsilon_{cal} + \varepsilon_{i(f)}$ em que:

- $\varepsilon_{cal}$ é o equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia (sem reagentes ou produtos), que é uma constante desde que se mantenha o sistema calorimétrico;
- $\varepsilon_{i(f)}$ é o equivalente energético do conteúdo inicial (final) da bomba.

O valor de $\varepsilon_{cal}$ é calculado, para cada experiência de calibração com ácido benzóico, através da equação:

$$\varepsilon_{cal} = -\frac{\Delta U(\text{AB}) + \Delta U(\text{algodão}) + \Delta U(\text{HNO}_3) + \Delta U(\text{ignição}) - \Delta U(\text{carbono})}{\Delta T_{ad}} + \frac{(T_i - 298.15)\varepsilon_i + (298.15 - T_f + \Delta T_{corr})\varepsilon_f}{\Delta T_{ad}} \quad (3.27)$$

em que:

$\Delta_c U(\text{AB})$ representa a energia de combustão de ácido benzóico nas condições da bomba;

$\Delta U(\text{algodão})$ representa a energia de combustão do fio de algodão de fórmula empírica $CH_{1.686}O_{0.8431}$, correspondente ao produto entre a massa de algodão e o valor da energia específica de combustão padrão do algodão, $\Delta_c u^\circ_{alg} = -16250\ \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$;[19]

$\Delta U(\text{HNO}_3)$ representa a energia de formação de uma solução de ácido nítrico 0.1 mol·dm$^{-3}$ de acordo com a equação

$$\frac{1}{2}\,N_2(g) + \frac{5}{4}\,O_2(g) + \frac{1}{2}\,H_2O(l) \rightarrow HNO_3(aq)$$

e corresponde ao produto entre a quantidade de substância de ácido nítrico formada e o valor de $\Delta U^\circ_m(\text{HNO}_3) = -59.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;[24]

$\Delta U(\text{ignição})$ representa a energia ignição calculada por $\Delta U_{ign} = -\frac{1}{2}\,C(V_i^2 - V_f^2)$, em que C é a capacidade do condensador e $V_i$ e $V_f$ os valores da diferença de potencial no condensador, antes e após a descarga, respectivamente;

$\Delta U$(carbono) representa a energia de combustão do carbono formado em combustões incompletas e corresponde ao produto entre a massa de carbono e o respectivo valor de energia específica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ_{carb} = -33\ kJ \cdot g^{-1}$.[25]

Os valores de $\varepsilon_i$ e $\varepsilon_f$ são calculados para cada experiência de calibração pelo somatório das capacidades caloríficas das espécies presentes na bomba, antes e após a reacção de combustão, respectivamente, através das seguintes equações: [26]

$$\varepsilon_i = C_v(O_2)n_i(O_2) + c_p(H_2O, l)m((H_2O, l) + C_v(H_2O, g)n_i(H_2O, g) + \\ + c_p(AB)m(AB) + c_p(Pt)m(Pt) + c_v(alg)m(alg) \quad (3.28)$$

$$\varepsilon_f = C_v(O_2)n_f(O_2) + C_v(H_2O, g)n_f(H_2O, g) + C_v(CO_2, g)n(CO_2, g) + \\ + c_p(Pt)m(Pt) + c_p(sol)m(sol) \quad (3.29)$$

em que:

$C_v(O_2)$, $C_v(H_2O, g)$, $C_v(CO_2, g)$, representam, respectivamente, a capacidade calorífica molar a volume constante, do oxigénio, da água na fase gasosa e do dióxido de carbono;

$c_v$(alg) representa a capacidade calorífica específica a volume constante, do fio de algodão;

$c_p(H_2O, l)$, $c_p$(AB), $c_p$(Pt), $c_p$(sol) representam, respectivamente, a capacidade calorífica específica a pressão constante, da água na fase líquida, do ácido benzóico, do fio de platina e da solução final;

$n_i(O_2)$, $n_i(H_2O, g)$ representam, respectivamente, a quantidade de substância inicial de oxigénio e de água na fase gasosa;

$n_f(O_2)$, $n_f(H_2O, g)$, $n_f(CO_2, g)$ representam, respectivamente, a quantidade de substância final de oxigénio, de água na fase gasosa e de dióxido de carbono;

| | |
|---|---|
| $m(H_2O, l)$, $m$(AB), $m$(Pt), $m$(alg), $m$(sol) | representam, respectivamente, as massas de água na fase líquida, de ácido benzoíco, do fio de platina e da solução final. |

O equivalente energético do calorímetro de bomba estática, $\varepsilon_{cal}$, foi determinado em 1996, (numa fase anterior a este trabalho, no âmbito de um Seminário em Termoquímica)[27] tendo-se obtido o valor $\varepsilon_{cal} = 16015.9 \pm 0.7$ J·K$^{-1}$. Durante a realização deste trabalho o valor de $\varepsilon_{cal}$ foi redeterminado por outros investigadores[28-30] em consequência de pequenas alterações no sistema, devidas ao desgaste de algumas peças.

No estudo das etilpiridinas e da etilpirazina usou-se uma outra bomba de combustão, modelo 1105, construída em aço inox por Parr Instruments Company, Illinois, E.U.A., com um volume interno de 340 cm$^3$.

Os valores experimentais do equivalente energético do calorímetro de bomba estática, $\varepsilon_{cal}$, usados aquando das experiências de combustão dos diferentes compostos estudados são apresentados na tabela 3.1. O intervalo de incerteza associado aos valores de $\varepsilon_{cal}$ corresponde ao desvio padrão da média de pelo menos seis determinações independentes.

O calorímetro de combustão de bomba rotativa foi calibrado com ácido benzóico por outro investigador,[32] que obteve o valor de $\varepsilon_{cal} = (20680.6 \pm 1.7)$ J·K$^{-1}$, pelo que apenas se fizeram alguns ensaios de calibração para verificação do valor da constante de calibração. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2 e confirmam o valor de $\varepsilon_{cal}$ determinado anteriormente.

No cálculo de $\varepsilon_{cal}$ foi utilizado o programa "Calbomb.XLS"[14] estruturado numa folha de cálculo Microsoft Excel.

Tabela 3.1- Valores usados para o equivalente energético do calorímetro de bomba estática.

| Composto estudado | $\varepsilon_{cal}$ /J·K$^{-1}$ | $\Delta_c u_{AB}$/ J·g$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 2-*t*-BuPhOH; 4-*t*-BuPhOH; 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH; 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH 4-(MeO)PhOH | (16015.9 ± 0.7) [27] | –(26431.8 ± 3.7) [22] |
| 3-*t*-BuPhOH; 2-(MeO)PhOH; 3-(MeO)PhOH; 2,3-(MeO)$_2$PhOH; 2,6-(MeO)$_2$PhOH; 3,5-(MeO)$_2$PhOH; 3,4,5-(MeO)$_3$PhOH; 1,4-Ph(OMe)$_2$; 1,2,3-Ph(OMe)$_3$; 1,3,5-Ph(OMe)$_3$; 2-(MeO)-4-(NO$_2$)PhOH | (16006.4 ± 1.4) [28] | –(26432.3 ± 3.8) [23] |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$; 2-(MeO)-5-(NO$_2$)PhOH; 4-(MeO)-2-(NO$_2$)PhOH; 2-OH-3-MeQ; 2,3-DEtPyz | (16013.8 ± 1.2) [29] | –(26432.3 ± 3.8) [23] |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$; 2-CNPhOH; 3-CNPhOH; 4-CNPhOH; CNPyz; 2,3-DCNPyz; 2,3-DOHPy; EtPyz | (16007.3 ± 0.7) [30] | –(26432.3 ± 3.8) [23] |
| EtPyz; 2-EtPy; 4-EtPy | (15908.3 ± 1.0) [31] | –(26432.3 ± 3.8) [23] |

Tabela 3.2- Equivalente energético do calorímetro de bomba rotativa.

| | | | |
|---|---|---|---|
| $m$(Ácido Benzóico)/ g | 0.85097 | 0.85713 | 1.04113 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00411 | 0.00360 | 0.00410 |
| $\Delta T_{ad}^{`}$ / K | 1.08999 | 1.09756 | 1.33753 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 15.52 | 15.53 | 15.75 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.44 | 16.45 | 16.87 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -1.8 | -1.3 | -17.1 |
| $-\Delta U$(AB)/ J | 22492.80 | 22655.50 | 27519.63 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 66.75 | 58.46 | 66.58 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 0.45 | 0.47 | 0.71 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.17 | 1.13 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 3.30 | 1.65 | 0.00 |
| $\varepsilon_{cal}$/ (J·K$^{-1}$) | 20687.53 | 20684.88 | 20681.95 |

### 3.3.3- Auxiliares de combustão

De acordo com o objectivo, as substâncias auxiliares de combustão podem ser divididas em dois grupos:[4] (1) as que são usadas para iniciar, moderar ou intensificar, e para controlar o curso da reacção de combustão do composto em estudo, e (2) as que são usadas para a dissolução e conversão dos produtos da combustão em produtos secundários facilmente analisáveis.

Alguns dos compostos estudados neste trabalho originam combustões incompletas, devido a uma prensagem deficiente e/ou características explosivas dos mesmos, pelo que foi necessário adicionar uma substância auxiliar de combustão do primeiro grupo *n*-hexadecano (Algrich 99+%, Gold label). Esta substância, por se queimar com grande facilidade e completamente, permite obter combustões limpas dos compostos a que é adicionada.

Os valores das energias específicas de combustão padrão das amostras de *n*-hexadecano usadas nas experiências de combustão dos compostos são apresentados na tabela 3.3. Dois dos valores $-(47164.7 \pm 2.7)$ J·g$^{-1}$ [33] e $-(47160.3 \pm 3.1)$ J·g$^{-1}$ [32] foram determinados por outros investigadores. Os resultados das experiências de combustão de uma das amostras de

*n*-hexadecano utilizadas que conduziram ao valor de energia específica de combustão padrão $-(47145.8 \pm 1.3)\ J \cdot g^{-1}$ são apresentados na tabela 3.6 (secção 3.4.- Resultados experimentais).

Tabela 3.3- Energias específicas de combustão padrão do *n*-hexadecano.

| Composto estudado | $\Delta_c u^o_{hex}$ / J·g$^{-1}$ |
|---|---|
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH; 2-(MeO)-4-$(NO_2)$PhOH | $-(47164.7 \pm 2.7)$[33] |
| 2-(MeO)-5-$(NO_2)$PhOH; 4-(MeO)-2-$(NO_2)$PhOH; 2-OH-3-MeQ; 2,6-DClPyz; 2,3-DClQ; | $-(47145.8 \pm 1.3)$ |
| 2,3,6,7-TetraClQ | $-(47160.3 \pm 3.1)$[32] |

Nas experiências de combustão dos compostos contendo cloro em bomba rotativa adicionou-se à bomba uma solução aquosa de óxido de arsénio (III) (substância auxiliar do segundo grupo) com o objectivo de reduzir todo o cloro molecular formado a ião cloreto e por rotação da bomba obter uma solução final homogénea de fácil caracterização, qualitativa e quantitativa.

### 3.3.4- Energia de combustão padrão

A variação de energia associada ao processo de combustão do composto em estudo, realizado nas condições de bomba, à temperatura de referência de 298.15 K, $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$, é derivada da variação de temperatura observada corrigida para condições adiabáticas, $\Delta T_{ad}$, e do valor estabelecido para o equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia, $\varepsilon_{cal}$, considerando o ciclo termoquímico apresentado na figura seguinte:

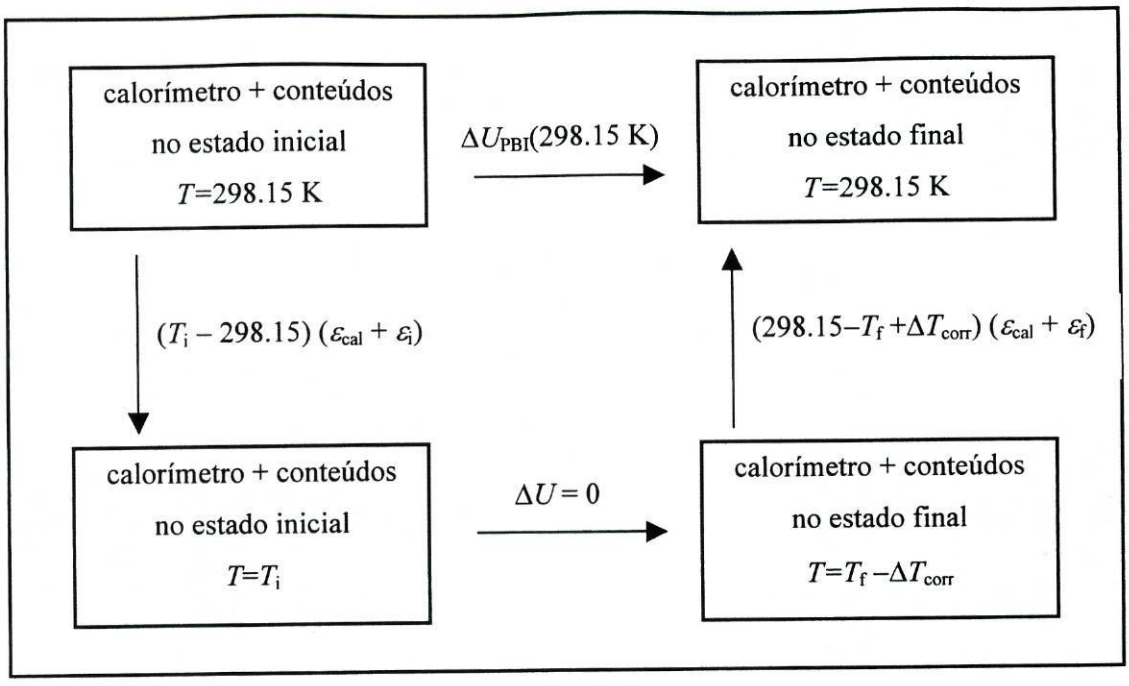



Figura 3.7- Ciclo termoquímico para o cálculo da variação de energia interna associada ao processo de bomba, a 298.15 K, $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$.

Deste ciclo deduz-se a seguinte relação

$$\Delta U_{PBI}(298.15\ K) = (T_i - 298.15)(\varepsilon_{cal} + \varepsilon_i) + (298.15 - T_f + \Delta T_{corr})(\varepsilon_{cal} + \varepsilon_f) \qquad (3.30)$$

ou de outro modo,

$$\Delta U_{PBI}(298.15\ K) = (T_i - 298.15)\varepsilon_i + (298.15 - T_f + \Delta T_{corr})\varepsilon_f - \Delta T_{ad}\varepsilon_{cal} \qquad (3.31)$$

No estabelecimento da equação (3.30) admite-se que, para os intervalos de temperatura [$T_i$; $T$=298.15 K] e [$T_f - \Delta T_{corr}$; $T$=298.15 K], os valores, respectivamente, de ($\varepsilon_{cal} + \varepsilon_i$) e ($\varepsilon_{cal} + \varepsilon_f$) são constantes. Os valores de $\varepsilon_i$ e $\varepsilon_f$ são calculados para cada experiência do composto em estudo pelo somatório das capacidades caloríficas dos conteúdos da bomba, antes e após a combustão, respectivamente.

Nas experiências de combustão realizadas no calorímetro de bomba estática a ignição da amostra é realizada à temperatura $T_i$ = 298.15 K, pelo que para a cálculo de $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$ é necessário conhecer apenas $\varepsilon_f$ uma vez que o primeiro termo ($T_i$ – 298.15) na equação (3.31) se anula. Por outro lado, as experiências realizadas no calorímetro de bomba rotativa foram

planeadas de modo que a temperatura final do processo de combustão fosse o mais próxima possível de 298.15 K. No entanto, dada a dificuldade de tal procedimento, além do conhecimento de $\varepsilon_i$, é necessário ter em conta o termo $(298.15 - T_f + \Delta T_{corr})\varepsilon_f$, embora este corresponda a um valor muito pequeno.

Depois de subtraídas, à variação isotérmica de energia interna, $\Delta U_{PBI}$, as contribuições energéticas relativas a reacções laterais e a reacções de combustão de substâncias auxiliares, obtém-se o valor da variação de energia interna associado a uma reacção de combustão "termodinamicamente desinteressante"[34] pois depende das condições experimentais utilizadas.

Este facto foi primeiramente evidenciado por Washburn,[35] em 1933, que propôs correcções aos resultados calorimétricos experimentais, de modo a obter o valor da variação de energia interna associado à reacção de combustão em condições padrão, isto é, à reacção na qual todos os reagentes e produtos se encontram nos respectivos estados padrão ($p^\circ = 0.10$ MPa).

O valor da variação de energia interna associada ao processo de combustão realizado nas condições de bomba, à temperatura de referência de 298.15 K, $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$, pode ser relacionado com o valor correspondente nas condições padrão com base no esquema hipotético apresentado na figura seguinte

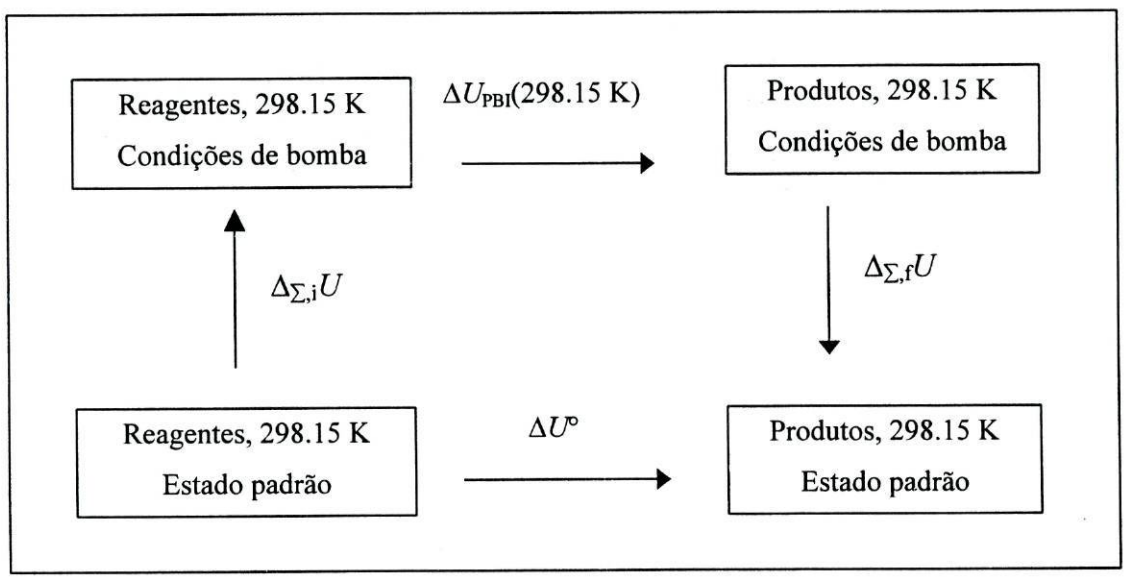



Figura 3.8- Esquema para a conversão do valor de $\Delta U_{PBI}(298.15\ K)$ às condições padrão.

De acordo com este esquema a variação de energia interna para o processo de combustão em condições padrão, $\Delta U^\circ$, é derivada de $\Delta U_{PBI}$ pela equação

$$\Delta U^\circ = \Delta U_{PBI} + \Delta_{\Sigma,f}U + \Delta_{\Sigma,i}U \qquad (3.32)$$

em que as parcelas ($\Delta_{\Sigma,f}U + \Delta_{\Sigma,i}U$) constituem as designadas correcções de Washburn, $\Delta U_\Sigma$, ou seja,

$$\Delta_\Sigma U = \Delta_{\Sigma,f}U + \Delta_{\Sigma,i}U \qquad (3.33)$$

O valor da energia do processo de bomba isotérmico é medido experimentalmente e as energias $\Delta_{\Sigma,i}U$ e $\Delta_{\Sigma,f}U$ correspondem a processos hipotéticos cujos valores são obtidos por cálculo.

Em 1933 Washburn[35] descreveu em detalhe as correcções a aplicar aos resultados experimentais de compostos contendo somente carbono, hidrogénio e oxigénio. Posteriormente vários investigadores estenderam estas correcções a compostos contendo outros elementos. Hubbard, Scott e Waddington[26] apresentaram um tratamento sistemático para compostos orgânicos contendo enxofre que com as modificações apropriadas foi usado para compostos orgânicos contendo azoto[36] e halógeneos.[37,38]

As contribuições energéticas mais significativas para o cálculo de $\Delta_{\Sigma,i}U$ são devidas aos seguintes processos:

- vaporização de água até à saturação da fase gasosa existente na bomba;
- compressão das fases gasosa, líquida e sólida de $p = 0.10$ a $p = 3.04$ MPa;
- dissolução da fase gasosa na fase líquida (água ou solução aquosa).

Para o cálculo de $\Delta_{\Sigma,f}U$, as contribuições energéticas mais significativas são devidas aos seguintes processos:

- descompressão das fases gasosa, líquida e sólida até à pressão de $p = 0.10$ MPa;
- remoção de gases da fase líquida;
- diluição da fase líquida até se obter uma solução com a concentração de referência;
- condensação do vapor de água existente.

O valor da energia específica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ_{comp}$, a $T$ = 298.15 K, do composto em estudo é, então, calculado a partir da equação

$$\Delta_c u^\circ_{comp} = \frac{\Delta U_{PBI} - \sum_i \Delta_c U_i - \sum_j \Delta_r U_j - \Delta U_\Sigma + \Delta U_{carb}}{m_{comp}} \qquad (3.34)$$

em que $\Delta U_{carb}$ representa a energia de combustão do carbono formado em combustões incompletas (corresponde ao produto entre a massa de carbono e o respectivo valor de energia específica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ_{carb}$ = -33 kJ·g$^{-1}$,[25]), $m_{comp}$ é a massa de amostra de composto (expressa em gramas), $\sum_i \Delta_c U_i$ representa o somatório das energias de combustão padrão de substâncias auxiliares, nomeadamente:

$\Delta U$(algodão) representa a energia de combustão do fio de algodão de fórmula empírica $CH_{1.686}O_{0.8431}$ correspondente ao produto entre a massa de algodão e o valor da energia específica de combustão padrão do algodão, $\Delta_c u^\circ_{alg}$ = -16250 J·g$^{-1}$;[19]

$\Delta U$(melinex) representa a energia de combustão do melinex, correspondente ao produto entre a massa de melinex e o valor da energia específica de combustão padrão do melinex, $\Delta_c u^\circ_{mel}$ = -22902 ± 5 J·g$^{-1}$;[39]

$\Delta U$(*n*-hexadecano) representa a energia de combustão do *n*-hexadecano, que resulta do produto entre a massa de *n*-hexadecano e o valor da energia específica de combustão padrão do *n*-hexadecano, $\Delta_c u^\circ_{hex}$ (os valores de $\Delta_c u^\circ_{hex}$ das amostras de *n*-hexadecano utilizadas neste trabalho encontram-se registados na tabela 3.3)

e $\sum_j \Delta_r U_j$ representa o somatório das energias padrão associadas a reacções laterais, designadamente:

$\Delta U(HNO_3)$ representa a energia de formação de uma solução de ácido nítrico 0.1 mol·dm$^{-3}$ de acordo com a equação

$$\frac{1}{2}N_2\,(g) + \frac{5}{4}\,O_2\,(g) + \frac{1}{2}\,H_2O\,(l) \rightarrow HNO_3\,(aq)$$

correspondente ao produto entre a quantidade de substância de ácido nítrico formada e o valor de $\Delta U^{\circ}_{m}(HNO_3) = -59.7$ kJ·mol$^{-1}$;[24]

$\Delta U$(ignição) representa a energia de ignição calculada por $\Delta U_{ign} = -\frac{1}{2}C(V_i^2 - V_f^2)$, em que C é a capacidade do condensador e $V_i$ e $V_f$ os valores da diferença de potencial no condensador, antes e após a descarga, respectivamente;

$\Delta U(As_2O_3)$ representa a energia de oxidação da solução de óxido de arsénio (III) de acordo com a equação $As_2O_3(aq) + O_2(g) \rightarrow As_2O_5(aq)$[40] calculada, conforme descrito por Hu *et al.*,[41] usando a média das energias de oxidação do $As_2O_3$ (aq) por $Br_2(l)$[40] e $Cl_2(g)$[42] e tendo em conta a energia de ionização do ácido arsénico[43] em soluções ácidas;

$\Delta U(H_2PtCl_6)$ representa a energia de oxidação da platina a $H_2PtCl_6(aq)$ de acordo com a equação $6\,HCl(aq) + O_2(g) + Pt(s) \rightarrow H_2PtCl_6(aq) + 2\,H_2O(l)$ determinada com base na perda de massa do cadinho e no valor $\Delta U(H_2PtCl_6) = 248.5$ kJ·mol$^{-1}$.[24]

Em cada experiência em bomba estática o cálculo da energia específica de combustão padrão do composto em estudo foi efectuado usando uma folha de cálculo do programa Excel, designada por Washburn.XLS.[44] Para os compostos estudados em bomba rotativa usou-se um programa desenvolvido por Ferrão e Matos designado por WASHCHNCl.[45]

### 3.3.5- Entalpia molar de combustão e de formação padrão

O valor da energia de combustão padrão obtido para o composto em estudo, $\Delta_c u°$, refere-se à reacção de combustão idealizada representada pelas equações químicas:

- para os compostos de fórmula empírica $C_aH_bO_cN_d$

$$C_aH_bO_cN_d(cr, l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(g) \longrightarrow a\, CO_2(g) + \frac{b}{2} H_2O(l) + \frac{d}{2} N_2(g) \qquad (3.35)$$

- para os compostos de fórmula empírica $C_aH_bO_cN_dCl_e$

$$C_aH_bO_cN_dCl_e(cr, l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{e}{4} - \frac{c}{2}\right) O_2(g) + \left(600d - \frac{b}{2} + \frac{e}{2}\right) H_2O(l) \longrightarrow$$

$$\longrightarrow a\, CO_2(g) + e\, (HCl \text{ em } 600H_2O)(l) + \frac{d}{2} N_2(g) \qquad (3.36)$$

A entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ$, é calculada a partir da energia molar de combustão padrão, $\Delta_c U_m^\circ$, pela equação

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta nRT \qquad (3.37)$$

em que $\Delta n$ é a variação da quantidade de substância das espécies gasosas envolvidas na reacção de combustão considerada e $R$ a constante dos gases perfeitos. Com base no valor de $\Delta_c H_m^\circ$ e nos valores das entalpias molares de formação padrão de todas as outras espécies envolvidas na reacção de combustão, a $T = 298.15$ K, (tabela 3.4) pode calcular-se a entalpia molar de formação padrão do composto em estudo.

Tabela 3.4- Entalpias molares de formação padrão de $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ e HCl em 600 $H_2O(l)$, a $T = 298.15$ K.

| | $\Delta_c H_m^{\circ (25)}$/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|
| $CO_2$, g | –(393.51 ± 0.13) |
| $H_2O$, l | –(285.830 ± 0.042) |
| HCl em 600 $H_2O$, l | –(166.540 ± 0.005) |

### 3.3.6- Intervalo de incerteza

Os resultados experimentais são apresentados na forma $\bar{x} \pm s(\bar{x})$ em que $\bar{x}$ é a média de n determinações independentes ($n \geq 6$) e $s(\bar{x})$ corresponde ao desvio padrão da média calculado pela equação

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \qquad (3.38)$$

Considerando uma distribuição Gaussiana dos resultados e para um nível de confiança de 95%, o intervalo de incerteza associado à média de n resultados experimentais em que $n \geq 6$ corresponde ao dobro do desvio padrão da média.[46]

O cálculo do intervalo de incerteza associado aos parâmetros termoquímicos derivados dos resultados experimentais foi efectuado de acordo com o sugerido por F. D. Rossini[47] e mais tarde por G. Olofsson[46] e correspondem ao dobro do desvio padrão global da média da energia de combustão, $s(\Delta_c U_m^{\circ})_{global}$, calculado pela equação

$$s(\Delta_c U_m^{\circ})_{global} = \Delta_c U_m^{\circ}\left[\left(\frac{s(\Delta_c u_{comp}^{\circ})}{\Delta_c u_{comp}^{\circ}}\right)^2 + \left(\frac{s(\varepsilon_{cal})}{\varepsilon_{cal}}\right)^2 + \left(\sum_i \frac{s_i(\Delta_c u^{\circ}{}_{aux})}{\Delta_c u^{\circ}{}_{aux}}\right)^2 + \left(\frac{s(\Delta_c u_{AB})}{\Delta_c u_{AB}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3.39)$$

em que as parcelas representam, respectivamente, os valores relativos dos desvios padrão da média da energia de combustão padrão do composto em estudo, $\Delta_c u^{\circ}_{comp}$, do equivalente energético do calorímetro, $\varepsilon_{cal}$, da energia de combustão de substâncias auxiliares, $\Delta_c u^{\circ}_{aux}$, e da energia de combustão do ácido benzóico, $\Delta_c u_{AB}$.

### 3.4- Resultados experimentais

#### 3.4.1- Energias de combustão padrão

Os valores das energias de combustão padrão dos compostos estudados no calorímetro de bomba estática foram calculados com base na massa de dióxido de carbono formada no processo de combustão, depois de descontada a massa proveniente da reacção de combustão de substâncias auxiliares e de algum pequeno resíduo de carbono, eventualmente formado.

Na tabela 3.5 encontram-se registados os valores médios da razão entre as massas de dióxido de carbono obtida e calculada para cada um dos compostos e o respectivo desvio padrão da média. Nas experiências em que ocorreram problemas na técnica de recolha, impossibilitando a análise quantitativa de dióxido de carbono, a massa inicial de composto foi corrigida usando o valor médio das recolhas bem sucedidas. Na mesma tabela são, também, apresentados os valores das massas volúmicas dos compostos.

Os valores das massas volúmicas dos compostos clorados foram estimados (com base na massa e volume da pastilha da amostra de composto), à excepção da 2-cloropirazina, cujo valor é $\rho^{(49)}$ =1.283 g·cm$^{-3}$. Para os cloronitrofenóis o valor de massa volúmica usado foi de 1.25 g·cm$^{-3}$, para a 2,6-dicloropirazina de 1.20 g·cm$^{-3}$ e para a 2,3-dicloro- e 2,3,6,7-tetracloroquinoxalinas de 1.30 g·cm$^{-3}$.

Tabela 3.5- Razão entre os valores de massas de dióxido de carbono obtida e calculada para cada composto estudado.

| Composto | $\rho^{(48,49)}$/ g·cm$^{-3}$ | $\frac{m\ CO_2\ \text{obtida}}{m\ CO_2\ \text{calculada}}$ |
|---|---|---|
| 2-*t*-BuPhOH (l) | 0.9783 | 99.91 ± 0.01 |
| 3-*t*-BuPhOH (cr) | 0.90 [a)] | 99.95 ± 0.02 |
| 4-*t*-BuPhOH (cr) | 0.908 | 99.96 ± 0.02 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 0.86 [a)] | 99.93 ± 0.04 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 0.86 [a)] | 99.90 ± 0.01 |
| 2-(MeO)PhOH (l) | 1.129 | 99.93 ± 0.01 |
| 3-(MeO)PhOH (l) | 1.131 | 99.92 ± 0.02 |
| 4-(MeO)PhOH (cr) | 1.10 [a)] | 99.96 ± 0.02 |
| 2,3-(MeO)$_2$PhOH (l) | 1.182 | 99.99 ± 0.03 |
| 2,6-(MeO)$_2$PhOH (cr) | 1.04 [a)] | 99.98 ± 0.01 |
| 3,5-(MeO)$_2$PhOH (cr) | 1.12 [a)] | higroscópico |
| 3,4,5-(MeO)$_3$PhOH (cr) | 1.08 [a)] | 99.96 ± 0.01 |
| 2-(MeO)-4-($NO_2$)PhOH (cr) | 1.18 [a)] | 100.03 ± 0.02 |
| 2-(MeO)-5-($NO_2$)PhOH (cr) | 1.00 [a)] | 99.98 ± 0.01 |
| 4-(MeO)-2-($NO_2$)PhOH (cr) | 1.20 [a)] | 99.97 ± 0.02 |
| 2-CNPhOH (cr) | 1.1052 | 100.03 ± 0.04 |
| 3-CNPhOH (cr) | 1.10 [a)] | 100.05 ± 0.03 |
| 4-CNPhOH (cr) | 1.10 [a)] | 100.00 ± 0.02 |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ (l) | 1.084 | 99.89 ± 0.02 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ (l) | 1.055 | 100.00 ± 0.02 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ (cr) | 1.053 | 100.02 ± 0.01 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ (cr) | 1.112 | 100.02 ± 0.01 |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ (cr) | 1.04 [a)] | 100.00 ± 0.03 |
| 2-EtPy (l) | 0.937 | 99.82 ± 0.03 |
| 4-EtPy (l) | 0.942 | 99.78 ± 0.04 |
| EtPyz (l) | 0.984 | 99.72 ± 0.03 |
| 2,3-DEtPyz (l) | 0.963 | 99.98 ± 0.03 |
| 2-OH-3-MeQ (cr) | 1.13 [a)] | 100.07 ± 0.02 |
| 2,3-DOHPy (cr) | 1.13 [a)] | 99.99 ± 0.02 |
| CNPyz (l) | 1.174 | 99.90 ± 0.02 |
| 2,3-DCNPyz (cr) | 1.13 [a)] | 99.99 ± 0.01 |

[a)] Valor estimado com base na massa e volume da pastilha da amostra de composto.

Os resultados experimentais de cada experiência de combustão efectuada no calorímetro de bomba estática são apresentados nas tabelas 3.6 a 3.37.

As energias de combustão padrão para os compostos contendo cloro foram determinadas por calorimetria de combustão em bomba rotativa e os resultados obtidos nas experiências realizadas são apresentados nas tabelas 3.38 a 3.44.

Na parte inferior de cada tabela encontra-se registado o valor médio da energia de combustão padrão, a $T = 298.15$ K, e respectivo desvio padrão da média. O termo $\Delta m(H_2O)$ nas referidas tabelas corresponde à diferença entre a massa de água adicionada ao vaso calorimétrico e o valor de massa de água de referência, 3119.6 g e 4063.3 g, respectivamente, para o calorímetro de bomba estática e de bomba rotativa.

Tabela 3.6- Energia de combustão padrão do *n*-hexadecano, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.58732 | 0.58352 | 0.60928 | 0.57092 | 0.58284 | 0.58589 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00264 | 0.00243 | 0.00279 | 0.00265 | 0.00290 | 0.00248 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.73060 | 1.71919 | 1.79523 | 1.68206 | 1.71738 | 1.72592 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 17.70 | 17.67 | 17.87 | 17.60 | 17.67 | 17.69 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 27744.11 | 27561.14 | 28781.29 | 26967.18 | 27532.84 | 27670.51 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.04 | 1.01 | 0.99 | 1.22 | 0.98 | 0.99 |
| $\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.14 | 1.16 | 1.13 | 1.11 | 1.11 | 1.13 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 7.29 | 7.23 | 7.63 | 7.04 | 7.22 | 7.26 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 42.87 | 39.46 | 45.31 | 43.04 | 47.10 | 40.28 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 47149.37 | 47148.82 | 47147.83 | 47142.80 | 47142.32 | 47143.41 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 47145.8 ± 1.3 | | | | | | |

Tabela 3.7- Energia de combustão padrão do 2-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.67061 | 1.46924 | 1.67399 | 2.08192 | 1.38577 |
| $m$(composto)/ g | 0.60899 | 0.50920 | 0.44779 | 0.51149 | 0.65685 | 0.42198 |
| $m$(melinex)/ g | 0.06979 | 0.07559 | 0.06765 | 0.07544 | 0.06617 | 0.06422 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00412 | 0.00352 | 0.00377 | 0.00394 | 0.00370 | 0.00376 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.54009 | 1.31212 | 1.15448 | 1.31631 | 1.64774 | 1.08840 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.94 | 16.57 | 16.02 | 16.58 | 16.79 | 15.94 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.1 | -0.1 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 24692.66 | 21035.98 | 18509.50 | 21103.71 | 26417.70 | 17449.97 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 3.19 | 4.90 | 3.40 | 4.11 | 2.42 | 1.62 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 33.00 | 33.00 | 0.00 | 33.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.62 | 0.49 | 0.53 | 0.58 | 0.57 | 0.57 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 11.78 | 9.97 | 8.63 | 10.02 | 12.67 | 8.10 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1598.22 | 1731.17 | 1549.33 | 1727.75 | 1515.52 | 1470.74 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 66.91 | 57.16 | 61.22 | 63.99 | 60.09 | 61.06 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 37787.06 | 37769.62 | 37784.21 | 37792.06 | 37796.19 | 37776.39 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 37784.3 ± 4.0 | | | | | | |

Tabela 3.8- Energia de combustão padrão do 3-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.91192 | 1.97074 | – | – | 1.99314 | 1.92835 |
| $m$(composto)/ g | 0.64137 | 0.65054 | 0.67059 | 0.70589 | 0.65441 | 0.67807 | 0.65597 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00380 | 0.00374 | 0.00378 | 0.00390 | 0.00404 | 0.00408 | 0.00406 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.50759 | 1.52915 | 1.57674 | 1.65899 | 1.53856 | 1.59445 | 1.54279 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.60 | 16.96 | 16.72 | 17.16 | 16.98 | 17.06 | 16.99 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | -0.1 | 0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(PBI)/ J | 24156.75 | 24502.12 | 25264.95 | 26584.31 | 24652.29 | 25549.27 | 24720.73 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.91 | 1.31 | 1.41 | 1.83 | 1.16 | 2.13 | 1.47 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.57 | 0.52 | 0.57 | 0.92 | 0.92 | 0.76 | 0.92 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 10.89 | 11.07 | 11.47 | 12.17 | 11.15 | 11.63 | 11.19 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 61.71 | 60.74 | 61.39 | 63.34 | 65.61 | 66.26 | 65.93 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 37547.23 | 37551.08 | 37564.10 | 37549.83 | 37550.54 | 37560.27 | 37564.55 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 37555.4 ± 2.8 | | | | | | | |

Tabela 3.9- Energia de combustão padrão do 4-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 2.04410 | – | 1.87211 | – | 1.95208 | 1.98065 | – |
| $m$(composto)/ g | 0.68720 | 0.69567 | 0.69702 | 0.63703 | 0.63383 | 0.66409 | 0.67403 | 0.64473 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00402 | 0.00371 | 0.00378 | 0.00360 | 0.00385 | 0.00401 | 0.00368 | 0.00363 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.61803 | 1.63792 | 1.64116 | 1.49945 | 1.49172 | 1.56294 | 1.58580 | 1.51690 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 17.09 | 16.81 | 17.13 | 16.58 | 16.57 | 17.01 | 16.72 | 16.94 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | -0.1 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 25941.86 | 26259.61 | 26312.77 | 24039.90 | 23915.33 | 25058.48 | 25423.87 | 24320.22 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.88 | 1.76 | 1.61 | 2.24 | 2.26 | 1.36 | 2.48 | 1.10 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.30 | 0.10 | 0.32 | 0.47 | 0.53 | 0.49 | 0.24 | 0.35 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 11.80 | 11.98 | 12.00 | 10.81 | 10.75 | 11.35 | 11.55 | 10.96 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 65.28 | 60.25 | 61.39 | 58.46 | 62.52 | 65.12 | 59.76 | 58.95 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 37634.75 | 37640.72 | 37642.32 | 37624.48 | 37611.46 | 37615.62 | 37609.36 | 37610.88 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 37623.7 ± 4.9 | | | | | | | | |

Tabela 3.10- Energia de combustão padrão do 2,4-di*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | – | – | – | – | 1,90489 | 1,95239 | 2,00034 |
| $m$(composto)/ g | 0.73818 | 0.71133 | 0.73340 | 0.60451 | 0,65379 | 0,63557 | 0,65151 | 0,66773 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00396 | 0.00370 | 0.00338 | 0.00357 | 0.00350 | 0.00428 | 0.00422 | 0.00392 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.84889 | 1.78159 | 1.83724 | 1.51530 | 1.63858 | 1.59329 | 1.63304 | 1.67336 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 17.57 | 17.47 | 17.51 | 17.00 | 17.20 | 16.80 | 16.86 | 16.93 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | -0.1 | -0.1 | -0.1 | -0.2 | 0.2 | 0.0 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 29644.12 | 28564.15 | 29456.45 | 2294.02 | 26270.15 | 25546.07 | 26182.14 | 26828.70 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 4.33 | 2.89 | 8.84 | 6.69 | 6.93 | 7.46 | 8.06 | 7.88 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.18 | 1.17 | 1.20 | 0.54 | 0.52 | 0.24 | 0.39 | 0.40 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.16 | 11.63 | 12.06 | 9.61 | 10.53 | 10.20 | 10.51 | 10.81 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 64.31 | 60.09 | 54.89 | 57.98 | 5.84 | 69.51 | 68.53 | 63.66 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 40047.33 | 40049.44 | 40059.26 | 40064.18 | 40066.89 | 40056.42 | 40052.57 | 40055.04 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 40056.4 ± 2.4 | | | | | | | | |

Tabela 3.11- Energia de combustão padrão do 2,6-di*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2$, total)/ g | – | 1.90940 | – | – | 2.08467 | 1.97888 | – | 1.91958 | 1.93662 | 2.08062 |
| $m$(composto)/ g | 0.64233 | 0.63701 | 0.62269 | 0.46062 | 0.69603 | 0.66068 | 0.65445 | 0.64072 | 0.64628 | 0.69438 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00404 | 0.00442 | 0.00429 | 0.00390 | 0.00382 | 0.00367 | 0.00423 | 0.00386 | 0.00414 | 0.00436 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.61577 | 1.60114 | 1.56581 | 1.15996 | 1.74849 | 1.66124 | 1.64505 | 1.60926 | 1.62427 | 1.74528 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 17.12 | 17.12 | 16.74 | 16.42 | 17.37 | 16.90 | 17.20 | 16.82 | 16.84 | 17.04 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | -0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 25896.14 | 25661.66 | 25094.83 | 18590.01 | 28033.28 | 26634.33 | 26375.94 | 25802.16 | 26040.82 | 27981.97 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 10.09 | 8.48 | 8.36 | 6.15 | 7.88 | 7.40 | 7.46 | 7.64 | 7.52 | 7.94 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.18 | 1.18 | 1.18 | 1.19 | 0.46 | 0.57 | 0.42 | 0.49 | 0.46 | 0.46 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 10.32 | 10.23 | 9.96 | 7.04 | 11.36 | 10.67 | 10.55 | 10.32 | 10.41 | 11.33 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 65.61 | 71.78 | 69.67 | 63.34 | 62.04 | 59.60 | 68.70 | 62.69 | 67.23 | 70.81 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 40180.19 | 40140.64 | 40157.48 | 40189.94 | 40158.53 | 40195.09 | 40169.32 | 40143.93 | 40160.92 | 40167.39 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 40166.3 ± 5.7 | | | | | | | | | | |

Tabela 3.12- Energia de combustão padrão do 2-metoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 2.07387 | 1.42453 | – | 2.47205 | 1.56653 | – | 1.74025 | 1.66197 | 2.12180 | 2.00714 |
| $m$(composto)/ g | 0.77995 | 0.51919 | 0.50104 | 0.93920 | 0.57778 | 0.65913 | 0.64455 | 0.61229 | 0.79812 | 0.75152 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05829 | 0.05746 | 0.05796 | 0.05965 | 0.05600 | 0.05968 | 0.05919 | 0.06013 | 0.05957 | 0.05973 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00297 | 0.00279 | 0.00293 | 0.00289 | 0.00274 | 0.00272 | 0.00318 | 0.00295 | 0.00293 | 0.00330 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.49475 | 1.02238 | 0.99033 | 1.78251 | 1.12506 | 1.27743 | 1.25010 | 1.19379 | 1.52828 | 1.44520 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.83 | 16.13 | 16.07 | 17.28 | 16.28 | 16.51 | 16.47 | 16.38 | 16.89 | 16.76 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.2 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 23951.97 | 16381.54 | 15867.53 | 28562.37 | 18026.48 | 20468.68 | 20030.71 | 19128.33 | 24488.71 | 23157.28 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 2.01 | 1.01 | 1.39 | 1.49 | 1.03 | 1.36 | 1.49 | 1.74 | 1.82 | 1.90 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.00 | 0.97 | 0.97 | 0.92 | 0.83 | 0.69 | 1.00 | 0.61 | 0.95 | 0.80 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 15.08 | 9.96 | 9.62 | 18.41 | 11.03 | 12.68 | 12.39 | 11.79 | 15.47 | 14.54 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1335.05 | 1315.86 | 1327.51 | 1366.12 | 1282.50 | 1366.80 | 1355.61 | 1377.08 | 1364.29 | 1367.94 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 48.23 | 45.31 | 47.58 | 46.93 | 44.50 | 44.17 | 51.64 | 47.91 | 47.58 | 53.59 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28912.88 | 28907.39 | 28900.81 | 28884.69 | 28880.53 | 28891.08 | 28870.65 | 28890.23 | 28891.14 | 28899.44 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28892.9 ± 4.0

Tabela 3.13- Energia de combustão padrão do 3-metoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 2.07885 | – | 2.00128 | 2.32843 | 1.96486 | 1.81088 | – | – |
| $m$(composto)/ g | 0.78014 | 0.82739 | 0.75187 | 0.87925 | 0.73605 | 0.67369 | 0.73133 | 0.88027 |
| $m$(melinex)/ g | 0.06030 | 0.05914 | 0.05722 | 0.06209 | 0.05829 | 0.05848 | 0.05951 | 0.06063 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00292 | 0.00314 | 0.00270 | 0.00262 | 0.00294 | 0.00314 | 0.00305 | 0.00276 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.49377 | 1.57786 | 1.43812 | 1.67508 | 1.41117 | 1.30046 | 1.40538 | 1.67403 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.84 | 16.97 | 16.44 | 17.11 | 16.72 | 16.55 | 16.70 | 17.11 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.1 | 0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 23935.04 | 25282.63 | 23042.77 | 26841.36 | 22611.94 | 20838.29 | 22519.13 | 26825.24 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 2.02 | 2.01 | 1.96 | 2.30 | 1.76 | 1.62 | 1.69 | 2.53 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.00 | 0.95 | 0.84 | 0.95 | 1.00 | 1.00 | 0.58 | 0.57 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 15.12 | 16.06 | 14.49 | 17.20 | 14.19 | 12.97 | 14.11 | 17.18 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1380.96 | 1354.46 | 1310.37 | 1422.09 | 1335.05 | 1339.39 | 1362.92 | 1388.50 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 47.42 | 50.99 | 43.85 | 42.55 | 47.75 | 50.99 | 49.53 | 44.82 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28826.26 | 28835.45 | 28823.15 | 28838.52 | 28818.95 | 28844.60 | 28838.28 | 28822.57 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28831.0 ± 3.3 | | | | | | | | |

Tabela 3.14- Energia de combustão padrão do 4-metoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 2.26829 | 2.27645 | 2.29219 | 2.31392 | 2.29822 |
| $m$(composto)/ g | 0.73041 | 0.91160 | 0.91470 | 0.92117 | 0.92983 | 0.92334 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00348 | 0.00372 | 0.00401 | 0.00382 | 0.00396 | 0.00421 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.31499 | 1.64015 | 1.64684 | 1.65847 | 1.67316 | 1.66214 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.27 | 17.08 | 16.77 | 16.79 | 16.82 | 16.80 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 21082.14 | 26297.86 | 26403.24 | 26590.43 | 26826.71 | 26649.98 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.33 | 1.40 | 1.63 | 1.39 | 1.30 | 1.52 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.82 | 16.49 | 16.56 | 16.69 | 16.87 | 16.74 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 56.52 | 60.41 | 65.12 | 62.04 | 64.31 | 68.37 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28765.88 | 28761.50 | 28773.75 | 28778.33 | 28761.87 | 28768.14 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28768.2 ± 2.7 | | | | | | |

Tabela 3.15- Energia de combustão padrão do 2,3-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.59529 | – | – | 1.75372 | 1.81678 | – | 1.76134 | 1.82733 |
| $m$(composto)/ g | 0.73912 | 0.63510 | 0.80881 | 0.78299 | 0.70606 | 0.74205 | 0.72966 | 0.70948 | 0.73989 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05639 | 0.06136 | 0.05861 | 0.06076 | 0.05962 | 0.05915 | 0.05993 | 0.05957 | 0.05822 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00278 | 0.00269 | 0.00255 | 0.00275 | 0.00290 | 0.00290 | 0.00244 | 0.00286 | 0.00262 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.31549 | 1.14813 | 1.43397 | 1.39373 | 1.26519 | 1.31370 | 1.30329 | 1.27011 | 1.31810 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.72 | 16.13 | 16.60 | 16.53 | 16.36 | 16.42 | 16.70 | 16.65 | 16.73 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.2 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 21079.35 | 18396.43 | 22977.70 | 22332.80 | 20271.84 | 21049.73 | 20883.29 | 20351.04 | 21120.64 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 2.16 | 1.89 | 1.73 | 1.80 | 1.64 | 1.52 | 1.88 | 1.71 | 1.65 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 162.69 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.58 | 0.58 | 0.49 | 0.54 | 0.58 | 0.58 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 13.36 | 11.54 | 14.71 | 14.27 | 12.82 | 13.46 | 13.25 | 12.88 | 13.41 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1291.41 | 1405.18 | 1342.36 | 1391.47 | 1365.43 | 1354.69 | 1372.51 | 1364.29 | 1333.45 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 45.15 | 43.69 | 41.41 | 44.66 | 47.10 | 47.10 | 39.63 | 46.45 | 42.55 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 26689.32 | 26662.68 | 26677.25 | 26667.03 | 26689.33 | 26676.32 | 26663.76 | 26674.65 | 26664.77 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 26673.9 ± 3.4 | | | | | | | | | |

Tabela 3.16- Energia de combustão padrão do 2,6-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | – | 1.92120 | 2.01190 | – | – | 1.82657 | – | 1.69851 |
| $m$(composto)/ g | 0.63512 | 0.90870 | 0.83852 | 0.87844 | 0.78978 | 0.78926 | 0.79687 | 0.74024 | 0.74102 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00406 | 0.00378 | 0.00406 | 0.00400 | 0.00761 | 0.00356 | 0.00414 | 0.00392 | 0.00383 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.05702 | 1.51097 | 1.39461 | 1.46074 | 1.31800 | 1.31186 | 1.32580 | 1.23191 | 1.23419 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.33 | 17.08 | 16.89 | 16.99 | 16.77 | 16.76 | 16.78 | 16.62 | 16.56 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 16936.35 | 24211.63 | 22347.41 | 23407.23 | 21119.09 | 21020.69 | 21243.53 | 19738.92 | 19775.38 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.48 | 1.34 | 1.36 | 2.51 | 1.01 | 1.01 | 0.90 | 0.90 | 7.40 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 6.60 | 6.60 | 3.30 | 6.60 | 0.00 | 6.60 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.77 | 0.76 | 0.72 | 0.92 | 0.83 | 0.83 | 0.83 | 0.83 | 0.92 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 10.27 | 15.33 | 14.00 | 14.75 | 13.14 | 13.06 | 13.22 | 12.16 | 12.19 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 65.93 | 61.39 | 65.93 | 64.96 | 123.59 | 57.81 | 67.23 | 63.66 | 62.20 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 26553.25 | 26564.77 | 26557.15 | 26559.23 | 26565.02 | 26549.65 | 26555.59 | 26560.80 | 26575.09 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 26560.1 ± 2.5 | | | | | | | | | |

Tabela 3.17- Energia de combustão padrão do 3,5-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.76651 | 2.01930 | 1.94030 | 1.87622 | 1.94740 | 1.74019 | 1.96141 | 1.68076 |
| $m$(composto)/ g | 0.77063 | 0.88132 | 0.84687 | 0.81874 | 0.85008 | 0.75952 | 0.85611 | 0.73304 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00406 | 0.00405 | 0.00386 | 0.00396 | 0.00371 | 0.00348 | 0.00387 | 0.00412 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.27667 | 1.45953 | 1.40115 | 1.35640 | 1.40659 | 1.25704 | 1.41755 | 1.21440 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.71 | 16.96 | 16.84 | 16.77 | 16.85 | 16.29 | 16.89 | 16.61 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.1 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 20456.76 | 23386.57 | 22450.96 | 21733.26 | 22538.14 | 20141.69 | 22714.41 | 19458.34 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 0.91 | 6.81 | 8.78 | 8.12 | 8.72 | 7.40 | 6.87 | 0.87 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.92 | 0.93 | 0.93 | 0.93 | 0.92 | 0.93 | 0.93 | 0.92 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.77 | 14.86 | 14.18 | 13.66 | 14.26 | 12.51 | 14.38 | 12.08 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 65.93 | 65.77 | 62.69 | 64.31 | 60.25 | 56.52 | 62.85 | 66.91 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 26441.00 | 26435.57 | 26408.34 | 26438.48 | 26413.97 | 26417.12 | 26432.79 | 26434.52 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 26427.7 ± 4.4 | | | | | | | | |

Tabela 3.18- Energia de combustão padrão do 3,4,5-trimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | – | – | 1.80380 | 1.81415 | – | 1.77872 | 2.08865 | 1.73672 |
| $m$(composto)/ g | 0.47082 | 0.44711 | 0.52522 | 0.51776 | 0.52753 | 0.42008 | 0.45891 | 0.63875 | 0.42129 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | 0.19672 | 0.24135 | 0.37656 | 0.22055 | 0.21727 | 0.26506 | 0.25326 | 0.22830 | 0.26565 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00254 | 0.00266 | 0.00246 | 0.00282 | 0.00254 | 0.00289 | 0.00267 | 0.00318 | 0.00291 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.31770 | 1.41216 | 1.93196 | 1.46205 | 1.46727 | 1.44004 | 1.46612 | 1.67380 | 1.44399 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.95 | 16.81 | 17.76 | 17.21 | 17.22 | 16.87 | 17.23 | 17.59 | 17.19 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.0 | 0.2 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 21114.52 | 22627.34 | 30958.04 | 23427.32 | 23510.98 | 23074.75 | 23492.56 | 26822.36 | 23137.90 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.56 | 1.36 | 1.51 | 1.37 | 1.24 | 1.01 | 1.31 | 1.47 | 1.45 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.21 | 1.21 | 1.21 | 1.21 | 1.20 | 1.21 | 1.20 | 1.20 | 1.16 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 9.72 | 9.96 | 13.52 | 10.91 | 11.03 | 9.84 | 10.36 | 13.24 | 9.87 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | 9278.41 | 11383.15 | 17760.17 | 10402.32 | 10247.43 | 12501.39 | 11945.10 | 10767.83 | 12529.26 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 41.25 | 43.20 | 39.95 | 45.80 | 41.25 | 46.93 | 43.36 | 51.64 | 47.26 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 25025.21 | 25023.95 | 25021.29 | 25041.93 | 25039.01 | 25029.45 | 25040.27 | 25028.54 | 25039.52 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 25032.1 ± 2.7

Tabela 3.19- Energia de combustão padrão do 2-cianofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2$, total)/ g | – | 2.22424 | – | – | – | – | 1.51801 | 1.28956 |
| $m$(composto)/ g | 0.68542 | 0.80585 | 0.49732 | 0.60806 | 0.71461 | 0.56769 | 0.53657 | 0.44812 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05692 | 0.05825 | 0.04892 | 0.04480 | 0.05146 | 0.05100 | 0.05441 | 0.05439 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00432 | 0.00420 | 0.00373 | 0.00384 | 0.00386 | 0.00358 | 0.00355 | 0.00376 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.31520 | 1.53125 | 0.96582 | 1.15831 | 1.35853 | 1.09476 | 1.04330 | 0.88436 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.75 | 15.96 | 15.42 | 15.60 | 15.79 | 15.54 | 15.49 | 15.31 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | -0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 21073.52 | 24535.62 | 15474.66 | 18559.49 | 21768.42 | 17541.62 | 16716.58 | 14169.02 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 39.28 | 45.07 | 30.81 | 35.10 | 40.89 | 33.74 | 32.72 | 26.03 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 16.23 | 19.18 | 11.63 | 14.13 | 16.81 | 13.31 | 12.65 | 10.63 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1303.52 | 1334.13 | 1120.31 | 1025.96 | 1178.56 | 1168.05 | 1246.18 | 1245.72 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 70.16 | 68.21 | 60.58 | 62.36 | 62.69 | 58.14 | 57.65 | 61.06 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28658.53 | 28625.48 | 28653.84 | 28649.71 | 28642.57 | 28655.06 | 28637.79 | 28618.20 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28642.6 ± 5.2 | | | | | | | | |

Tabela 3.20- Energia de combustão padrão do 3-cianofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.66009 | 1.27184 | 1.74427 | 1.83763 | 1.83540 |
| $m$(composto)/ g | 0.63040 | 0.59391 | 0.44590 | 0.62774 | 0.65988 | 0.65980 |
| $m$(melinex)/ g | 0.04694 | 0.05171 | 0.04972 | 0.05026 | 0.05472 | 0.05387 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00339 | 0.00354 | 0.00298 | 0.00354 | 0.00356 | 0.00350 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.20142 | 1.14220 | 0.87270 | 1.20102 | 1.26523 | 1.26325 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.64 | 15.59 | 15.31 | 15.66 | 15.64 | 15.64 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 19250.78 | 18301.82 | 13983.30 | 19243.90 | 20272.70 | 20241.51 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 37.01 | 34.27 | 25.19 | 34.83 | 39.03 | 39.03 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.18 | 1.17 | 1.17 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 14.69 | 13.93 | 10.46 | 14.70 | 15.56 | 15.52 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1075.07 | 1184.27 | 1138.58 | 1151.15 | 1253.26 | 1233.84 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 55.05 | 57.49 | 48.40 | 57.49 | 57.81 | 56.84 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28660.79 | 28641.81 | 28615.14 | 28649.70 | 28650.47 | 28637.60 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28642.6 ± 6.4 | | | | | | |

Tabela 3.21- Energia de combustão padrão do 4-cianofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | – | – | 1.77750 | 2.41336 | 2.55034 |
| $m$(composto)/ g | 0.49931 | 0.84760 | 0.74674 | 0.68513 | 0.93088 | 0.98394 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00356 | 0.00347 | 0.00339 | 0.00350 | 0.00369 | 0.00354 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.89806 | 1.52189 | 1.34097 | 1.23076 | 1.67066 | 1.76601 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.33 | 15.90 | 15.75 | 15.61 | 15.99 | 16.08 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.2 | 0.1 | 0.0 | -0.1 | -0.1 | 0.1 |
| $-\Delta U$(PBI)/ J | 14390.03 | 24386.18 | 21486.43 | 19719.84 | 26768.77 | 28298.19 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 29.55 | 48.35 | 40.72 | 36.93 | 51.20 | 53.73 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 10.69 | 18.92 | 16.49 | 15.03 | 20.99 | 22.34 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 57.81 | 56.35 | 55.05 | 56.84 | 59.93 | 57.49 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28621.08 | 28623.61 | 28621.72 | 28622.09 | 28613.20 | 28623.13 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28620.8 ± 1.6 | | | | | | |

Tabela 3.22- Energia de combustão padrão do 2-metoxi-4-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.70842 | 2.12351 | – | – | 1.84222 | 1.82263 | 1.66030 |
| $m$(composto)/ g | 0.53511 | 0.93548 | 1.16310 | 0.68363 | 0.69054 | 0.65061 | 0.63697 | 0.54291 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | – | – | – | 0.21568 | 0.21137 | 0.21009 | 0.21160 | 0.21457 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00288 | 0.00279 | 0.00310 | 0.00300 | 0.00310 | 0.00240 | 0.00274 | 0.00260 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.67343 | 1.17375 | 1.45904 | 1.49428 | 1.49063 | 1.43499 | 1.42308 | 1.31427 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.36 | 16.14 | 16.14 | 16.44 | 16.43 | 16.37 | 16.36 | 16.21 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.1 | 0.3 | 0.1 | 0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 10789.53 | 18806.46 | 23377.53 | 23941.98 | 23884.73 | 22994.32 | 22802.26 | 21059.14 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 34.45 | 40.24 | 55.88 | 44.06 | 44.42 | 41.07 | 40.12 | 36.72 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.21 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.15 | 1.15 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 9.14 | 16.65 | 21.06 | 14.87 | 14.94 | 14.14 | 13.91 | 12.14 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | – | – | – | 10172.35 | 9969.29 | 9908.84 | 9980.15 | 10119.93 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 46.77 | 45.31 | 50.34 | 48.72 | 50.34 | 38.98 | 44.50 | 42.22 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 19992.08 | 19993.01 | 19988.87 | 19982.71 | 19990.93 | 19966.03 | 19973.36 | 19979.33 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 19983.3 ± 3.5 | | | | | | | | |

Tabela 3.23- Energia de combustão padrão do 2-metoxi-5-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.76347 | – | 1.87908 | 1.78657 | 1.73249 |
| $m$(composto)/ g | 0.56630 | 0.58918 | 0.57737 | 0.64425 | 0.59752 | 0.55847 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | 0.21410 | 0.22064 | 0.21322 | 0.22544 | 0.22315 | 0.22849 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00263 | 0.00260 | 0.00262 | 0.00284 | 0.00279 | 0.00294 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.34163 | 1.38948 | 1.35277 | 1.47266 | 1.40791 | 1.37482 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.51 | 16.66 | 16.54 | 16.70 | 16.63 | 16.59 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.1 | 0.3 | -0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 21507.31 | 22275.75 | 21684.80 | 23607.48 | 22569.40 | 22038.90 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 34.15 | 32.60 | 32.18 | 36.72 | 33.43 | 32.18 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.65 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.10 | 1.11 | 1.10 | 1.16 | 1.06 | 1.10 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.58 | 13.13 | 12.79 | 14.26 | 13.33 | 12.65 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | 10093.69 | 10402.40 | 10052.62 | 10628.51 | 10520.41 | 10772.48 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 42.71 | 42.22 | 42.55 | 46.12 | 45.31 | 47.75 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 19994.84 | 20001.17 | 19993.35 | 19993.34 | 20011.90 | 20005.98 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 20000.1 ± 3.1 | | | | | | |

Tabela 3.24- Energia de combustão padrão do 4-metoxi-2-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência n° | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 2.41200 | 1.88412 | 1.83800 | 2.03355 | – | 1.94851 |
| $m$(composto)/ g | 0.93466 | 0.68487 | 0.62943 | 0.74855 | 0.73151 | 0.71295 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | 0.22689 | 0.20330 | 0.22107 | 0.21422 | 0.20000 | 0.20748 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00250 | 0.00278 | 0.00252 | 0.00259 | 0.00249 | 0.00294 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.84358 | 1.46110 | 1.44373 | 1.57322 | 1.50944 | 1.50858 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 17.17 | 16.65 | 16.66 | 16.81 | 16.71 | 16.71 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.1 | -0.1 | 0.0 | 0.1 | -0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 29553.60 | 23421.48 | 23143.66 | 25220.33 | 24196.46 | 24183.31 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 51.34 | 38.81 | 35.82 | 41.79 | 40.89 | 40.78 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.65 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.10 | 1.11 | 1.06 | 1.10 | 1.08 | 1.08 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 20.10 | 14.75 | 13.95 | 16.17 | 15.61 | 15.37 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | 10696.96 | 9584.83 | 10422.70 | 10099.35 | 9429.05 | 9781.67 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 40.60 | 45.15 | 40.92 | 42.06 | 40.44 | 47.75 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 20053.82 | 20057.57 | 20064.52 | 20067.48 | 20053.57 | 20052.82 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 20058.3 ± 2.6 | | | | | | |

Tabela 3.25- Energia de combustão padrão do 1,2-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1* | 2* | 3* | 4* | 5** | 6** | 7** | 8** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.63408 | 1.56682 | 1.85600 | 1.28032 | 1.59087 | 1.91941 | 1.69114 | 1.48143 |
| $m$(composto)/ g | 0.59847 | 0.57271 | 0.68573 | 0.45940 | 0.58128 | 0.71170 | 0.62070 | 0.53902 |
| $m$(melinex)/ g | 0.04494 | 0.04422 | 0.04487 | 0.04543 | 0.04538 | 0.04427 | 0.04503 | 0.04474 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00378 | 0.00381 | 0.00362 | 0.00347 | 0.00353 | 0.00389 | 0.00392 | 0.00335 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.23164 | 1.18071 | 1.40213 | 0.96321 | 1.19771 | 1.45177 | 1.27463 | 1.11643 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.37 | 16.29 | 16.69 | 16.01 | 16.32 | 16.70 | 16.46 | 16.17 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.0 |
| $-\Delta U$(PBI)/ J | 19735.39 | 18919.21 | 22468.89 | 15433.81 | 19192.15 | 23263.77 | 20425.43 | 17889.08 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 2.18 | 1.76 | 1.71 | 1.84 | 1.98 | 2.56 | 5.31 | 9.73 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 16.50 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.19 | 1.17 | 1.20 | 1.20 | 0.86 | 1.08 | 1.08 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 10.98 | 10.48 | 12.65 | 8.42 | 10.65 | 13.16 | 11.41 | 9.88 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1029.16 | 1012.71 | 1027.56 | 1040.35 | 1039.21 | 1013.85 | 1031.21 | 1024.59 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 61.39 | 61.87 | 58.79 | 56.35 | 57.33 | 63.17 | 63.66 | 54.40 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 31130.20* | 31134.78* | 31159.51* | 31183.39* | 31106.83** | 31174.19** | 31114.48** | 31148.01** |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 31143.9 ± 9.7 | | | | | | | | |

* A experiência foi efectuada numa amostra de composto destilado apenas uma vez. ** Foram realizadas duas destilações do composto.

Tabela 3.26- Energia de combustão padrão do 1,3-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.63028 | – | 1.87317 | 2.02686 | 1.78169 |
| $m$(composto)/ g | 0.44281 | 0.58705 | 0.80186 | 0.68252 | 0.74478 | 0.64432 |
| $m$(melinex)/ g | 0.06046 | 0.05686 | 0.05518 | 0.05658 | 0.05440 | 0.05911 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00264 | 0.00256 | 0.00280 | 0.00271 | 0.00272 | 0.00274 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.94764 | 1.22230 | 1.63711 | 1.40720 | 1.52554 | 1.33677 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.86 | 16.27 | 16.88 | 16.54 | 16.72 | 16.43 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.2 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | -0.2 | -0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 15191.14 | 19593.04 | 26243.99 | 22557.31 | 24453.92 | 21428.17 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 8.88 | 10.61 | 13.48 | 12.51 | 12.93 | 11.93 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.14 | 1.09 | 1.14 | 1.17 | 1.14 | 1.14 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 8.41 | 10.99 | 15.15 | 12.81 | 14.00 | 12.14 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1384.62 | 1302.15 | 1263.77 | 1295.75 | 1245.95 | 1353.78 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 42.87 | 41.57 | 45.47 | 44.01 | 44.17 | 44.50 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 31040.90 | 31047.83 | 31059.01 | 31048.26 | 31063.84 | 31047.74 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 31051.3 ± 3.5 | | | | | | |

Tabela 3.27- Energia de combustão padrão do 1,4-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2$, total)/ g | – | 2.01185 | 1.68643 | – | 1.63185 | 1.80377 | – | – | – | 2.01456 | 2.02442 |
| $m$(composto)/ g | 0.62774 | 0.72720 | 0.60129 | 0.79119 | 0.58124 | 0.64869 | 0.67873 | 0.69021 | 0.63524 | 0.73548 | 0.73440 |
| $m$(melinex)/ g | 0.06648 | 0.06635 | 0.06428 | 0.06512 | 0.06397 | 0.06393 | 0.06539 | 0.06552 | 0.06701 | 0.05928 | 0.06468 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00383 | 0.00422 | 0.00433 | 0.00261 | 0.00261 | 0.00269 | 0.00288 | 0.00288 | 0.00297 | 0.00285 | 0.00302 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.31314 | 1.50446 | 1.25944 | 1.62553 | 1.21844 | 1.34948 | 1.40863 | 1.43120 | 1.32716 | 1.50942 | 1.51528 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.60 | 16.56 | 16.51 | 17.08 | 16.44 | 16.65 | 16.75 | 16.76 | 16.62 | 16.89 | 16.89 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.1 | -0.1 | -0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 21039.89 | 24105.27 | 20179.37 | 26046.65 | 19522.87 | 21622.79 | 22570.69 | 22932.35 | 21265.67 | 24186.51 | 24279.77 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 1.39 | 2.97 | 1.92 | 1.89 | 2.16 | 1.76 | 1.33 | 3.77 | 1.08 | 2.70 | 3.49 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.83 | 0.87 | 0.80 | 0.80 | 0.86 | 0.76 | 0.89 | 0.86 | 0.93 | 0.92 | 0.92 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 11.97 | 13.91 | 11.43 | 15.14 | 11.02 | 12.31 | 12.92 | 13.15 | 12.11 | 13.90 | 14.00 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1522.60 | 1519.63 | 1472.12 | 1491.30 | 1465.03 | 1464.12 | 1497.47 | 1500.44 | 1534.71 | 1357.66 | 1481.25 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 62.20 | 68.53 | 70.32 | 42.39 | 42.39 | 43.69 | 46.77 | 46.77 | 48.23 | 46.28 | 49.04 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 30969.67 | 30939.71 | 30971.38 | 30959.86 | 30970.70 | 30985.76 | 30956.80 | 30957.77 | 30962.49 | 30952.64 | 30951.89 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 30961.7 ± 3.7

Tabela 3.28- Energia de combustão padrão do 1,2,3-trimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | – | – | 1.75909 | – | 1.88919 | – | 1.65543 | – | 1.77568 |
| $m$(composto)/ g | 0.61629 | 0.64957 | 0.66574 | 0.68311 | 0.69261 | 0.73904 | 0.68618 | 0.64120 | 0.70984 | 0.69124 |
| $m$(melinex)/ g | 0.06556 | 0.05856 | 0.06658 | 0.06366 | 0.06466 | 0.06352 | 0.06514 | 0.06156 | 0.05924 | 0.06250 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00417 | 0.00426 | 0.00276 | 0.00284 | 0.00295 | 0.00271 | 0.00259 | 0.00275 | 0.00255 | 0.00289 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.20034 | 1.24989 | 1.28828 | 1.31508 | 1.33385 | 1.41483 | 1.32236 | 1.23782 | 1.35690 | 1.32815 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.53 | 16.62 | 16.66 | 16.74 | 16.75 | 16.90 | 16.73 | 16.60 | 16.80 | 16.75 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.1 | -0.1 | 0.0 | 0.2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| $-\Delta U$(PBI)/ J | 19232.46 | 20026.49 | 20642.19 | 21072.81 | 21372.48 | 22670.25 | 21188.35 | 19834.11 | 21743.02 | 21282.26 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 2.30 | 2.16 | 4.16 | 0.76 | 2.57 | 0.69 | 2.42 | 1.93 | 0.81 | 1.23 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 3.30 | 3.30 | 0.00 | 0.00 | 9.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.97 | 0.95 | 0.87 | 0.89 | 0.89 | 0.87 | 0.92 | 0.89 | 0.89 | 0.86 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 11.16 | 11.61 | 12.06 | 12.30 | 12.51 | 13.34 | 12.39 | 11.50 | 12.70 | 12.43 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1501.36 | 1341.21 | 1524.89 | 1457.95 | 1480.80 | 1454.75 | 1491.76 | 1409.75 | 1356.75 | 1431.45 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 67.72 | 69.18 | 44.82 | 46.12 | 47.91 | 44.01 | 42.06 | 44.66 | 41.41 | 46.93 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28637.41 | 28641.53 | 28627.83 | 28626.12 | 28627.65 | 28640.52 | 28620.48 | 28642.20 | 28640.90 | 28628.78 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28633.3 ± 2.5

Tabela 3.29- Energia de combustão padrão do 1,3,5-trimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.56004 | 2.04136 | – | 1.42631 | 1.48346 | 1.51454 |
| $m$(composto)/ g | 0.65970 | 0.86429 | 0.78871 | 0.60716 | 0.62701 | 0.64048 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00399 | 0.00415 | 0.00397 | 0.00356 | 0.00424 | 0.00385 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.17632 | 1.53826 | 1.40440 | 1.07660 | 1.11803 | 1.14013 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.47 | 17.05 | 16.84 | 16.01 | 16.38 | 16.48 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.1 | -0.2 | 0.0 | -0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 18848.02 | 24648.88 | 22501.86 | 17249.73 | 17913.48 | 18268.17 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 7.64 | 10.69 | 8.78 | 5.96 | 7.40 | 0.94 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 6.60 | 6.60 | 83.82 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 0.92 | 0.92 | 0.92 | 0.93 | 0.92 | 0.92 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 10.57 | 14.33 | 12.90 | 9.61 | 9.99 | 10.20 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 64.80 | 67.40 | 64.47 | 57.81 | 68.86 | 62.52 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28443.37 | 28418.86 | 28427.93 | 28426.18 | 28430.66 | 28406.18 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28425.5 ± 5.1 | | | | | | |

Tabela 3.30- Energia de combustão padrão do 2-etilpiridina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.77449 | 2.07404 | 1.81777 | 1.72751 | 1.72285 | 1.95037 | 1.81293 | 1.57841 |
| $m$(composto)/ g | 0.57624 | 0.68230 | 0.59229 | 0.56185 | 0.55981 | 0.64169 | 0.59229 | 0.51205 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05007 | 0.04695 | 0.04815 | 0.04697 | 0.04932 | 0.04439 | 0.04616 | 0.04497 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00261 | 0.00304 | 0.00288 | 0.00285 | 0.00256 | 0.00238 | 0.00270 | 0.00248 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.45169 | 1.70115 | 1.48794 | 1.41374 | 1.41161 | 1.60078 | 1.48692 | 1.29209 |
| $\varepsilon_{cal}$/ (J·K$^{-1}$) | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.20 | 16.51 | 16.27 | 16.18 | 16.18 | 16.41 | 16.28 | 15.97 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | -0.1 | -0.2 | 0.0 | -0.2 | 0.1 | 0.1 | -0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 23117.44 | 27089.78 | 23693.56 | 22513.07 | 22477.97 | 25492.63 | 23679.20 | 20575.05 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 42.75 | 47.22 | 40.00 | 39.10 | 38.39 | 43.28 | 39.58 | 35.52 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 9.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 33.00 | 0.00 | 0.00 | 6.60 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.19 | 1.20 | 1.18 | 1.19 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.10 | 14.35 | 12.44 | 11.76 | 11.76 | 13.43 | 12.41 | 10.65 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1146.81 | 1075.30 | 1102.72 | 1075.76 | 1129.44 | 1016.59 | 1057.25 | 1029.84 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 42.39 | 49.39 | 46.77 | 46.28 | 41.57 | 38.65 | 43.85 | 40.28 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 37973.92 | 37963.24 | 37972.01 | 37979.85 | 38028.28 | 37992.64 | 38030.22 | 38012.24 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 37994.0 ± 9.3 | | | | | | | | |

Tabela 3.31- Energia de combustão padrão do 4-etilpiridina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência n° | 1* | 2* | 3* | 4* | 5* | 6* | 7* | 8* | 9** | 10** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.79656 | 1.95855 | 1.80665 | 1.85610 | 1.75702 | 1.60000 | 2.13352 | 1.74867 | 2.06688 | 1.90923 |
| $m$(composto)/ g | 0.58829 | 0.64397 | 0.59040 | 0.60801 | 0.57541 | 0.51869 | 0.65407 | 0.52801 | 0.63619 | 0.58146 |
| $m$(melinex)/ g | 0.04444 | 0.04512 | 0.04612 | 0.04557 | 0.04301 | 0.04396 | 0.10948 | 0.09904 | 0.10204 | 0.10183 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00214 | 0.00236 | 0.00225 | 0.00231 | 0.00261 | 0.00500 | 0.00214 | 0.00236 | 0.00256 | 0.00268 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.47351 | 1.60782 | 1.47885 | 1.52191 | 1.44185 | 1.31104 | 1.72535 | 1.40582 | 1.66896 | 1.54024 |
| $\varepsilon_{cal}$/ (J·K$^{-1}$) | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.25 | 16.28 | 16.21 | 16.31 | 16.21 | 15.90 | 16.40 | 15.99 | 16.51 | 16.29 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.1 | -0.2 | -0.2 | 0.1 | 0.0 | -0.1 | -0.1 | 0.1 | -0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 23464.98 | 25604.53 | 23548.72 | 24234.55 | 22961.36 | 20877.26 | 27474.96 | 22386.10 | 26578.57 | 24526.40 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 39.52 | 40.06 | 45.19 | 40.95 | 39.40 | 35.58 | 45.19 | 39.16 | 43.34 | 46.45 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 9.90 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.21 | 1.21 | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.26 | 13.53 | 12.29 | 12.72 | 11.98 | 10.84 | 15.12 | 12.10 | 14.58 | 13.33 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1017.73 | 1033.27 | 1056.34 | 1043.55 | 985.07 | 1006.77 | 2507.21 | 2268.25 | 2337.02 | 2332.22 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 34.75 | 38.33 | 36.54 | 37.51 | 42.39 | 81.20 | 34.75 | 38.33 | 41.57 | 43.52 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 38007.65 | 38011.30 | 37935.59 | 37990.54 | 38027.37 | 38060.61 | 38040.85 | 37929.32 | 37945.99 | 37990.03 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 37993.9 ± 14.2

* A experiência foi efectuada numa amostra de composto destilado apenas uma vez, a pressão reduzida. ** Foram realizadas duas destilações do composto, a pressão reduzida.

Tabela 3.32- Energia de combustão padrão da etilpirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1* | 2* | 3** | 4** | 5** | 6** | 7** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.38182 | 1.57404 | 1.71735 | – | – | – | 1.48176 |
| $m$(composto)/ g | 0.51245 | 0.59072 | 0.65613 | 0.57420 | 0.57675 | 0.45999 | 0.56087 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05528 | 0.05562 | 0.04848 | 0.05547 | 0.04797 | 0.04895 | 0.04676 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00244 | 0.00263 | 0.00261 | 0.00244 | 0.00258 | 0.00271 | 0.00319 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.14874 | 1.31323 | 1.44127 | 1.27986 | 1.27394 | 1.03194 | 1.23866 |
| $\varepsilon_{cal}$/ ($J \cdot K^{-1}$) | 16007.3 ± 0.7 | 16007.3 ± 0.7 | 16007.3 ± 0.7 | 16007.3 ± 0.7 | 16007.3 ± 0.7 | 16007.3 ± 0.7 | 16007.3 ± 0.7 |
| $\varepsilon_f$/ ($J \cdot K^{-1}$) | 15.84 | 16.03 | 16.15 | 15.98 | 15.84 | 15.71 | 15.96 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.2 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.1 |
| $-\Delta U$(PBI)/ J | 18407.38 | 21042.32 | 23094.12 | 20507.02 | 20412.52 | 16534.35 | 19847.89 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 51.04 | 58.51 | 66.27 | 57.43 | 54.57 | 45.61 | 54.21 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.19 | 0.92 | 1.20 | 1.20 | 0.65 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 11.09 | 12.75 | 13.95 | 12.34 | 12.28 | 9.86 | 11.95 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1266.06 | 1273.82 | 1110.25 | 1270.40 | 1098.60 | 1120.99 | 1070.96 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 39.63 | 42.71 | 42.39 | 39.63 | 41.90 | 44.01 | 51.81 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ ($J \cdot g^{-1}$) | 33248.82 | 33270.14 | 33317.09 | 33308.99 | 33296.87 | 33290.35 | 33265.77 |

(continua na página seguinte)

* A experiência foi efectuada numa amostra de composto destilado, a pressão reduzida, apenas uma vez. ** Foram realizadas duas destilações do composto, a pressão reduzida.

Tabela 3.32- Energia de combustão padrão da etilpirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 8** | 9** | 10** | 11** | 12** | 13** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.33360 | 1.59889 | 1.38253 | 1.21031 | 1.55759 |
| $m$(composto)/ g | 0.73706 | 0.49996 | 0.60855 | 0.52024 | 0.44868 | 0.59123 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05039 | 0.04739 | 0.04738 | 0.04724 | 0.04810 | 0.04792 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00269 | 0.00264 | 0.00274 | 0.00250 | 0.00284 | 0.00260 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.62108 | 1.12066 | 1.34626 | 1.16226 | 1.01468 | 1.31264 |
| $\varepsilon_{cal}$/ (J·K$^{-1}$) | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 | 15908.3 ± 1.0 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.32 | 15.74 | 16.02 | 15.79 | 15.62 | 15.99 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.2 | 0.0 | -0.2 | -0.2 | -0.1 | -0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 25813.73 | 17845.43 | 21437.15 | 18506.96 | 16157.26 | 20901.76 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 71.04 | 50.27 | 57.55 | 52.42 | 45.91 | 56.06 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.16 | 1.18 | 1.18 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 15.80 | 10.67 | 12.97 | 11.09 | 9.65 | 12.63 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1154.12 | 1085.35 | 1085.13 | 1081.93 | 1101.57 | 1097.46 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 43.69 | 42.87 | 44.50 | 40.60 | 46.12 | 42.22 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 33278.01 | 33312.82 | 33252.50 | 33291.87 | 33326.27 | 33307.19 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 33289.7 ± 6.9 | | | | | | |

** Foram realizadas duas destilações a pressão reduzida do composto.

Tabela 3.33- Energia de combustão padrão do 2,3-dietilpirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.52512 | – | 1.35453 | 1.36857 | 1.35603 | – | 1.41822 |
| $m$(composto)/ g | 0.38627 | 0.53946 | 0.47608 | 0.47302 | 0.47854 | 0.47451 | 0.50164 | 0.49729 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05273 | 0.05501 | 0.05430 | 0.05524 | 0.05536 | 0.05439 | 0.05496 | 0.05603 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00296 | 0.00283 | 0.00308 | 0.00322 | 0.00291 | 0.00298 | 0.00306 | 0.00270 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.94534 | 1.29153 | 1.14947 | 1.14481 | 1.15563 | 1.14590 | 1.20692 | 1.19946 |
| $\varepsilon_{cal}$/ (J·K$^{-1}$) | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 | 16013.8 ± 1.2 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.57 | 16.02 | 15.85 | 15.85 | 15.86 | 15.84 | 15.93 | 15.88 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.1 | 0.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.1 | 0.1 | -0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 15152.81 | 20703.53 | 18425.60 | 18350.90 | 18524.36 | 18368.84 | 19347.11 | 19226.46 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 35.22 | 47.28 | 41.07 | 40.36 | 40.48 | 41.67 | 42.15 | 46.27 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 16.50 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.21 | 1.19 | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.18 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 7.89 | 10.92 | 9.67 | 9.64 | 9.74 | 9.64 | 10.19 | 10.08 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1207.57 | 1259.89 | 1243.67 | 1265.14 | 1267.88 | 1245.72 | 1258.75 | 1283.19 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 48.07 | 45.96 | 50.02 | 52.29 | 47.26 | 48.40 | 49.69 | 43.85 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 35863.13 | 35847.50 | 35876.28 | 35901.80 | 35854.47 | 35873.26 | 35885.60 | 35878.22 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 35872.5 ± 6.1 | | | | | | | | |

Tabela 3.34- Energia de combustão padrão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 2.10800 | 1.89206 | 1.35457 | 1.94346 | 1.99655 | 1.98086 |
| $m$(composto)/ g | 0.45154 | 0.43013 | 0.21835 | 0.51570 | 0.52299 | 0.52392 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | 0.31719 | 0.26490 | 0.26059 | 0.21344 | 0.22473 | 0.21884 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00312 | 0.00289 | 0.00264 | 0.00277 | 0.00276 | 0.00295 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.74048 | 1.54798 | 1.15879 | 1.54827 | 1.59516 | 1.57934 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 16.87 | 16.57 | 16.16 | 16.47 | 16.54 | 16.51 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.2 | -0.2 | -0.2 | -0.1 | -0.1 | -0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 27899.60 | 24813.40 | 18574.39 | 24818.54 | 25570.29 | 25315.99 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 47.10 | 43.34 | 30.03 | 46.54 | 47.10 | 46.98 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.16 | 1.13 | 1.14 | 1.18 | 1.15 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 13.77 | 12.47 | 7.54 | 13.71 | 14.06 | 13.99 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | 14954.31 | 12488.83 | 12285.85 | 10063.00 | 10595.00 | 10317.44 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 50.67 | 46.93 | 42.87 | 44.98 | 44.82 | 47.91 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 28419.61 | 28411.64 | 28426.65 | 28406.30 | 28429.15 | 28417.47 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 28418.5 ± 3.5

Tabela 3.35- Energia de combustão padrão da 2,3-dihidroxipiridina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.73344 | 1.67143 | 1.77637 | 1.79435 | – |
| $m$(composto)/ g | 0.73119 | 0.87280 | 0.84148 | 0.89444 | 0.90384 | 0.94305 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00281 | 0.00293 | 0.00295 | 0.00297 | 0.00258 | 0.00267 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.95455 | 1.13991 | 1.09789 | 1.16867 | 1.17884 | 1.23041 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.64 | 15.95 | 15.83 | 15.89 | 15.94 | 16.01 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | -0.1 | 0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 15294.30 | 18265.06 | 17591.17 | 18725.82 | 18888.34 | 19715.76 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 39.04 | 39.70 | 43.88 | 49.91 | 47.19 | 48.55 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 0.65 | 1.20 | 0.61 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 13.59 | 16.51 | 15.80 | 16.86 | 17.08 | 17.89 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 45.63 | 47.58 | 47.91 | 48.23 | 41.90 | 43.36 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 20780.97 | 20806.68 | 20775.75 | 20806.50 | 20779.09 | 20789.30 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 20789.7 ± 5.6 | | | | | | |

Tabela 3.36- Energia de combustão padrão da cianopirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | 1.49901 | 2.28768 | 2.00794 | 1.85320 | 1.59196 | 1.58298 | 1.72515 |
| $m$(composto)/ g | 0.66838 | 1.04108 | 0.90913 | 0.83602 | 0.70756 | 0.70636 | 0.77385 |
| $m$(melinex)/ g | 0.04109 | 0.04515 | 0.04379 | 0.04324 | 0.04631 | 0.04360 | 0.04385 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00340 | 0.00280 | 0.00258 | 0.00233 | 0.00275 | 0.00259 | 0.00277 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 1.13718 | 1.74259 | 1.52873 | 1.41071 | 1.20823 | 1.20051 | 1.31090 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 15.10 | 15.49 | 15.48 | 15.27 | 15.14 | 15.16 | 15.34 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 | -0.2 | -0.1 | 0.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 18220.35 | 27921.15 | 24493.86 | 22603.20 | 19357.78 | 19234.62 | 21004.63 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 69.13 | 104.65 | 95.34 | 85.25 | 73.37 | 70.74 | 82.39 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.19 | 0.59 | 0.57 | 0.52 | 1.20 | 0.57 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 17.25 | 27.13 | 23.54 | 21.66 | 18.35 | 18.29 | 19.94 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 940.98 | 1033.95 | 1002.88 | 990.32 | 1060.68 | 998.54 | 1004.25 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 55.22 | 45.47 | 41.90 | 37.84 | 44.66 | 42.06 | 44.98 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 25638.96 | 25654.86 | 25661.47 | 25678.29 | 25665.95 | 25629.69 | 25654.20 |
| $-\Delta_c u°$(composto) = 25654.8 ± 6.2 J·g$^{-1}$ | | | | | | | |

Tabela 3.37- Energia de combustão padrão da 2,3-dicianopirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m(CO_2, \text{total})$/ g | – | 1.56491 | 1.88848 | 1.69284 | 1.92239 | 1.95646 |
| $m$(composto)/ g | 0.49304 | 0.76865 | 0.92820 | 0.83183 | 0.94482 | 0.96185 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00266 | 0.00304 | 0.00289 | 0.00285 | 0.00300 | 0.00269 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.73561 | 1.14485 | 1.38208 | 1.23742 | 1.40496 | 1.43221 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 14.79 | 14.85 | 14.97 | 14.87 | 15.00 | 14.98 |
| $\Delta m(H_2O)$/ g | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.1 | 0.0 |
| $-\Delta U$(PBI)/ J | 11786.01 | 18342.96 | 22144.06 | 19826.15 | 22510.10 | 22947.27 |
| $-\Delta U(HNO_3)$/ J | 47.70 | 74.03 | 87.76 | 82.68 | 86.92 | 92.24 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.19 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 12.73 | 20.08 | 24.46 | 21.72 | 24.98 | 25.36 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 43.20 | 49.37 | 46.93 | 46.28 | 48.72 | 43.69 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 23692.15 | 23675.65 | 23684.24 | 23651.79 | 23653.48 | 23688.51 |
| $-\Delta_c u°$(composto) = 23674.3 ± 7.2 J·g$^{-1}$ | | | | | | |

Tabela 3.38- Energia de combustão padrão do 2-cloro-4-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.72683 | 0.94888 | 0.91408 | 0.91285 | 0.95304 | 0.84702 | 1.13159 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00440 | 0.00279 | 0.00295 | 0.00303 | 0.00277 | 0.00277 | 0.00264 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.56300 | 0.73336 | 0.70549 | 0.70526 | 0.73577 | 0.65379 | 0.87277 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 116.75 | 116.97 | 96.12 | 96.12 | 96.16 | 94.60 | 96.30 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 114.49 | 114.50 | 94.09 | 94.11 | 94.12 | 92.69 | 94.16 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | -2.7 | -6.1 | -0.1 | -2.4 | 2.5 | 0.5 | 1.5 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 11702.65 | 15233.51 | 14657.51 | 14645.93 | 15294.66 | 13584.04 | 18138.98 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 71.46 | 45.31 | 47.91 | 49.21 | 44.98 | 44.98 | 42.87 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 26.51 | 26.86 | 32.48 | 32.95 | 33.91 | 29.73 | 38.33 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 191.97 | 239.97 | 223.58 | 217.51 | 223.58 | 198.31 | 267.61 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.21 | 1.20 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 0.29 | 0.22 | 1.03 | 0.46 | 0.31 | 0.25 | 0.39 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 3.30 | 3.30 | 3.30 | 4.95 | 0.00 | 3.30 | 3.30 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 31.17 | 40.13 | 32.67 | 32.62 | 34.01 | 29.25 | 39.76 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 15661.65 | 15684.93 | 15668.15 | 15683.78 | 15693.64 | 15682.76 | 15687.77 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 15680.4 ± 4.3 | | | | | | | |

Tabela 3.39- Energia de combustão padrão do 4-cloro-2-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.78712 | 0.87465 | 0.92071 | 0.90664 | 0.90865 | 1.07156 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00325 | 0.00266 | 0.00317 | 0.00304 | 0.00263 | 0.00279 |
| $m$(melinex)/ g | 0.04437 | – | – | 0.05985 | 0.04601 | 0.05597 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.65794 | 0.67569 | 0.71093 | 0.76598 | 0.75140 | 0.88873 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 116.99 | 116.90 | 117.07 | 96.06 | 96.17 | 96.35 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 114.76 | 114.50 | 114.63 | 94.12 | 94.20 | 94.27 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | -3.5 | 0.7 | 1.4 | 1.0 | 3.9 | 0.2 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 13673.93 | 14054.85 | 14789.89 | 15917.71 | 15623.99 | 18465.84 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 52.78 | 43.20 | 51.48 | 49.37 | 42.71 | 45.31 |
| $-\Delta U$(Melinex)/ J | 1016.13 | – | – | 1370.68 | 1053.83 | 1281.82 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 27.70 | 26.27 | 23.40 | 32.48 | 32.00 | 37.25 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 191.33 | 219.49 | 222.05 | 208.55 | 214.95 | 249.18 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.19 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 1.82 | 0.28 | 0.28 | 0.39 | 0.45 | 0.60 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 36.38 | 37.16 | 39.10 | 35.64 | 34.95 | 40.83 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 15685.78 | 15694.56 | 15696.99 | 15683.62 | 15675.89 | 15687.09 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 15687.3 ± 3.1 | | | | | | |

Tabela 3.40- Energia de combustão padrão do 4-cloro-3-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.74631 | 1.04202 | 0.98427 | 1.01295 | 1.02760 | 1.07450 | 1.15380 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00288 | 0.00299 | 0.00282 | 0.00294 | 0.00293 | 0.00294 | 0.00293 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.58078 | 0.81022 | 0.76448 | 0.78799 | 0.79930 | 0.83556 | 0.89604 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 116.77 | 117.06 | 117.29 | 117.04 | 117.05 | 117.10 | 117.18 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 114.45 | 114.50 | 114.82 | 114.49 | 114.52 | 114.54 | 114.55 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | -1.1 | -3.8 | 1.3 | -5.2 | 0.6 | -3.2 | 0.6 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 12076.98 | 16837.87 | 15903.78 | 16371.27 | 16625.70 | 17366.61 | 18637.51 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 46.77 | 48.56 | 45.80 | 47.75 | 47.58 | 47.75 | 47.58 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 24.12 | 29.25 | 31.88 | 27.34 | 32.36 | 34.15 | 36.30 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 204.77 | 265.88 | 249.56 | 256.92 | 266.20 | 273.24 | 295.00 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.19 | 1.20 | 1.19 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 0.38 | 0.43 | 0.35 | 0.27 | 0.31 | 0.24 | 0.20 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 31.96 | 43.89 | 41.52 | 42.73 | 43.25 | 45.13 | 48.31 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 15767.95 | 15785.36 | 15781.72 | 15790.58 | 15798.76 | 15788.65 | 15781.70 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 15785.0 ± 3.6 | | | | | | | |

Tabela 3.41- Energia de combustão padrão da 2-cloropirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.97475 | 1.05175 | 1.02538 | 0.88883 | 0.96743 | 0.94822 | 0.87250 | 1.01725 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00393 | 0.00366 | 0.00416 | 0.00421 | 0.00402 | 0.00382 | 0.00400 | 0.00366 |
| $m$(melinex)/ g | 0.04295 | 0.04380 | 0.04462 | 0.04566 | 0.04485 | 0.04307 | 0.04465 | 0.04256 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.95323 | 1.02346 | 1.00217 | 0.87600 | 0.95015 | 0.92958 | 0.86215 | 0.99331 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 138.47 | 138.59 | 138.55 | 138.35 | 138.46 | 138.43 | 138.32 | 138.54 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 134.67 | 134.65 | 134.75 | 134.67 | 134.79 | 134.72 | 134.82 | 134.74 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | 0.7 | 0.8 | 1.1 | 1.3 | -8.8 | -4.5 | -10.9 | -6.5 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 19848.37 | 21311.22 | 20868.80 | 18242.32 | 19746.43 | 19335.41 | 17909.80 | 20652.95 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 63.82 | 59.44 | 67.56 | 68.37 | 65.28 | 62.04 | 64.96 | 59.44 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 983.69 | 1003.11 | 1021.85 | 1045.60 | 1027.10 | 986.44 | 1022.53 | 974.79 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 39.04 | 40.12 | 50.63 | 31.76 | 51.94 | 42.03 | 48.36 | 49.55 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 398.73 | 418.24 | 409.93 | 366.09 | 388.81 | 384.01 | 353.29 | 405.77 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.21 | 1.20 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 0.33 | 0.25 | 0.54 | 0.23 | 0.32 | 0.38 | 0.29 | 0.36 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 49.90 | 53.21 | 52.01 | 46.36 | 49.54 | 48.72 | 45.28 | 51.51 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 18786.01 | 18764.59 | 18788.23 | 18769.29 | 18773.70 | 18783.18 | 18766.62 | 18786.27 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 18777.2 ± 3.4

Tabela 3.42- Energia de combustão padrão da 2,6-dicloropirazina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.77896 | 0.66901 | 0.62904 | 0.64317 | 0.63740 | 0.68771 | 0.53234 | 0.60616 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00464 | 0.00460 | 0.00392 | 0.00384 | 0.00380 | 0.00419 | 0.00397 | 0.00407 |
| $m$(melinex)/ g | 0.05597 | 0.05375 | 0.05183 | 0.05588 | 0.05136 | 0.04596 | 0.04319 | 0.04392 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | – | 0.20265 | 0.20177 | 0.20199 | 0.20131 | 0.22103 | 0.22482 | 0.21236 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.59136 | 0.97315 | 0.94091 | 0.95663 | 0.94309 | 1.01523 | 0.91606 | 0.93914 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 137.75 | 138.00 | 137.96 | 137.97 | 137.96 | 138.05 | 137.91 | 138.02 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 133.22 | 134.97 | 134.99 | 135.00 | 134.77 | 135.05 | 135.39 | 135.07 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | -4.9 | -13.3 | -6.8 | -14.1 | -3.4 | -1.0 | -1.1 | 1.7 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 12299.25 | 20205.68 | 19561.86 | 19859.35 | 19620.48 | 21131.64 | 19066.90 | 19558.38 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 75.35 | 74.70 | 63.66 | 62.36 | 61.71 | 68.05 | 64.47 | 66.10 |
| $-\Delta U$(melinex)/ J | 1281.82 | 1230.87 | 1187.01 | 1279.76 | 1176.28 | 1052.69 | 989.18 | 1005.85 |
| $-\Delta U$(n-hexadecano)/ J | – | 9554.14 | 9512.60 | 9522.99 | 9490.89 | 10424.02 | 10602.50 | 10015.10 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 14.33 | 35.22 | 25.79 | 30.09 | 25.43 | 29.85 | 25.07 | 27.82 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 551.47 | 364.62 | 337.10 | 345.42 | 342.32 | 345.10 | 253.60 | 328.02 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.20 | 1.20 | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 0.96 | 0.73 | 0.29 | 0.27 | 0.36 | 0.32 | 0.33 | 0.28 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 16.50 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 29.86 | 43.24 | 42.12 | 42.72 | 42.16 | 44.77 | 40.49 | 41.67 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 13300.76 | 13304.67 | 13341.12 | 13331.69 | 13304.25 | 13327.77 | 13318.67 | 13317.18 |

$-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 13318.3 ± 5.1

Tabela 3.43- Energia de combustão padrão da 2,3-dicloroquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.90132 | 0.89387 | 0.61275 | 0.65739 | 0.62942 | 0.60004 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00394 | 0.00358 | 0.00424 | 0.00376 | 0.00787 | 0.01065 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | – | – | 0.20380 | 0.20562 | 0.21155 | 0.20112 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.87172 | 0.86500 | 1.05251 | 1.09880 | 1.09024 | 1.03935 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 137.71 | 137.71 | 137.89 | 137.94 | 117.00 | 116.95 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 133.96 | 133.98 | 135.72 | 135.69 | 115.15 | 115.13 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | -0.8 | -5.2 | -3.1 | -1.8 | -6.2 | -2.1 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 18144.28 | 17989.12 | 21898.10 | 22867.25 | 22646.19 | 21606.88 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 63.99 | 58.14 | 68.86 | 61.06 | 127.81 | 172.96 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | – | – | 9608.43 | 9694.34 | 9973.79 | 9481.92 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 30.45 | 30.81 | 27.58 | 31.04 | 29.49 | 27.70 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 439.81 | 433.41 | 194.72 | 219.68 | 208.13 | 194.69 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.19 | 1.20 | 1.19 | 1.19 | 1.19 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 0.33 | 0.46 | 0.37 | 0.22 | 0.22 | 0.17 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 3.30 | 6.60 | 0.00 | 4.95 | 3.30 | 4.95 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 46.58 | 46.20 | 49.49 | 51.76 | 43.59 | 41.76 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 19488.34 | 19494.46 | 19498.08 | 19490.58 | 19486.62 | 19484.43 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 19490.4 ± 2.1 | | | | | | |

Tabela 3.44- Energia de combustão padrão da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| Experiência nº | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m$(composto)/ g | 0.46461 | 0.44729 | 0.47214 | 0.41560 | 0.37990 | 0.44178 |
| $m$(algodão)/ g | 0.00399 | 0.00388 | 0.00392 | 0.00387 | 0.00426 | 0.00408 |
| $m$(*n*-hexadecano)/ g | 0.21256 | 0.21533 | 0.21886 | 0.21533 | 0.21122 | 0.23112 |
| $\Delta T_{ad}$/ K | 0.79697 | 0.79159 | 0.81771 | 0.77052 | 0.73682 | 0.82331 |
| $\varepsilon_i$/ (J·K$^{-1}$) | 137.80 | 116.85 | 116.88 | 116.83 | 116.79 | 116.88 |
| $\varepsilon_f$/ (J·K$^{-1}$) | 134.99 | 114.50 | 114.43 | 114.53 | 114.67 | 114.65 |
| $\Delta m$($H_2O$)/ g | -1.9 | -0.6 | -3.5 | 0.1 | 1.9 | -2.9 |
| $-\Delta U$(P.B.I.)/ J | 16585.65 | 16461.14 | 16994.44 | 16025.25 | 15329.74 | 17112.81 |
| $-\Delta U$(algodão)/ J | 64.80 | 63.01 | 63.66 | 62.85 | 69.18 | 66.26 |
| $-\Delta U$(*n*-hexadecano)/ J | 10024.55 | 10154.87 | 10321.55 | 10154.87 | 9961.27 | 10899.51 |
| $-\Delta U$($HNO_3$)/ J | 23.14 | 20.66 | 23.52 | 17.31 | 19.22 | 19.94 |
| $-\Delta U$($As_2O_3$)/ J | 247.39 | 236.13 | 265.88 | 229.41 | 192.61 | 213.73 |
| $\Delta U$(ignição)/ J | 1.19 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.21 |
| $-\Delta U$($H_2PtCl_6$)/ J | 0.48 | 0.23 | 0.11 | 0.15 | 0.06 | 0.05 |
| $-\Delta U$(carbono)/ J | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| $-\Delta U_\Sigma$/ J | 34.92 | 29.02 | 29.84 | 28.21 | 26.98 | 30.01 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) | 13321.24 | 13315.79 | 13319.52 | 13309.07 | 13317.24 | 13314.55 |
| $-\Delta_c u°$(composto)/ (J·g$^{-1}$) = 13316.2 ± 1.7 | | | | | | |

### 3.4.2- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada

Com base nos valores das energias de combustão padrão, calcularam-se as energias molares de combustão padrão, $\Delta_c U^\circ_m(\text{cr, l})$, as entalpias molares de combustão padrão, $\Delta_c H^\circ_m(\text{cr, l})$, e as entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, $\Delta_f H^\circ_m(\text{cr, l})$. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 3.45 a 3.54.

Tabela 3.45- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(\text{cr, l}) / \text{kJ·mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(\text{cr, l}) / \text{kJ·mol}^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(\text{cr, l}) / \text{kJ·mol}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-*t*-BuPhOH | 5676.0 ± 2.0 | 5683.4 ± 2.0 | 252.5 ± 2.4 |
| 3-*t*-BuPhOH | 5641.6 ± 1.5 | 5649.0 ± 1.5 | 286.9 ± 2.0 |
| 4-*t*-BuPhOH | 5651.8 ± 1.7 | 5659.2 ± 1.7 | 276.7 ± 2.2 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 8264.7 ± 1.7 | 8277.1 ± 1.7 | 376.2 ± 2.5 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 8287.4 ± 2.7 | 8299.8 ± 2.7 | 353.5 ± 3.3 |

Tabela 3.46- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(\text{cr, l}) / \text{kJ·mol}^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(\text{cr, l}) / \text{kJ·mol}^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(\text{cr, l}) / \text{kJ·mol}^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-MeOPhOH | 3586.7 ± 1.5 | 3589.2 ± 1.5 | 308.7 ± 1.8 |
| 3-MeOPhOH | 3579.1 ± 1.4 | 3581.6 ± 1.4 | 316.3 ± 1.7 |
| 4-MeOPhOH | 3571.3 ± 0.9 | 3573.8 ± 0.9 | 324.1 ± 1.3 |
| 2,3-(MeO)$_2$PhOH | 4112.2 ± 1.7 | 4114.7 ± 1.7 | 462.5 ± 2.0 |
| 2,6-(MeO)$_2$PhOH | 4094.6 ± 1.2 | 4097.1 ± 1.2 | 480.1 ± 1.6 |
| 3,5-(MeO)$_2$PhOH | 4074.2 ± 1.7 | 4076.7 ± 1.7 | 500.5 ± 2.0 |
| 3,4,5-(MeO)$_3$PhOH | 4610.7 ± 1.5 | 4613.2 ± 1.5 | 643.4 ± 1.9 |

Tabela 3.47- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos cianofenóis, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-CNPhOH | 3412.0 ± 1.6 | 3412.6 ± 1.6 | 56.5 ± 1.8 |
| 3-CNPhOH | 3412.0 ± 1.8 | 3412.6 ± 1.8 | 56.5 ± 2.0 |
| 4-CNPhOH | 3409.4 ± 0.9 | 3410.0 ± 0.9 | 59.1 ± 1.2 |

Tabela 3.48- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos metoxinitrofenoís, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH | 3379.9 ± 1.5 | 3378.0 ± 1.5 | 377.0 ± 1.8 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH | 3382.8 ± 1.2 | 3380.9 ± 1.2 | 374.1 ± 1.5 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH | 3392.6 ± 1.1 | 3390.7 ± 1.1 | 364.3 ± 1.4 |

Tabela 3.49- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos cloronitrofenóis, a $T = 298.15$ K.

| | $-\Delta_c U^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH | 2721.4 ± 1.6 | 2718.3 ± 1.6 | 238.0 ± 1.8 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | 2722.6 ± 1.4 | 2719.5 ± 1.4 | 236.8 ± 1.6 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | 2739.6 ± 1.4 | 2736.5 ± 1.4 | 219.8 ± 1.6 |

Tabela 3.50- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, dos metoxibenzenos, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 4303.0 ± 2.9 | 4306.7 ± 2.9 | 270.5 ± 3.1 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 4290.2 ± 1.6 | 4293.9 ± 1.6 | 283.3 ± 1.9 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 4277.9 ± 1.7 | 4281.6 ± 1.7 | 295.6 ± 2.0 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 4815.9 ± 1.7 | 4819.6 ± 1.7 | 437.0 ± 2.1 |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | 4780.9 ± 2.0 | 4784.6 ± 2.0 | 472.0 ± 2.3 |

Tabela 3.51- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, das etilpiridinas e das etilpirazinas, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H^\circ_m(l)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-EtPy | 4071.2 ± 2.3 | 4075.5 ± 2.3 | 34.7 ± 2.5 |
| 4-EtPy | 4071.2 ± 3.2 | 4075.5 ± 3.2 | 34.7 ± 3.3 |
| EtPyz | 3600.0 ± 1.9 | 3602.5 ± 1.9 | 98.1 ± 2.1 |
| 2,3-DEtPyz | 4885.7 ± 2.2 | 4890.7 ± 2.2 | 27.6 ± 2.4 |

Tabela 3.52- Entalpia molar de formação padrão, em fase condensada, da 2,3-dihidroxipiridina e da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| | $-\Delta_c U^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m(cr)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2,3-D(OH)Py | 2309.7 ± 1.3 | 2309.1 ± 1.3 | 373.0 ± 1.5 |
| 2-OH-3-MeQ | 4551.9 ± 1.8 | 4553.1 ± 1.8 | 131.8 ± 2.2 |

Tabela 3.53- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, das cloropirazinas e das cloroquinoxalinas, a $T = 298.15$ K.

| | $-\Delta_c U^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-ClPyz | 2150.6 ± 1.0 | 2149.4 ± 1.0 | 123.0 ± 1.1 |
| 2,6-DClPyz | 1984.1 ± 1.7 | 1981.6 ± 1.7 | 74.5 ± 1.8 |
| 2,3-DClQ | 3879.3 ± 1.3 | 3878.1 ± 1.3 | 111.1 ± 1.7 |
| 2,3,6,7-TetraClQ | 3567.8 ± 1.3 | 3564.1 ± 1.3 | 35.7 ± 1.7 |

Tabela 3.54- Entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, das cianopirazinas, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_c U^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_c H^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H^\circ_m(cr,l)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| CNPyz | 2696.3 ± 1.5 | 2694.4 ± 1.5 | 298.1 ± 1.6 |
| 2,3-DCNPyz | 3080.2 ± 1.9 | 3076.5 ± 1.9 | 429.6 ± 2.1 |

**Referências**


(1) F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(2) H. A. Skinner, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **2**, Interscience, London (1962).

(3) S. Sunner, M. Månsson, editores, *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. **1**, *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1979).

(4) M. Frenkel, editor, *Thermochemistry and Equilibria of Organic Compounds*, VCH Publishers, New York (1993).

(5) J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970).

(6) J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, TRC Data Series, Vol. **1**, Thermodynamics Research Center, College Station (1994).

(7) A. J. Head, W. G. Good, *Combustion of Liquid/Solid Organic Compounds with Non-Metallic Hetero-Atoms*, em S. Sunner, M. Månsson, editores, *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. **1**, *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1979).

(8) E. J. Prosen, *Combustion in a Bomb of Compounds Containing Carbon, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(9) L. Smith, W. N. Hubbard, *Combustion in a Bomb of Organic Chlorine Compounds*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(10) H. C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Standards,* **11**, 189 (1915).

(11) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 1149 (1984).

(12) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *Rev. Port. Quím.*, **26**, 163 (1984).

(13) *Instruction and Methods for Parr Oxygen Bombs*, Manual nº148, Parr Instruments Company, Illinois, E.U.A. (1981).

(14) L. M. N. B. F. Santos, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995).

(15) I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meeham, S. Bruckenstein, *Quantitative Chemical Analysis*, 4ª edição, McMillan Company, New York (1969).

(16) J. D. Cox, H. A. Gundry, A. J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 653 (1964).

(17) J. M. Gonçalves, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1996).

(18) A. I. Vogel, *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis*, Longmans, Green and Co., London (1948).

(19) J. Coops, R. S. Jessup, K. van Nes, *Calibration of Calorimeters for Reactions in a Bomb at Constant Volume*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, cap. 3, Interscience, New York (1956).

(20) I. Wadsö, *Science Tools*, **13**, 33 (1966).

(21) W. D. Good, D. W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1080 (1956).

(22) *Certificate BCS-CRM nº190p Benzoic Acid*; *Bureau of Analysed Samples Ltd*, Manchester, England (1984).

(23) *Certificate BCS-CRM nº190r Benzoic Acid*; *Bureau of Analysed Samples Ltd*; Middlesbrough, England (1988).

(24) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Shumm, F. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, R. L. Nuttall, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Supl. nº2 (1982).

(25) CODATA, *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 903, (1978).

(26) W. N. Hubbard, D. W. Scott, G. Waddington, *Standard States and Corrections for Combustions in a Bomb at Constant Volume*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(27) M. S. Miranda, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1996).

(28) M. C. P. O. Marques, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1997).

(29) P. I. M. Neto, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1998).

(30) M. C. F. Marques, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1999).

(31) I. A. P. Rodrigues, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1998).

(32) A. D. Barrocas, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1999).

(33) M. L. C. C. H. Ferrão, Comunicação pessoal.

(34) M. Månsson, W. N. Hubbard, *Strategies in the Calculation of Standard-State Energies of Combustion from the Experimentally Determined Quantities*, em S. Sunner, M. Månsson, editores, *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. **1**: *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1979).

(35) E. W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **10**, 525 (1933).

(36) E. J. Prosen, *Combustion in a Bomb of Compounds Containing Carbon, Hydrogen, Oxygen and Nitrogen*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(37) N. K. Smith, D. W. Scott, J. P. McCullough, *J. Phys. Chem.*, **68**, 934 (1964).

(38) A. T. Hu, G. C. Sinke, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 507 (1969).

(39) H. A. Skinner, A. Snelson, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 1776 (1960).

(40) L. Bjellerup, S. Sunner, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1761 (1957).

(41) A. T. Hu, G. C. Sinke, M. Månsson, B. Ringnér, *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 283 (1972).

(42) S. Sunner, S. Thorén, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 1528 (1964).

(43) P. Sellers, S. Sunner, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 202 (1964).

(44) L. M. N. B. F. Santos, adaptação para Excell do programa Porto Wash 86, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1985).

(45) M. L. C. C. H. Ferrão e M. A. R. Matos.

(46) G. Olofsson, *Assignment of Uncertainties*, em S. Sunner, M. Månsson, editores, *Experimental Chemical Thermodynamics*, Vol. **1**: *Combustion Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1979).

(47) F. D. Rossini, *Assignment of Uncertainties to Thermochemical Data*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(48) R. C. Weast, editor, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70ª edição, C. R. C. Press Inc. USA (1989).

(49) *Catálogo de Química Fina*, Aldrich Química, Espanha, 1996-1997.

# Capítulo 4

# Microcalorimetria Calvet

# 4- Microcalorimetria Calvet

## 4.1- Introdução

A compreensão da energética de ligações químicas assim como da relação estrutura molecular/energia apenas pode ser atingida com base em valores de entalpias de formação em fase gasosa. Com efeito os valores das entalpias de formação em fase condensada incluem contribuições energéticas relativas não só a interacções intramoleculares, mas também a interacções intermoleculares. O cálculo dos valores de entalpias de formação de compostos em fase gasosa a partir dos valores em fase condensada, determinados por calorimetria de combustão (apresentados no capítulo anterior), implica o conhecimento das entalpias de sublimação padrão para os compostos sólidos e das entalpias de vaporização padrão para os compostos líquidos. Estes últimos parâmetros termodinâmicos podem ser determinados experimentalmente através dos denominados métodos directos ou métodos calorimétricos, em que se mede, num calorímetro, a energia posta em jogo no processo de sublimação (ou de vaporização) de uma quantidade rigorosamente conhecida de composto ou pelos métodos indirectos, baseados na medição da pressão de vapor do composto em função da temperatura.

Neste trabalho, determinaram-se as entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão num microcalorímetro Calvet utilizando a técnica de sublimação em alto vácuo desenvolvida por Skinner *et al.*[1] e posteriormente empregue na determinação de entalpias de vaporização padrão por Ribeiro da Silva *et al.*[2]

O microcalorímetro Calvet é um calorímetro de fluxo de calor diferencial do tipo de células gémeas. O seu princípio de funcionamento encontra-se descrito detalhadamente na literatura[3-6] pelo que apenas se referirão alguns aspectos considerados essenciais à compreensão dos resultados experimentais obtidos. O calorímetro é, basicamente, constituído por duas células calorimétricas idênticas colocadas em duas cavidades também idênticas dispostas simetricamente num bloco metálico de grandes dimensões a uma temperatura

constante, $T$. O processo físico em estudo ocorre numa das células calorimétricas denominada célula de experiência, funcionando a outra célula como referência.

Cada célula calorimétrica contacta com o bloco isotérmico (vizinhança) por via de um sistema de termopares ligados em série, termopilha, que funciona como instrumento de medição da diferença de temperatura entre a superfície externa da célula calorimétrica e a superfície interna da vizinhança, $\Delta T$, através da diferença de potencial, $V$, gerada nas junções dos termopares,. A relação entre $V$ e $\Delta T$ é descrita pela equação[4]

$$V = ne\Delta T \tag{4.1}$$

em que $e$ é uma constante específica do material e $n$ representa o número de termopares que constituem a termopilha.

No microcalorímetro Calvet as termopilhas das duas células calorimétricas estão ligadas em oposição de modo que a diferença de potencial resultante no circuito eléctrico global corresponde à diferença das diferenças de potencial geradas nas duas termopilhas e é directamente proporcional ao gradiente de temperatura entre as duas células calorimétricas.

Na ausência de qualquer perturbação do calorímetro a diferença de temperatura entre as células gémeas permanece igual a zero independentemente de qualquer flutuação de temperatura do bloco isotérmico.

No caso de ocorrer um processo endotérmico na célula de experiência a sua temperatura será menor que a temperatura da célula de referência, e esta, estabelecerá o zero de temperatura, em relação ao qual se mede a variação de temperatura devida exclusivamente ao processo em estudo.

A medição de gradientes de temperatura é realizada por um sistema de termopares de elevada sensibilidade pelo que o microcalorímetro Calvet é particularmente indicado no estudo de reacções muito lentas e na medição de quantidades de energia muito pequenas (o calorímetro detecta efeitos caloríficos da ordem dos $10^{-2}$ J a que correspondem valores de $\Delta T$ da ordem de $10^{-5}$ K)[7] que justificam a designação de microcalorímetro.

Os termopares funcionam, não só, como instrumento de medição do diferencial de temperatura, mas simultaneamente, como veículo de condução de calor entre as células calorimétricas e o bloco isotérmico.

No estado estacionário e para o caso ideal de todo o fluxo de calor ocorrer através do sistema de termopares aplica-se a equação[7]

$$\frac{dQ}{dt} = L\Delta T \tag{4.2}$$

ou seja, o fluxo de calor $\frac{dQ}{dt}$ é proporcional à diferença de temperaturas $\Delta T$ entre a superfície externa de uma célula calorimétrica e a superfície interna do bloco isotérmico, sendo L o coeficiente de condutividade térmica do sistema de termopares compreendido entre os locais em que $\Delta T$ é medido. A determinação da quantidade de calor envolvida no processo que ocorre na célula reduz-se à medição de diferenças de temperatura em função do tempo, $\Delta T(t)$, e ao cálculo do integral $L \int \Delta T(t) dt$. No entanto, num sistema calorimétrico real, devido a pequenos desvios da idealidade, ocorrem sempre perdas devido a processos de convexão e radiação (fugas térmicas) pelo que o calor, Q, é calculado pelo integral

$$Q = K`(T) \int \Delta T(t) dt \tag{4.3}$$

em que o factor de proporcionalidade $K`(T)$ é a constante de calibração do calorímetro determinada experimentalmente para a temperatura $T$ da vizinhança. Dada a proporcionalidade entre $V$ e $\Delta T$ aplica-se a equação

$$Q = K(T) \int V(t) dt \tag{4.4}$$

O microcalorímetro Calvet e a técnica desenvolvida por Skinner *et al.*[1] têm sido amplamente utilizados por vários investigadores para a determinação de entalpias molares de sublimação, de vaporização e de decomposição de compostos orgânicos e organometálicos.[1,2,8-12] Apesar dos resultados experimentais obtidos apresentarem algumas limitações no que respeita à exactidão (relativamente a outros métodos directos e indirectos), pelo facto de os processos não decorrerem em condições de perfeito equilíbrio, a técnica tem a vantagem de requerer uma quantidade muito pequena de composto e ser de fácil e rápida execução. Com efeito, nalguns trabalhos[1,11-14] determinaram-se entalpias molares de sublimação padrão usando quer esta técnica quer o método de efusão de Knudsen (método

indirecto em que a sublimação ocorre em condições de equilíbrio) verificando-se que os resultados obtidos diferem, geralmente, de menos de 5%.

Os valores das entalpias molares de sublimação padrão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, da 2,3-dicloroquinoxalina e da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina determinados neste trabalho também foram confirmados por Monte e Hillesheim[15] usando o método de efusão de Knudsen. Na tabela 4.1 são apresentados os resultados experimentais obtidos por ambos os métodos. Pode concluir-se desta tabela que os valores obtidos são concordantes dentro do intervalo de incerteza associado aos valores experimentais.

Tabela 4.1- Entalpias molares de sublimação padrão de algumas quinoxalinas substituídas, a $T = 298.15$ K.

| | $\Delta_{cr}^{g} H_m^{\circ}(298.15\ \mathrm{K})$ / kJ·mol$^{-1}$ | | |
|---|---|---|---|
| Método | 2-OH-3-MeQ | 2,3-DClQ | 2,3,6,7-TetraClQ |
| Microcalorimetria Calvet | 123.0 ± 4.4 | 91.8 ± 1.1 | 105.9 ± 2.2 |
| Efusão de Knudsen[15] | 119.7 ± 2.8 | 93.1 ± 0.9 | 108.2 ± 1.9 |

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos para a energética das transições de fase sólido/gás e líquido/gás dos compostos em estudo, após uma descrição resumida do microcalorímetro Calvet, do procedimento experimental utilizado e do tratamento efectuado aos resultados experimentais para a derivação de entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K. As entalpias de formação padrão em fase gasosa, obtidas a partir das entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, e das entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão são apresentadas no capítulo 5 deste trabalho.

## 4.2- Parte experimental

### 4.2.1- Descrição do microcalorímetro Calvet

As determinações das entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão foram efectuadas numa versão comercial, Setaram, do microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, utilizando a técnica de sublimação em alto vácuo desenvolvida por Skinner *et al.*[1]

O sistema utilizado inclui além do microcalorímetro Calvet, um sistema de vácuo e um sistema de aquisição de dados. O calorímetro encontra-se descrito de forma detalhada,[16] pelo que apenas se fará referência a algumas características consideradas mais importantes.

O microcalorímetro Calvet (figura 4.1) pode ser dividido em três componentes principais:

- bloco metálico isotérmico
- células calorimétricas: célula de experiência e célula de referência
- sistema de medição da temperatura: termopares

O bloco metálico de grandes dimensões, revestido exteriormente por um material cerâmico, encontra-se a uma temperatura constante, regulada e controlada, por um controlador de temperatura, da marca ADAM. No seu interior situam-se duas cavidades idênticas, dispostas simetricamente, onde são colocadas as células calorimétricas.

As células calorimétricas idênticas, de forma cilíndrica, são construídas em Kanthal. Contêm no seu interior um vaso em vidro pyrex, também de forma cilíndrica, que se prolonga até ao exterior do calorímetro por um tubo de pyrex (cerca de 70 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro), através do qual são introduzidos os tubos capilares (um contendo a amostra de composto e outro de referência) e efectuada a ligação ao sistema de vácuo. O processo físico em estudo ocorre numa das células designada por célula de experiência e a outra corresponde a uma célula de referência.

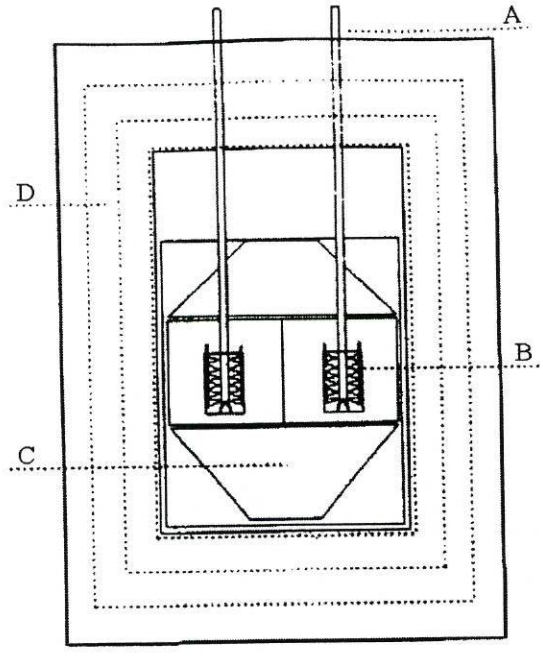



Figura 4.1- Esquema do microcalorímetro Calvet: A- entrada das células; B- sistema de termopares; C- bloco isotérmico; D- revestimento cerâmico.

O sistema de termopares (figura 4.2) ligados em série e colocados segundo uma distribuição uniforme, com as soldaduras alternando entre a parede da célula calorimétrica e a respectiva cavidade no bloco isotérmico, constituem uma termopilha. As termopilhas das células de experiência e de referência estão ligadas em oposição e a diferença de potencial resultante é amplificada por um amplificador Setaram nanovoltmeter BN e digitalizada num multímetro, Fluke 45, que se encontra acoplado a um sistema de aquisição de dados instalado num computador do tipo IBM PC.

O sistema de vácuo é constituído essencialmente por uma bomba difusora, Edwards modelo 63, e por uma bomba rotativa, Edwards, modelo E2M5, e respectivos periféricos e encontra-se ligado a uma linha de vidro que contém uma "trap" para a colocação de azoto líquido.

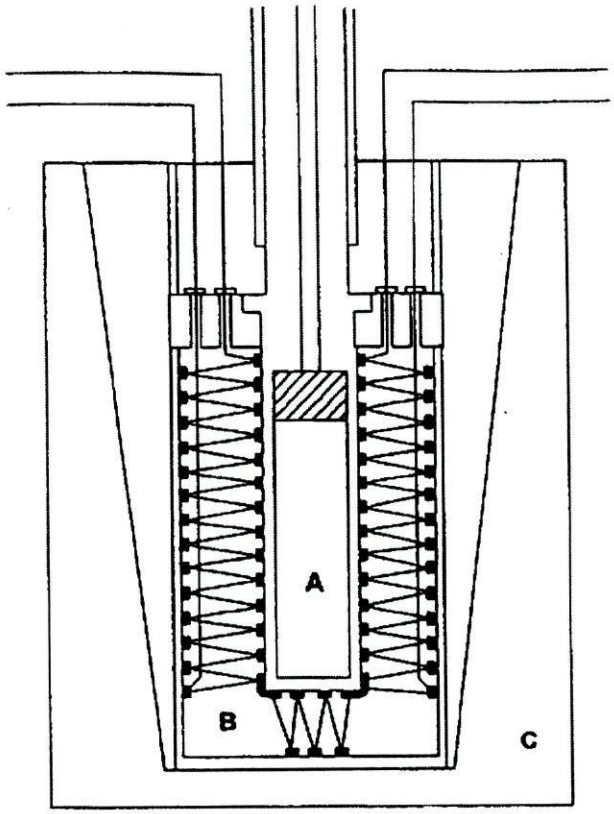



Figura 4.2- Esquema da ligação dos termopares em volta de uma das células; A- célula calorimétrica; B- sistema de termopares; C- bloco isotérmico.

A aquisição de dados é feita pelo programa "LabCalvet"[12] (instalado num computador tipo IBM PC), que permite fazer a aquisição de valores de diferença de potencial em função do tempo e a representação gráfica em tempo real dos valores. No final de cada experiência o mesmo programa faz a integração numérica (método dos trapézios) da área sob a curva entre os pontos correspondentes ao início e final do processo em estudo (definidos com base na visualização do termograma), sendo a linha de base definida pela recta que passa por aqueles pontos.

### 4.2.2- Procedimento experimental

Do mesmo modo que na secção anterior, apenas se fará uma breve referência ao procedimento utilizado nas experiências efectuadas, já que também se encontra pormenorizadamente descrito na literatura.[8]

A amostra de um composto sólido (2 a 5 mg) ou de um composto líquido (6 a 12 mg) é colocada num tubo capilar de vidro muito fino previamente pesado numa balança analítica, com a precisão de ± 0.001 mg. A massa de amostra é obtida pela diferença entre a massa do conjunto capilar e amostra e a massa do capilar.

Activado o sistema de aquisição de dados e estabelecido o equilíbrio térmico no calorímetro, a uma temperatura $T$ superior a 298.15 K, previamente seleccionada, o capilar contendo a amostra de composto e outro capilar vazio são introduzidos, em simultâneo, respectivamente na célula de experiência e na célula de referência. Os tubos de vidro de cada uma das células são, em seguida, ligados a uma linha de vidro acoplada ao sistema de vácuo e evacuados simultaneamente. Inicialmente faz-se um vácuo primário, verifica-se todas as ligações para a possibilidade de existência de uma fuga e só depois se usa a bomba difusora. A experiência termina, quando se atinge novamente o equilíbrio térmico entre as células calorimétricas à temperatura $T$, ou seja, quando se atinge novamente a linha de base.

As correcções energéticas relativas à introdução dos tubos capilares nas células calorimétricas são obtidas em experiências independentes, que consistem em deixar cair, simultaneamente, dois tubos capilares de igual massa, vazios, um em cada uma das células.

## 4.3- Calibração do calorímetro

A calibração do calorímetro consiste na determinação do factor de proporcionalidade, $K(T)$, entre o calor Q envolvido no processo em estudo e a área sob a curva observada, diferença de potencial em função do tempo, $\int \Delta V(t)\mathrm{d}t$.

Neste trabalho, o calorímetro foi calibrado, para cada valor de temperatura $T$ a que foram efectuadas as experiências de sublimação, com naftaleno (p. a. Merck), cujo valor de entalpia molar de sublimação padrão, a $T$ = 298.15 K, é de 72.88 kJ·mol$^{-1}$.[17] Para as experiências de vaporização usou-se como calibrante *n*-decano (Aldrich 99+% Gold Label) cujo valor de entalpia molar de vaporização padrão, a $T$ = 298.15 K, é de 51.4 ± 2.2 kJ·mol$^{-1}$.[18] Para a avaliação da exactidão dos resultados experimentais obtidos realizaram-se experiências de sublimação com ácido benzóico e experiências de vaporização com *n*-undecano, cujos valores de entalpias de sublimação e vaporização são bem conhecidos, respectivamente, 89.25 ± 0.85 kJ·mol$^{-1}$[19] e 56.77 ± 0.83 kJ·mol$^{-1}$.[2]

### 4.4- Cálculo de entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão

Ao processo que ocorre no microcalorímetro Calvet, aquando da sublimação ou da vaporização de uma amostra de composto, corresponde um termograma do tipo do apresentado na figura 4.3.

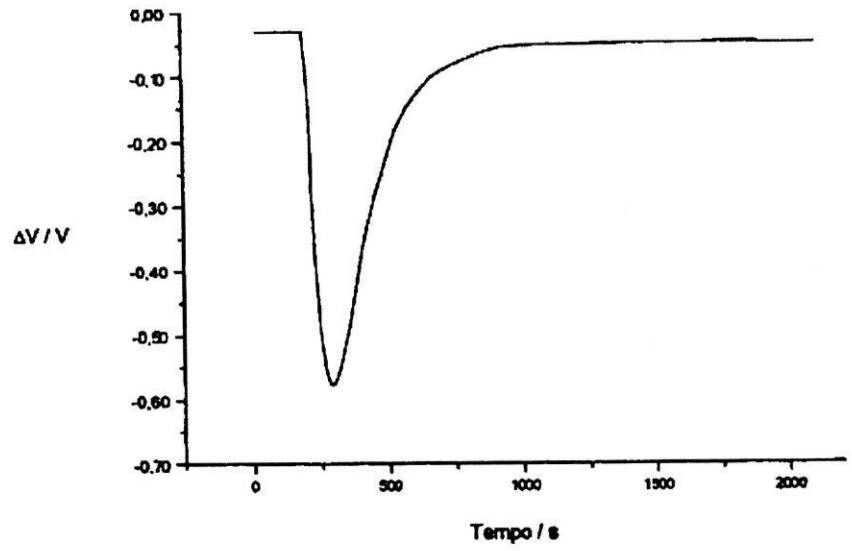



Figura 4.3- Termograma típico obtido para um processo endotérmico.

A variação de entalpia molar, $\Delta^{g,T}_{cr,l,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$, associada ao processo global que ocorre no calorímetro, para o composto em estudo, X,

$$X\ (cr\ ou\ l,\ T = 298.15\ K) \xrightarrow{\Delta^{g,T}_{cr,l,298.15\,K}H^{\circ}_{m}} X\ (g,\ T) \qquad (4.5)$$

é calculável do valor do integral $\int \Delta V(t)\mathrm{d}t$, usando a constante de calibração do calorímetro, $K(T)$, pela equação

$$\Delta^{g,T}_{cr,l,298.15\,K}H^{\circ}_{m} = \frac{M\,K(T)\int \Delta V(t)\,\mathrm{d}t}{m} \qquad (4.6)$$

em que $M$ é a massa molar e $m$ a massa de amostra de composto. A área sob a curva é corrigida em cada experiência para o efeito de introdução dos tubos capilares.

A variação de entalpia padrão associada ao processo de sublimação ou de vaporização, à temperatura de referência $T = 298.15$ K, $\Delta^{g}_{cr,l}H^{\circ}_{m}(298.15\ K)$, é obtida do valor experimental considerando o ciclo termoquímico seguinte

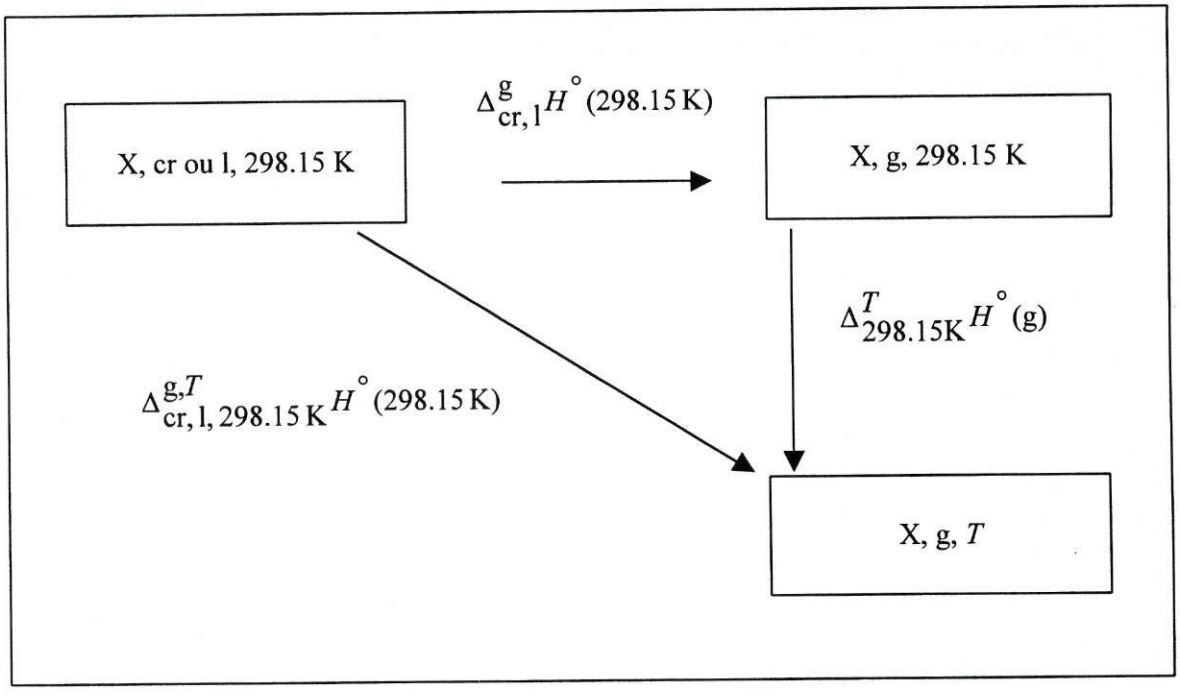



Figura 4.4- Ciclo termoquímico para o cálculo de entalpias de sublimação ou de vaporização padrão, a $T = 298.15$ K.

através da equação

$$\Delta^{g}_{cr,l}H^{\circ}_{m}(298.15\ K) = \Delta^{g,T}_{cr,l,298.15\ K}H^{\circ}_{m} - \Delta^{T}_{298.15\ K}H^{\circ}_{m}(g) \qquad (4.7)$$

tendo os valores de $\Delta^{T}_{298.15\ K}H^{\circ}_{m}(g)$ sido estimados para os compostos estudados, com base em valores tabelados por Stull *et al.*[17] para compostos estruturalmente semelhantes, utilizando esquemas aditivos (ver apêndice).

## 4.5- Resultados experimentais

Os resultados experimentais para as entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão dos compostos estudados, a $T$ = 298.15 K, são apresentados nas tabelas 4.2 a 4.40. Em cada tabela constam as massas $m$ de composto usadas, a temperatura $T$ a que foi realizada a experiência, assim como, os valores de entalpias medidos experimentalmente, $\Delta^{g,T}_{cr,l,298.15\ K}H^{\circ}_{m}$, e a partir dos quais se calcularam os valores das entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, a $T$ = 298.15 K, com base na equação (4.7). No fundo de cada tabela são também apresentados o valor médio da entalpia molar de sublimação ou de vaporização padrão, a $T$ = 298.15 K, $\Delta^{g}_{cr,l}H^{\circ}_{m}(298.15\ K)$, e o intervalo de incerteza associado correspondente ao dobro desvio padrão da média.

Tabela 4.2- Entalpia molar de vaporização padrão do 2-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ$(g) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ$(298.15 K) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9.759 | 366 | 83.47 | 15.04 | 68.43 |
| 8.026 | 366 | 82.84 | 15.04 | 67.80 |
| 6.346 | 366 | 84.82 | 15.04 | 69.78 |
| 6.683 | 367 | 83.63 | 15.26 | 68.37 |
| 5.638 | 367 | 81.79 | 15.26 | 66.53 |
| 6.968 | 367 | 81.94 | 15.26 | 66.68 |
| $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 67.9 \pm 1.0$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.3- Entalpia molar de sublimação padrão do 3-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ$(g) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$(298.15 K) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.574 | 367 | 103.32 | 14.90 | 88.42 |
| 3.821 | 367 | 103.94 | 14.90 | 89.04 |
| 3.709 | 367 | 104.37 | 14.90 | 89.47 |
| 4.471 | 367 | 104.17 | 14.90 | 89.27 |
| 4.470 | 368 | 103.14 | 15.11 | 88.03 |
| 3.681 | 368 | 104.32 | 15.11 | 89.21 |
| $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K) = 88.9 \pm 0.5$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.4- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.085 | 378 | 111.73 | 17.28 | 94.45 |
| 3.782 | 380 | 105.78 | 17.72 | 88.06 |
| 3.300 | 380 | 111.01 | 17.72 | 93.29 |
| 3.041 | 380 | 109.01 | 17.72 | 91.29 |
| 3.257 | 381 | 104.82 | 17.93 | 86.89 |
| 2.995 | 367 | 98.80 | 14.90 | 83.90 |
| 3.417 | 368 | 103.81 | 15.11 | 88.70 |
| 3.325 | 368 | 103.37 | 15.11 | 88.26 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 89.4 \pm 2.5$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.5- Entalpia molar de sublimação padrão do 2,4-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.526 | 374 | 118.01 | 24.11 | 93.90 |
| 3.350 | 372 | 114.61 | 23.47 | 91.14 |
| 3.425 | 372 | 120.78 | 23.47 | 97.31 |
| 4.075 | 372 | 116.48 | 23.47 | 93.01 |
| 3.138 | 372 | 112.56 | 23.47 | 89.09 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 92.9 \pm 2.8$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.6- Entalpia molar de sublimação padrão do 2,6-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ |
|---|---|---|---|---|
| | | kJ·mol$^{-1}$ | kJ·mol$^{-1}$ | kJ·mol$^{-1}$ |
| 3.430 | 373 | 103.82 | 24.18 | 79.64 |
| 3.339 | 373 | 103.77 | 24.18 | 79.59 |
| 3.472 | 373 | 106.29 | 24.18 | 82.11 |
| 3.515 | 373 | 109.64 | 24.18 | 85.46 |
| 3.454 | 373 | 109.87 | 24.18 | 85.69 |
| 3.631 | 372 | 104.48 | 23.86 | 80.62 |
| 3.584 | 372 | 101.37 | 23.86 | 77.51 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 81.5 \pm 2.3$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.7- Entalpia molar de sublimação padrão do 3,5-*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ |
|---|---|---|---|---|
| | | kJ·mol$^{-1}$ | kJ·mol$^{-1}$ | kJ·mol$^{-1}$ |
| 3.549 | 378 | 118.32 | 24.96 | 93.36 |
| 3.295 | 376 | 130.65 | 24.33 | 106.32 |
| 3.951 | 373 | 118.07 | 23.39 | 94.68 |
| 3.439 | 373 | 119.87 | 23.39 | 96.48 |
| 3.696 | 373 | 124.00 | 23.39 | 100.61 |
| 3.392 | 372 | 118.14 | 23.08 | 95.06 |
| 3.186 | 372 | 126.38 | 23.08 | 103.30 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 98.5 \pm 3.7$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.8- Entalpia molar de vaporização padrão do 2-metoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9.862 | 375 | 74.58 | 11.89 | 62.69 |
| 9.326 | 375 | 75.47 | 11.89 | 63.58 |
| 9.924 | 375 | 74.27 | 11.89 | 62.38 |
| 9.949 | 375 | 74.03 | 11.89 | 62.14 |
| 9.360 | 375 | 74.12 | 11.89 | 62.23 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 62.6 \pm 0.5$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.9- Entalpia molar de vaporização padrão do 3-metoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9.795 | 375 | 87.17 | 11.89 | 75.28 |
| 9.530 | 375 | 86.03 | 11.89 | 74.14 |
| 9.320 | 375 | 89.43 | 11.89 | 77.54 |
| 9.562 | 375 | 86.01 | 11.89 | 74.12 |
| 9.424 | 375 | 87.00 | 11.89 | 75.11 |
| 9.000 | 375 | 89.58 | 11.89 | 77.69 |
| 8.521 | 375 | 89.24 | 11.89 | 77.35 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 75.9 \pm 1.2$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.10- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-metoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.835 | 375 | 107.03 | 11.89 | 95.14 |
| 3.797 | 375 | 108.03 | 11.89 | 96.14 |
| 3.843 | 375 | 106.74 | 11.89 | 94.85 |
| 3.794 | 375 | 104.35 | 11.89 | 92.46 |
| 3.986 | 375 | 104.47 | 11.89 | 92.58 |
| 3.920 | 375 | 107.10 | 11.89 | 95.21 |

$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K) = 94.4 \pm 1.2$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.11- Entalpia molar de vaporização padrão do 2,3-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 11.895 | 369 | 89.36 | 13.40 | 75.96 |
| 9.680 | 369 | 89.45 | 13.40 | 76.05 |
| 8.287 | 369 | 89.22 | 13.40 | 75.82 |
| 8.016 | 369 | 91.95 | 13.40 | 78.55 |
| 8.222 | 367 | 88.95 | 13.02 | 75.93 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 76.5 \pm 1.0$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.12- Entalpia molar de sublimação padrão do 2,6-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.915 | 375 | 112.39 | 14.54 | 97.85 |
| 3.755 | 375 | 112.11 | 14.54 | 97.57 |
| 4.219 | 375 | 111.87 | 14.54 | 97.33 |
| 4.047 | 375 | 113.27 | 14.54 | 98.73 |
| 3.887 | 375 | 114.94 | 14.54 | 100.40 |

$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K) = 98.4 \pm 1.1$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.13- Entalpia molar de sublimação padrão do 3,5-dimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4.390 | 368 | 113.69 | 13.21 | 100.48 |
| 3.396 | 367 | 110.53 | 13.02 | 97.51 |
| 4.278 | 368 | 111.64 | 13.21 | 98.43 |
| 3.973 | 367 | 115.94 | 13.02 | 102.92 |
| 3.878 | 368 | 115.86 | 13.21 | 102.65 |
| 4.049 | 368 | 117.77 | 13.21 | 104.56 |

$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K) = 101.1 \pm 2.3$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.14- Entalpia molar de sublimação padrão do 3,4,5-trimetoxifenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.526 | 411 | 145.72 | 25.87 | 119.85 |
| 2.977 | 411 | 152.44 | 25.87 | 126.57 |
| 2.522 | 411 | 149.24 | 25.87 | 123.37 |
| 2.804 | 411 | 157.12 | 25.87 | 131.25 |
| 3.375 | 411 | 152.13 | 25.87 | 126.26 |
| 3.315 | 411 | 151.26 | 25.87 | 125.39 |

$\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K) = 125.4 \pm 3.1$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.15- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-cianofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.442 | 376 | 101.13 | 11.57 | 89.56 |
| 3.690 | 376 | 102.47 | 11.57 | 90.90 |
| 3.418 | 376 | 99.27 | 11.57 | 87.70 |
| 3.123 | 377 | 101.13 | 11.72 | 89.41 |
| 3.535 | 376 | 100.47 | 11.57 | 88.90 |

$\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K) = 89.3 \pm 1.0$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.16- Entalpia molar de sublimação padrão do 3-cianofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.650 | 376 | 104.95 | 11.57 | 93.38 |
| 2.975 | 377 | 106.78 | 11.72 | 95.06 |
| 3.306 | 376 | 106.47 | 11.57 | 94.90 |
| 3.546 | 376 | 104.99 | 11.57 | 93.42 |
| 3.680 | 376 | 104.47 | 11.57 | 92.90 |
| 3.759 | 376 | 107.68 | 11.57 | 96.11 |

$\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K) = 94.3 \pm 1.0$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.17- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-cianofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.477 | 376 | 106.09 | 11.57 | 94.52 |
| 2.701 | 376 | 108.53 | 11.57 | 96.96 |
| 3.329 | 376 | 106.13 | 11.57 | 94.56 |
| 3.014 | 376 | 101.73 | 11.57 | 90.16 |
| 3.405 | 376 | 106.32 | 11.57 | 94.75 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 94.2 \pm 2.2$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.18- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-metoxi-4-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.937 | 368 | 110.06 | 12.95 | 97.11 |
| 2.655 | 368 | 111.46 | 12.95 | 98.51 |
| 2.659 | 368 | 112.85 | 12.95 | 99.90 |
| 2.234 | 368 | 108.75 | 12.95 | 95.80 |
| 2.556 | 367 | 116.10 | 12.77 | 103.33 |
| 2.734 | 368 | 111.72 | 12.95 | 98.77 |
| 2.688 | 367 | 115.17 | 12.77 | 102.40 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 99.4 \pm 2.0$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.19- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-metoxi-5-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.331 | 367 | 121.09 | 12.77 | 108.32 |
| 1.603 | 367 | 119.80 | 12.77 | 107.03 |
| 1.745 | 368 | 115.98 | 12.95 | 103.03 |
| 2.513 | 368 | 117.10 | 12.95 | 104.15 |
| 1.617 | 368 | 121.32 | 12.95 | 108.37 |
| $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 106.2 \pm 2.2$ kJ·mol$^{-1}$ | | | | |

Tabela 4.20- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-metoxi-2-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.040 | 368 | 100.61 | 12.95 | 87.66 |
| 3.587 | 368 | 106.84 | 12.95 | 93.89 |
| 3.751 | 368 | 103.06 | 12.95 | 90.11 |
| 3.515 | 368 | 104.68 | 12.95 | 91.73 |
| 3.414 | 367 | 103.65 | 12.77 | 90.88 |
| 3.545 | 368 | 103.44 | 12.95 | 90.49 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 90.8 \pm 1.7$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.21- Entalpia molar de sublimação padrão do 2-cloro-4-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.189 | 385 | 115.63 | 14.55 | 101.08 |
| 3.252 | 385 | 111.31 | 14.55 | 96.76 |
| 3.691 | 385 | 112.52 | 14.55 | 97.97 |
| 3.540 | 385 | 111.70 | 14.55 | 97.15 |
| 3.749 | 385 | 116.50 | 14.55 | 101.95 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 99.0 \pm 2.1$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.22- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-cloro-2-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4.521 | 385 | 103.12 | 14.55 | 88.57 |
| 4.496 | 385 | 101.39 | 14.55 | 86.84 |
| 4.641 | 385 | 102.17 | 14.55 | 87.62 |
| 4.269 | 385 | 100.82 | 14.55 | 86.27 |
| 4.646 | 385 | 103.09 | 14.55 | 88.54 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 87.6 \pm 0.9$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.23- Entalpia molar de sublimação padrão do 4-cloro-3-nitrofenol, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.805 | 385 | 131.49 | 14.55 | 116.94 |
| 3.695 | 385 | 127.89 | 14.55 | 113.34 |
| 3.415 | 385 | 122.32 | 14.55 | 107.77 |
| 3.205 | 385 | 127.48 | 14.55 | 112.93 |
| 3.102 | 385 | 121.46 | 14.55 | 106.91 |
| 2.800 | 385 | 122.50 | 14.55 | 107.95 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 111.0 \pm 3.3$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.24- Entalpia molar de vaporização padrão do 1,2-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{l,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9.141 | 386 | 83.57 | 14.61 | 68.96 |
| 7.899 | 386 | 79.73 | 14.61 | 65.12 |
| 8.667 | 386 | 83.48 | 14.61 | 68.87 |
| 10.292 | 386 | 84.14 | 14.61 | 69.53 |
| 8.959 | 386 | 81.88 | 14.61 | 67.27 |
| 9.099 | 386 | 83.73 | 14.61 | 69.12 |

$\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 68.1 \pm 1.4$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.25- Entalpia molar de vaporização padrão do 1,3-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{l,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 8.812 | 384 | 76.98 | 14.27 | 62.71 |
| 7.751 | 384 | 77.17 | 14.27 | 62.90 |
| 8.846 | 384 | 77.25 | 14.27 | 62.98 |
| 6.332 | 384 | 74.34 | 14.27 | 60.07 |
| 7.920 | 384 | 75.95 | 14.27 | 61.68 |
| 6.840 | 384 | 72.95 | 14.27 | 58.68 |

$\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 61.5 \pm 1.4$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.26- Entalpia molar de sublimação padrão do 1,4-dimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.303 | 367 | 98.78 | 11.44 | 87.34 |
| 4.065 | 368 | 90.66 | 11.60 | 79.06 |
| 3.841 | 368 | 95.06 | 11.60 | 83.46 |
| 3.920 | 368 | 96.17 | 11.60 | 84.57 |
| 3.820 | 367 | 96.29 | 11.44 | 84.85 |
| 3.404 | 368 | 96.74 | 11.60 | 85.14 |

$\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K) = 84.1 \pm 2.3$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.27- Entalpia molar de sublimação padrão do 1,2,3-trimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.727 | 375 | 114.69 | 15.42 | 99.27 |
| 3.433 | 375 | 113.47 | 15.42 | 98.05 |
| 3.029 | 375 | 113.37 | 15.42 | 97.95 |
| 3.777 | 375 | 112.27 | 15.42 | 96.85 |
| 3.466 | 375 | 113.50 | 15.42 | 98.08 |

$\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K) = 98.0 \pm 0.8$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.28- Entalpia molar de sublimação padrão do 1,3,5-trimetoxibenzeno, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 3.314 | 375 | 119.35 | 15.42 | 103.93 |
| 3.585 | 375 | 118.48 | 15.42 | 103.06 |
| 3.104 | 375 | 114.71 | 15.42 | 99.29 |
| 3.730 | 375 | 114.25 | 15.42 | 98.83 |
| 3.525 | 375 | 115.10 | 15.42 | 99.68 |
| 3.741 | 375 | 114.01 | 15.42 | 98.59 |

$\Delta_{cr}^{g} H_m^\circ(298.15\,K) = 100.6 \pm 1.9$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.29- Entalpia molar de vaporização padrão da 2-etilpiridina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 8.166 | 364 | 54.83 | 9.57 | 45.26 |
| 7.645 | 364 | 53.61 | 9.57 | 44.04 |
| 8.236 | 362 | 53.75 | 9.28 | 44.47 |
| 8.745 | 363 | 52.94 | 9.42 | 43.52 |
| 7.900 | 363 | 54.05 | 9.42 | 44.63 |
| 8.587 | 364 | 56.03 | 9.57 | 46.46 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 44.7 \pm 0.8$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.30- Entalpia molar de vaporização padrão da 4-etilpiridina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 7.969 | 363 | 56.55 | 9.42 | 47.13 |
| 8.170 | 364 | 55.69 | 9.57 | 46.12 |
| 7.009 | 363 | 54.75 | 9.42 | 45.33 |
| 8.688 | 363 | 54.82 | 9.42 | 45.40 |
| 8.195 | 363 | 57.00 | 9.42 | 47.58 |
| 8.352 | 363 | 55.46 | 9.42 | 46.04 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 46.3 \pm 0.7$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.31- Entalpia molar de vaporização padrão da etilpirazina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 8.246 | 362 | 58.20 | 8.99 | 49.21 |
| 8.578 | 362 | 61.61 | 8.99 | 52.62 |
| 9.431 | 363 | 57.33 | 9.13 | 48.20 |
| 8.597 | 363 | 54.60 | 9.13 | 45.47 |
| 9.794 | 363 | 56.70 | 9.13 | 47.57 |
| 9.160 | 363 | 58.68 | 9.13 | 49.55 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 48.8 \pm 1.9$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.32- Entalpia molar de vaporização padrão da 2,3-dietilpirazina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{l,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 8.617 | 384 | 71.33 | 17.18 | 54.15 |
| 7.789 | 384 | 70.48 | 17.18 | 53.30 |
| 8.294 | 384 | 71.82 | 17.18 | 54.64 |
| 7.091 | 384 | 68.58 | 17.18 | 51.40 |
| 6.749 | 384 | 66.09 | 17.18 | 48.91 |
| 6.913 | 384 | 70.44 | 17.18 | 53.26 |

$\Delta_l^g H_m^\circ(298.15\,K) = 52.6 \pm 1.7$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.33- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3-dihidroxipiridina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta_{cr,298.15\,K}^{g,T} H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{298.15\,K}^{T} H_m^\circ(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1.003 | 422 | 125.40 | 17.81 | 107.59 |
| 2.410 | 422 | 135.63 | 17.81 | 117.82 |
| 2.700 | 422 | 124.94 | 17.65 | 107.29 |
| 2.472 | 422 | 134.30 | 17.81 | 116.49 |
| 1.586 | 422 | 122.19 | 17.81 | 104.38 |
| 1.435 | 422 | 121.29 | 17.81 | 103.48 |
| 1.589 | 422 | 124.26 | 17.81 | 106.45 |

$\Delta_{cr}^g H_m^\circ(298.15\,K) = 109.1 \pm 4.3$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.34- Entalpia molar de sublimação padrão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1.213 | 437 | 151.29 | 28.76 | 122.53 |
| 1.157 | 437 | 150.44 | 28.76 | 121.68 |
| 1.642 | 437 | 159.72 | 28.76 | 130.96 |
| 1.100 | 437 | 143.18 | 28.76 | 114.42 |
| 1.227 | 437 | 151.78 | 28.76 | 123.02 |
| 1.205 | 437 | 154.26 | 28.76 | 125.50 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 123.0 \pm 4.4$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.35- Entalpia molar de vaporização padrão da 2-cloropirazina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{l,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 10.995 | 362 | 52.88 | 6.69 | 46.19 |
| 10.949 | 363 | 51.92 | 6.80 | 45.12 |
| 11.406 | 363 | 52.28 | 6.80 | 45.48 |
| 10.824 | 363 | 54.21 | 6.80 | 47.41 |
| 9.573 | 362 | 51.12 | 6.69 | 44.43 |
| 7.929 | 363 | 48.67 | 6.80 | 41.87 |

$\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 45.1 \pm 1.5$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.36- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,6-dicloropirazina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5.175 | 365 | 82.29 | 8.11 | 74.18 |
| 5.599 | 366 | 75.86 | 8.23 | 67.63 |
| 4.193 | 365 | 76.59 | 8.11 | 68.48 |
| 5.057 | 366 | 77.07 | 8.23 | 68.84 |
| 5.361 | 366 | 79.76 | 8.23 | 71.53 |
| 4.453 | 366 | 77.04 | 8.23 | 68.81 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 69.9 \pm 2.0$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.37- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3-dicloroquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4.411 | 421 | 113.61 | 22.78 | 90.83 |
| 4.580 | 421 | 114.28 | 22.78 | 91.50 |
| 4.878 | 421 | 116.35 | 22.78 | 93.57 |
| 5.642 | 421 | 113.40 | 22.78 | 90.62 |
| 4.540 | 421 | 115.29 | 22.78 | 92.51 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 91.8 \pm 1.1$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.38- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 4.317 | 421 | 134.02 | 26.62 | 107.40 |
| 3.056 | 421 | 128.63 | 26.62 | 102.01 |
| 4.908 | 421 | 130.23 | 26.62 | 103.61 |
| 4.720 | 421 | 135.93 | 26.62 | 109.31 |
| 5.044 | 421 | 132.79 | 26.62 | 106.17 |
| 5.559 | 421 | 133.55 | 26.62 | 106.93 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 105.9 \pm 2.2$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.39- Entalpia molar de vaporização padrão da cianopirazina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{l,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 9.499 | 364 | 68.01 | 7.68 | 60.33 |
| 11.173 | 364 | 66.39 | 7.68 | 58.71 |
| 10.227 | 365 | 68.50 | 7.80 | 60.70 |
| 10.379 | 366 | 66.13 | 7.91 | 58.22 |
| 10.675 | 366 | 65.54 | 7.91 | 57.63 |
| 10.689 | 366 | 64.81 | 7.91 | 56.90 |

$\Delta^{g}_{l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 58.7 \pm 1.2$ kJ·mol$^{-1}$

Tabela 4.40- Entalpia molar de sublimação padrão da 2,3-dicianopirazina, a $T = 298.15$ K.

| $m$/ mg | $T$/ K | $\Delta^{g,T}_{cr,298.15\,K}H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$ / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2.681 | 385 | 100.22 | 12.59 | 87.63 |
| 2.261 | 385 | 97.07 | 12.59 | 84.48 |
| 2.210 | 385 | 102.01 | 12.59 | 89.42 |
| 2.611 | 385 | 100.51 | 12.59 | 87.92 |
| 2.371 | 385 | 104.01 | 12.59 | 91.42 |
| 2.425 | 385 | 106.49 | 12.59 | 93.90 |

$\Delta^{g}_{cr}H^{\circ}_{m}(298.15\,K) = 89.1 \pm 2.7$ kJ·mol$^{-1}$

**Referências**


(1) F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, W. L. Leung, I. M. Paz-Andrade, H. A. Skinner, *J. Organometal. Chem.*, **97**, 221, (1975).

(2) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 565 (1995).

(3) E. Calvet, *C. R. Ac. Des Sciences*, **226**, 1702 (1948).

(4) E. Calvet, H. Prat, *Microcalorimétrie, Applications Physico-Chimiques et Biologiques*, Masson et C$^{ie}$, Editeurs, Paris (1956).

(5) E. Calvet, *Microcalorimetry of Slow Phenomena*, em F. D. Rossini, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **1**, Interscience, New York (1956).

(6) E. Calvet, *Recent Progress in Microcalorimetry*, em H. A. Skinner, editor, *Experimental Thermochemistry*, Vol. **2**, Interscience, New York (1962).

(7) W. Hemminger, G. Höhne, *Calorimetry- Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie (1984).

(8) M. L. C. C. H. Ferrão, "*Dissertação de Doutoramento*", Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1982).

(9) M. D. M. C. Ribeiro da Silva, "*Dissertação de Doutoramento*", Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1985).

(10) A. M. M. V. Reis, "*Dissertação de Doutoramento*", Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1986).

(11) M. A. R. Matos, "*Dissertação de Doutoramento*", Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1989).

(12) L. M. N. B. F. Santos, "*Dissertação de Doutoramento*", Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995).

(13) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, M. A. R. Matos, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 159 (1989).

(14) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, M. J. S. Monte, M. C. B. Alves, J. M. A. P. Vieira, *J. Chem. Thermodynamics*, **25**, 579 (1993).

(15) M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. & Eng.*, **45**, 1088 (2000).

(16) *Microcalorimetre Calvet, Modéle Haute Temperature Ambiente-1000℃- Notice d' Utilisation*, Setaram, Lyon, France.

(17) R. D. Stull, E. F. Westrum, G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc. New York (1969).

(18) J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. B. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London (1972).

(19) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, *J. Chem. Thermodynamics*, **17**, 169 (1990).

# Capítulo 5

# Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K

## 5- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K

### 5.1- Introdução

Nesta secção encontram-se reunidos todos os valores obtidos para as entalpias molares de formação padrão, na fase gasosa, a $T = 298.15$ K, dos compostos estudados neste trabalho. Estes valores foram calculados a partir dos valores das respectivas entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T = 298.15$ K, $\Delta_f H_m^\circ(\mathrm{cr,l})$, e dos valores das entalpias molares de vaporização ou de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, $\Delta_{\mathrm{cr,\,l}}^{\mathrm{g}} H_m^\circ$, de acordo com a equação 5.1, onde todos os parâmetros se referem à temperatura $T = 298.15$ K:

$$\Delta_f H_m^\circ(\mathrm{g}) = \Delta_f H_m^\circ(\mathrm{cr,l}) + \Delta_{\mathrm{cr,l}}^{\mathrm{g}} H_m^\circ \qquad (5.1)$$

### 5.2- Fenóis Substituídos

As entalpias molares de formação padrão, na fase gasosa, a $T = 298.15$ K, dos compostos fenólicos estudados neste trabalho, foram calculadas a partir das respectivas entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T = 298.15$ K, determinadas por calorimetria de combustão em bomba estática ou em bomba rotativa (cloronitrofenóis) e dos valores das entalpias molares de vaporização ou de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, determinados por microcalorimetria Calvet. Na tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos para os *terc*-butilfenóis, na tabela 5.4 para os metoxifenóis, na tabela 5.5 para cianofenóis, na tabela 5.6 para os metoxinitrofenóis e na tabela 5.7 para os cloronitrofenóis.

Tabela 5.1- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos *terc*-butilfenóis e de alguns di*terc*-butilfenóis, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr, l) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr,\ l}^g H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H_m^\circ$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-*t*-BuPhOH (l) | 252.5 ± 2.4 | 67.9 ± 1.0 | 184.6 ± 2.6 |
| 3-*t*-BuPhOH (cr) | 286.9 ± 2.0 | 88.9 ± 0.5 | 198.0 ± 2.1 |
| 4-*t*-BuPhOH (cr) | 276.7 ± 2.2 | 89.4 ± 2.5 | 187.3 ± 3.3 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 376.2 ± 2.5 | 92.9 ± 2.8 | 283.3 ± 3.8 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 353.5 ± 3.3 | 81.5 ± 2.3 | 272.0 ± 4.0 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 410.4 ± 2.8 [a)] | 98.5 ± 3.7 | 311.9 ± 4.6 |

[a)] Valor determinado por outro investigador do grupo de Termoquímica da Universidade do Porto.[1]

Em 1999, Verevkin[2,3] publicou valores de entalpias molares de formação padrão, nas fases condensada e gasosa, dos *terc*-butilfenóis e de alguns di*terc*-butilfenóis (em simultâneo foi publicado o trabalho realizado no âmbito desta tese para os *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis).[4] As entalpias molares de formação padrão, na fase condensada, foram determinadas por calorimetria de combustão e as entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão pelo método de transpiração. Na tabela 5.2 são apresentados todos os valores obtidos por Verevkin.

Tabela 5.2- Valores de entalpias molares de formação padrão e de vaporização ou de sublimação padrão, existentes na literatura,[2,3] para os *terc*-butilfenóis e alguns di*terc*-butilfenóis, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr, l) | $\Delta_{cr,\ l}^g H_m^\circ$ | $-\Delta_f H_m^\circ$ (g) |
|---|---|---|---|
| 2-*t*-BuPhOH (l) [2] | 254.8 ± 1.6 | 63.19 ± 0.21 | 191.6 ± 1.6 |
| 3-*t*-BuPhOH (cr) [2] | 286.5 ± 1.4 | 85.99 ± 0.49 | 200.5 ± 1.5 |
| 4-*t*-BuPhOH (cr) [2] | 289.7 ± 1.5 | 85.88 ± 0.49 | 203.8 ± 1.6 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) [2] | 383.4 ± 2.1 | 86.71 ± 0.29 | 296.7 ± 1.7 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) [3] | 361.4 ± 2.5 | 84.57 ± 0.45 | 276.8 ± 2.5 |

Os valores obtidos por Verevkin para os compostos 3-*terc*-butilfenol e 2,6-di*terc*-butilfenol são concordantes com os obtidos neste trabalho dentro dos erros experimentais associados. Os restantes valores diferem de 7.0 kJ·mol$^{-1}$ para o 2-*terc*-butilfenol, 13.4 kJ·mol$^{-1}$ para o 2,4-di*terc*-butilfenol e de 16.5 kJ·mol$^{-1}$ para o 4-*terc*-butilfenol.

Em 1971, Betholon *et al.*[5] determinaram, por calorimetria de combustão, as entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, $\Delta_f H_m^\circ(\mathrm{cr,l})$, dos *terc*-butilfenóis e de alguns di*terc*-butilfenóis. Os valores obtidos (–280 kJ·mol$^{-1}$ para o 2- e 3-*terc*-butilfenol, –270 kJ·mol$^{-1}$ para o 4-*terc*-butilfenol, –400 kJ·mol$^{-1}$ para o 2,4-di*terc*-butilfenol, –370 kJ·mol$^{-1}$ para o 2,6-di*terc*-butilfenol) são discordantes dos valores apresentados neste trabalho (ver tabela 5.1). O mesmo acontece com o valor obtido por Ammar *et al.*,[6] para $\Delta_f H_m^\circ(\mathrm{cr})$ do 4-*terc*-butilfenol, –(310.5 ± 1.2) kJ·mol$^{-1}$, usando a mesma técnica experimental. É de referir que os autores nada dizem àcerca da pureza dos compostos, nem da realização de recolhas de dióxido de carbono para determinação da extensão da reacção de combustão. Verevkin[2,3] explica a diferença observada relativamente aos seus resultados, pela natureza higroscópica dos fenóis que não terá sido tida em conta por aqueles investigadores.

Verevkin[2,3] reuniu valores da literatura de entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, $\Delta^{g}_{cr,\,l} H_m^\circ$, dos *terc*-butilfenóis e de alguns di*terc*-butilfenóis, obtidos por diferentes grupos de investigação, usando duas técnicas experimentais: *viscosity gage*[7] e ebuliometria.[8,9] Todos os valores estão reproduzidos na tabela 5.3, onde também se incluem os valores obtidos neste trabalho por microcalorimetria Calvet.

Tabela 5.3- Comparação dos valores das entalpias molares de vaporização ou de sublimação padrão, dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, a $T = 298.15$ K, deste trabalho com valores existentes na literatura.

| Composto | $\Delta^{g}_{cr,\,l} H^{\circ}_{m}$ / kJ·mol$^{-1}$ | Referência |
|---|---|---|
| 2-*t*-BuPhOH (l) | 66.9 ± 3.0 | 8 |
| | 60.9 | 10, 11 |
| | 63.19 ± 0.21 | 2 |
| | 67.9 ± 1.0 | Este trabalho |
| 3-*t*-BuPhOH (cr) | 84.32 [a)] | 12 |
| | 85.99 ± 0.49 | 2 |
| | 88.9 ± 0.5 | Este trabalho |
| 4-*t*-BuPhOH (cr) | 83.92 ± 0.33 | 7 |
| | 96.6 ± 3.0 [a)] | 8, 9 |
| | 85.88 ± 0.49 | 2 |
| | 89.4 ± 2.5 | Este trabalho |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 92.3 [a)] | 8 |
| | 76.7 [a)] | 10, 13 |
| | 83.1 [a)] | 12 |
| | 86.71 ± 0.29 | 2 |
| | 92.9 ± 2.8 | Este trabalho |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH (cr) | 92.1 [a)] | 12 |
| | 89.7 ± 3.0 [a)] | 8, 14 |
| | 84.57 ± 0.45 | 3 |
| | 81.5 ± 2.3 | Este trabalho |

[a)] $\Delta^{g}_{cr} H^{\circ}_{m}$ foi calculada por Verevkin adicionando o valor da entalpia molar de vaporização padrão da referência citada ao valor da entalpia molar de fusão padrão determinada no seu trabalho.

Os valores reunidos encontram-se num pequeno intervalo de variabilidade, apresentando alguns deles uma elevada concordância com os valores obtidos neste trabalho.

Tabela 5.4- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxifenóis e de alguns dimetoxifenóis e trimetoxifenóis, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr, l) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr,\ l}^g H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H_m^\circ$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-MeOPhOH (l) | 308.7 ± 1.8 | 62.6 ± 0.5 | 246.1 ± 1.9 |
| 3-MeOPhOH (l) | 316.3 ± 1.7 | 75.9 ± 1.2 | 240.4 ± 2.1 |
| 4-MeOPhOH (cr) | 324.1 ± 1.3 | 94.4 ± 1.2 | 229.7 ± 1.8 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH (l) | 462.5 ± 2.0 | 76.5 ± 1.0 | 386.0 ± 2.2 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH (cr) | 480.1 ± 1.6 | 98.4 ± 1.1 | 381.7 ± 1.9 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH (cr) | 500.5 ± 2.0 | 101.1 ± 2.3 | 399.4 ± 3.0 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH (cr) | 643.4 ± 1.9 | 125.4 ± 3.1 | 518.0 ± 3.6 |

No que respeita a metoxifenóis, na compilação de Afeefy *et al.*[15] encontram-se apenas o valor da entalpia molar de sublimação padrão do 4-metoxifenol $\Delta_{cr}^g H_m^\circ = 88.7$ kJ·mol$^{-1}$ (método não disponível) determinado numa gama de temperaturas entre 278 e 300 K,[12] e o valor da entalpia molar de formação padrão do 2,6-dimetoxifenol, em fase cristalina, $\Delta_f H_m^\circ$ (cr) = –518.4 kJ·mol$^{-1}$,[16] determinado por calorimetria de combustão em bomba estática. Estes valores são discordantes dos valores obtidos neste trabalho.

Tabela 5.5- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos cianofenóis, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H_m^\circ$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-CNPhOH (cr) | 56.5 ± 1.8 | 89.3 ± 1.0 | 32.8 ± 2.1 |
| 3-CNPhOH (cr) | 56.5 ± 2.0 | 94.3 ± 1.0 | 37.8 ± 2.2 |
| 4-CNPhOH (cr) | 59.1 ± 1.2 | 94.2 ± 2.2 | 35.1 ± 2.5 |

Relativamente a cianofenóis, na mesma compilação, apenas se encontra registado o valor da entalpia molar de formação padrão, na fase cristalina, do 4-cianofenol, $\Delta_f H^\circ_m$(cr) = –60.92 kJ·mol$^{-1}$, determinado por Zavoianu *et al.*[17] por calorimetria de combustão em bomba estática, que é concordante com o valor obtido neste trabalho, $\Delta_f H^\circ_m$(cr) = –(59.1 ± 1.2) kJ·mol$^{-1}$.

Tabela 5.6- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxinitrofenóis, a $T$ = 298.15 K.

| Composto | $-\Delta_f H^\circ_m$(cr) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m$(g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH (cr) | 377.0 ± 1.8 | 99.4 ± 2.0 | 277.6 ± 2.7 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH (cr) | 374.1 ± 1.5 | 106.2 ± 2.2 | 267.9 ± 2.7 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH (cr) | 364.3 ± 1.4 | 90.8 ± 1.7 | 273.5 ± 2.2 |

Tabela 5.7- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos cloronitrofenóis, a $T$ = 298.15 K.

| Composto | $-\Delta_f H^\circ_m$(cr) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^g_{cr} H^\circ_m$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H^\circ_m$(g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH (cr) | 238.0 ± 1.8 | 99.0 ± 2.1 | 139.0 ± 2.8 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH (cr) | 236.8 ± 1.6 | 87.6 ± 0.9 | 149.2 ± 1.8 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH (cr) | 219.8 ± 1.6 | 111.0 ± 3.3 | 108.8 ± 3.7 |

Não foram encontrados na literatura quaisquer resultados experimentais para os cloronitrofenóis e metoxinitrofenóis.

### 5.3- Metoxibenzenos

As entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, dos metoxibenzenos estudados neste trabalho foram calculadas a partir das respectivas entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T$ = 298.15 K, determinadas por calorimetria de combustão em bomba estática e dos valores das entalpias molares de vaporização ou de sublimação padrão, determinadas por microcalorimetria Calvet. A tabela 5.8 resume todos estes valores.

Tabela 5.8- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxibenzenos, a $T$ = 298.15 K.

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr, l) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr,\ l}^g H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H_m^\circ$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ (l) | 270.5 ± 3.1 | 68.1 ± 1.4 | 202.4 ± 3.4 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ (l) | 283.3 ± 1.9 | 61.5 ± 1.4 | 221.8 ± 2.4 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ (cr) | 295.6 ± 2.0 | 84.1 ± 2.3 | 211.5 ± 3.0 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ (cr) | 437.0 ± 2.1 | 98.0 ± 0.8 | 339.0 ± 2.2 |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ (cr) | 472.0 ± 2.3 | 100.6 ± 1.9 | 371.4 ± 3.0 |

Em 1958 Cass *et al.*[18] determinaram para o 1,2-dimetoxibenzeno a entalpia molar de formação padrão, na fase líquida, –(290.3 ± 2.4) kJ·mol$^{-1}$, por calorimetria de combustão em bomba estática, e a respectiva entalpia molar de vaporização padrão, $\Delta_l^g H_m^\circ$ = 66.9 kJ·mol$^{-1}$, por um método de transpiração. O valor da entalpia molar de formação padrão, na fase líquida, obtido no presente trabalho, –(270.5 ± 3.1) kJ·mol$^{-1}$, é diferente do obtido por Cass *et al.*, enquanto que o valor obtido para a entalpia molar de vaporização padrão, 68.4 ± 1.4 kJ·mol$^{-1}$, é concordante, dentro do erro experimental associado, com o valor medido anteriormente. É de referir que as experiências de combustão deste composto realizadas por Cass *et al.* eram acompanhadas da formação de carbono, advindo talvez daí o erro (ver secção 7.2.2 deste trabalho). Para os restantes metoxibenzenos não existe, na literatura, qualquer estudo termoquímico experimental.

## 5.4- Compostos heterocíclicos aromáticos

As entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, dos compostos heterocíclicos aromáticos foram calculadas a partir das respectivas entalpias molares de formação padrão, em fase condensada, a $T$ = 298.15 K, determinadas por calorimetria de combustão em bomba estática ou em bomba rotativa (cloropirazinas e cloroquinoxalinas) e dos valores das entalpias molares de vaporização ou de sublimação padrão determinadas por microcalorimetria Calvet. As tabelas 5.9 a 5.12 resumem todos os valores obtidos.

Tabela 5.9- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpiridinas e das etilpirazinas, a $T$ = 298.15 K.

| Composto | $\Delta_f H_m^\circ$ (l) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_l^g H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H_m^\circ$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-EtPy (l) | 34.7 ± 2.5 | 44.7 ± 0.8 | 79.4 ± 2.6 |
| 4-EtPy (l) | 34.7 ± 3.3 | 46.3 ± 0.7 | 81.0 ± 3.4 |
| EtPyz (l) | 98.1 ± 2.1 | 48.8 ± 1.9 | 146.9 ± 2.8 |
| 2,3-DEtPyz (l) | 27.6 ± 2.4 | 52.6 ± 1.7 | 80.2 ± 2.9 |

Tabela 5.10- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, da 2,3-dihidroxipiridina e da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, a $T$ = 298.15 K.

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ / kJ·mol$^{-1}$ | $-\Delta_f H_m^\circ$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2,3-D(OH)Py (cr) | 373.0 ± 1.5 | 109.1 ± 4.3 | 263.9 ± 4.6 |
| 2-OH-3-MeQ (cr) | 131.8 ± 2.2 | 123.0 ± 4.4 | 8.8 ± 4.9 |

Tabela 5.11- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cloropirazinas e cloroquinoxalinas, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $\Delta_f H^\circ_m$ (cr, l) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^g_{cr,\ l} H^\circ_m$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H^\circ_m$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| 2-ClPyz (l) | 123.0 ± 1.1 | 45.1 ± 1.5 | 168.1 ± 1.9 |
| 2,6-DClPyz (cr) | 74.5 ± 1.8 | 69.9 ± 2.0 | 144.4 ± 2.7 |
| 2,3-DClQ (cr) | 111.1 ± 1.7 | 91.8 ± 1.1 | 202.9 ± 2.0 |
| 2,3,6,7-TetraClQ (cr) | 35.7 ± 1.7 | 105.9 ± 2.2 | 141.6 ± 2.8 |

Tabela 5.12- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cianopirazinas, a $T = 298.15$ K.

| Composto | $\Delta_f H^\circ_m$ (cr, l) / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta^g_{cr,\ l} H^\circ_m$ / kJ·mol$^{-1}$ | $\Delta_f H^\circ_m$ (g) / kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|---|---|
| CNPyz (l) | 298.1 ± 1.6 | 58.7 ± 1.2 | 356.8 ± 2.0 |
| 2,3-DCNPyz (cr) | 429.6 ± 2.1 | 89.1 ± 2.7 | 518.7 ± 3.4 |

Os valores experimentais existentes na literatura para estes compostos são escassos ou mesmo inexistentes. Na compilação de Afeefy *et al.*[15] encontra-se apenas um valor experimental da entalpia molar de formação padrão da 2-etilpiridina, na fase condensada, $\Delta_f H^\circ_m$(l)= 1.5,[19] determinado por calorimetria de combustão, em 1960. Este valor é bastante diferente do obtido neste trabalho, $\Delta_f H^\circ_m$(l)= 34.7 ± 2.5 kJ·mol$^{-1}$, usando a mesma técnica experimental.

Os valores das entalpias molares de sublimação padrão da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina (2-OH-3-MeQ), da 2,3-dicloroquinoxalina (2,3-DClQ) e da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina (2,3,6,7-TetraClQ), a $T$ = 298.15 K, determinados neste trabalho por microcalorimetria Calvet, são concordantes, dentro do erro experimental, com os correspondentes valores, obtidos por Monte e Hillesheim[20] usando o método de efusão de Knudsen, respectivamente, 119.7 ± 2.8 kJ·mol$^{-1}$, 93.1 ± 0.9 kJ·mol$^{-1}$ e 108.2 ± 1.9 kJ·mol$^{-1}$.

**Referências**


(1) M. H. F. A. Sousa, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995).

(2) S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics*, **31**, 559 (1999).

(3) S. P. Verevkin, *J. Chem. Thermodynamics*, **31**, 1397 (1999).

(4) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, M. S. Miranda, *J. Org. Chem.*, **64**, 8816 (1999).

(5) G. Bertholon, M. Giray, R. Perrin, M.-F. Vincent-Falquet-Berny, *Bull. Soc. Chim. France*, 3180 (1971).

(6) M. M. Ammar, N. El Sayed, S. E. Morsi, A. El Azmirly, *Egypt. J. Phys.*, **8**, 111 (1977).

(7) A. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 194 (1960).

(8) T. N. Nesterova, A. G. Nazmutdinov, V. S. Tsvetkov, A. M. Rozhnov, I. Roshupkina, *J. Chem. Thermodynamics*, **22**, 365 (1990).

(9) R. Handley, D. Harrop, J. F. Martin, C. H. S. Sprake, *J. Chem. Soc.*, 4404 (1964).

(10) S. Ohe, *Computer Aided Data Book of Vapor Pressure*, Data Book Publishing Company, Tokyo (1976).

(11) R. A. McDonald, S. A. Shrader, D. R. Stull, *J. Chem. & Eng. Data*, **4**, 311 (1959).

(12) R. M. Stephenson, S. Malanowski, *Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds*, Elsevier, New York (1987).

(13) D. R. Stull, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517 (1947).

(14) L. H. Thomas, R. Meatyard, *J. Chem. Soc.*, 1986 (1963).

(15) H. Y. Afeefy, J. F. Liebman, S. E. Stein, *Neutral Thermochemical Data* em NIST Chemistry WebBook, **NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. W. G. Mallard, P J. Linstrom, Março 1998, National Institute of Standards and Tecnology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov).

(16) J. J. Lindberg, T. P. Jauhiainen, A. Savolainen, *Pap. Puu*, **54**, 91 (1972).

(17) D. Zavoianu, I. Ciocazanu, S. Moga-Gheorghe, C. Bornaz, *Rev. Chim. (Bucharest)*, **39**, 487 (1988).

(18) R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, P. G. Quincey, H. D. Springall, *J. Chem. Soc.*, 2595 (1958).

(19) A. A. Balandin, E. I. Klabunovsky, A. P. Oberemok-Yakubova, I. I. Brusov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 784 (1960).

(20) M. J. S. Monte, D. M. Hillesheim, *J. Chem. & Eng. Data*, **45**, 1088 (2000).

# Capítulo 6

# Cálculos Teóricos

# 6- Cálculos Teóricos

## 6.1- Introdução

Nos capítulos 3 e 4 desta dissertação foram apresentados dois métodos experimentais de precisão e exactidão elevadas utilizados na determinação de parâmetros termoquímicos de compostos orgânicos. Contudo, a procura de informação termoquímica é muito superior ao ritmo a que é possível realizar medições experimentais. Por outro lado, a instabilidade de certos compostos e/ou a impossibilidade de obter amostras de elevada pureza e em quantidade suficiente torna difícil ou mesmo impossível o respectivo estudo experimental.

Neste contexto foram propostos vários métodos de estimativa de parâmetros termoquímicos, designadamente de entalpias de formação padrão em fase gasosa. Os métodos de estimativa empíricos, nomeadamente os "métodos de grupos",[1,2] são quase sempre o primeiro recurso, pois a sua aplicação é bastante fácil e o custo nulo. No entanto, estes métodos dependem totalmente de parâmetros experimentais, que nem sempre existem ou são de qualidade duvidosa, e apenas podem ser aplicados em estimativas para compostos estruturalmente semelhantes.

Por outro lado, os métodos não empíricos, como os métodos *ab initio* e de funcionais de densidade, que não dependem de parâmetros experimentais mas apenas dos valores de algumas constantes físicas (constante de Planck, massa e carga do electrão) tornaram-se num instrumento importante na investigação termoquímica. Estes métodos, fundamentando-se na descrição exacta dos movimentos e interacções de electrões e núcleos, permitem, em conjunto com a Termodinâmica Estatística, determinar e interpretar funções termodinâmicas. Assim, a previsão de estruturas moleculares de equilíbrio, a estimativa da variação de energia associada a reacções químicas e da estabilidade relativa de espécies, bem como a compreensão da energética de ligações químicas são alguns dos objectivos da química computacional aplicada à investigação termoquímica.

Com o acentuado desenvolvimento das tecnologias computacionais nos últimos anos, aliado a algoritmos de cálculo cada vez mais sofisticados, é possível, hoje em dia, utilizar alguns procedimentos computacionais como complemento da investigação experimental.

Neste capítulo são abordados os métodos de cálculo *ab initio* e de funcionais de densidade utilizados no estudo da estrutura e energética dos compostos apresentados no capítulo 1 desta dissertação. A descrição detalhada destes métodos encontra-se em várias publicações na literatura,[3-6] pelo que apenas se fará um resumo de alguns pontos considerados mais relevantes.

## 6.2- Métodos *ab initio*

Os métodos *ab initio*[3-5] baseiam-se na resolução aproximada da equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas polielectrónicos:

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi \tag{6.1}$$

onde $\hat{H}$ é o operador Hamiltoniano que representa a energia total do sistema, $E$. A solução da equação é a função de onda $\Psi$ que contém toda a informação que se pode obter sobre o sistema em estudo.

O operador Hamiltoniano não relativístico e independente do tempo para um sistema isolado com $M$ núcleos e $N$ electrões, utilizando unidades atómicas, tem a forma

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{M}\frac{\nabla_\mu^2}{M_\mu} - \sum_{\mu=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\mu=1}^{M}\sum_{\upsilon>\mu}^{M}\frac{Z_\mu Z_\upsilon}{R_{\mu\upsilon}} \tag{6.2}$$

onde os índices $i$ e $j$ se referem a electrões e os índices $\mu$ e $\upsilon$ a núcleos. As duas primeiras parcelas da equação (6.2) representam os operadores da energia cinética dos electrões e dos núcleos, respectivamente. A terceira, quarta e quinta parcelas representam os operadores da energia potencial referentes à atracção electrão-núcleo, à repulsão electrão-electrão e à repulsão núcleo-núcleo, respectivamente, sendo $r_{i\mu}$ a distância entre o electrão $i$ e o núcleo $\mu$,

$r_{ij}$ a distância entre os electrões $i$ e $j$ e $R_{\mu\upsilon}$ a distância entre os núcleos $\mu$ e $\upsilon$ com números atómicos $Z_\mu$ e $Z_\upsilon$, respectivamente. $M_\mu$ representa a massa do núcleo $\mu$.

Os métodos *ab initio* são em geral implementados na aproximação de Born-Oppenheimer.[7] Uma vez que os núcleos são muito mais pesados do que os electrões (a massa do protão é cerca de 1836 vezes maior do que a massa do electrão) a velocidade destes é muito superior à velocidade dos núcleos. Assim, a distribuição electrónica ajusta-se instantaneamente a alterações das posições dos núcleos e, dentro de uma aproximação razoável, a equação de Schrödinger pode ser resolvida considerando uma configuração geométrica fixa dos núcleos.

Na aproximação de Born-Oppenheimer a segunda parcela da equação (6.2) é nula, a última uma constante e as restantes parcelas definem o operador Hamiltoniano electrónico, $\hat{H}^{el}$:

$$\hat{H}^{el} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{Z_\mu}{r_{i\mu}} + \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \qquad (6.3)$$

Este operador permite então obter a energia electrónica do sistema, $E^{el}$, através da resolução da equação de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}^{el}\,\Psi^{el}(r;R) = E^{el}(r;R)\,\Psi^{el}(r;R) \qquad (6.4)$$

onde $\Psi^{el}(r;R)$ é a função de onda que descreve o comportamento dos electrões e que, portanto, depende explicitamente das coordenadas dos electrões, $r$. Nesta aproximação tanto a função de onda como a energia dependem parametricamente das coordenadas dos núcleos, $R$.

A energia total do sistema com os núcleos fixos corresponde à soma da energia electrónica, $E^{el}$, (obtida por resolução da equação (6.4)) e da energia de repulsão núcleo-núcleo (última parcela da equação (6.2), que é uma constante na aproximação de Born-Oppenheimer):

$$E^{total}(R) = E^{el}(R) + \sum_{\mu=1}^{M}\sum_{\upsilon>\mu}^{M}\frac{Z_\mu Z_\upsilon}{R_{\mu\upsilon}} \qquad (6.5)$$

A equação de Schrödinger é, na verdade, tão complexa que só pode ser resolvida exactamente para sistemas com um único electrão. Para sistemas polielectrónicos só é possível obter soluções por métodos aproximados de cálculo.

Após a resolução da equação de Schrödinger obtêm-se diversas soluções $\Psi_n^{el}$ a que correspondem diferentes distribuições electrónicas com energia $E_n^{el}$. A função de onda $\Psi_0$ que corresponde à distribuição electrónica com a energia mais baixa $E_0$ descreve o estado fundamental do sistema e os valores de energia superiores correspondem a estados excitados.

Os métodos de cálculo *ab initio*, para além da aproximação de Born-Oppenheimer e das aproximações inerentes à utilização de um hamiltoniano não relativístico, recorrem a aproximações na construção da função de onda. Um dos métodos de cálculo *ab initio* mais usados é o método de Hartree-Fock (HF). Neste método, a função de onda polielectrónica $\Psi^{el}$ é aproximada por um único determinante, $\tilde{\Psi}_{HF}$, denominado determinante de Slater (que garante antissimetria da função de onda), construído a partir de um conjunto de $N$ funções monoelectrónicas $\chi_a(1)$, denominadas orbitais-spin,

$$\tilde{\Psi}_{HF}(1, 2, \cdots N) = \| \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \cdots \chi_N(N) \| \tag{6.6}$$

Nesta equação, os números entre parêntesis referem-se a electrões, ou mais especificamente, às três coordenadas espaciais x, y, z e à coordenada spin dos electrões. Os índices designam orbitais-spin.

Cada uma das orbitais-spin $\chi_a$ na função de onda (6.6) pode ainda ser expressa pelo produto de uma função $\psi_a$ das coordenadas espaciais do electrão e de uma função de spin, $\sigma$ ($\alpha$ ou $\beta$), obtendo-se

$$\chi_a(1) = \psi_a(1)\sigma \tag{6.7}$$

De acordo com o princípio variacional a energia do sistema, $\tilde{E}$, obtida usando uma função de onda aproximada $\tilde{\Psi}$:

$$\tilde{E} = \frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \tag{6.8}$$

é superior ao valor exacto de energia para o estado fundamental, $E_o$, e os dois valores são iguais apenas se a função aproximada $\tilde{\Psi}$ se identificar com a função de onda exacta, $\Psi$.

Este princípio sugere um procedimento para obter a melhor função de onda aproximada, ou seja, a que conduzirá ao valor mais baixo possível para a energia do estado fundamental do sistema. O procedimento é denominado método variacional e consiste em partir de uma função de onda construída com parâmetros ajustáveis, fazer variar esses parâmetros de modo a minimizar $\tilde{E}$ – equação (6.8). A função de onda construída a partir do conjunto de parâmetros optimizados é o mais próxima possível da função de onda exacta e o valor mínimo de $\tilde{E}$ obtido a melhor estimativa para a energia do estado fundamental do sistema.

Quando aplicado à função de onda aproximada (6.6) (em que os parâmetros variacionais são as orbitais-spin) o método variacional conduz às denominadas equações de Hartree-Fock, equações monoelectrónicas, traduzidas por

$$\hat{F}(1)\chi_a(1) = \varepsilon_a\chi_a(1) \tag{6.9}$$

onde $\hat{F}$ é o operador monoelectrónico de Fock que determina a forma das orbitais-spin óptimas $\chi_a$ com energia $\varepsilon_a$ e é definido por

$$\hat{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\mu=1}^{M}\frac{Z_\mu}{r_{1\mu}} + \sum_{b=1}^{N}\left[\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1)\right] \tag{6.10}$$

os símbolos $\hat{J}_b(1)$ e $\hat{K}_b(1)$ representando, respectivamente, os operadores de Coulomb e de permuta são definidos por:

$$\hat{J}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_b(2)\right\rangle \chi_a(1) \tag{6.11}$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \left\langle \chi_b(2)\left|\frac{1}{r_{12}}\right|\chi_a(2)\right\rangle \chi_b(1) \tag{6.12}$$

A terceira parcela na equação (6.10) representa o potencial de repulsão média sentido por um electrão, 1, devido à presença de todos os outros electrões.

O operador de Fock depende, através dos operadores de Coulomb e de permuta, das orbitais-spin, $\chi_a$, ou seja, das suas soluções, pelo que as equações de Hartree-Fock (6.9) apenas podem ser resolvidas por um processo iterativo, onde as orbitais-spin, $\chi_a$, são optimizadas de modo a minimizar o valor esperado de energia, $\tilde{E}$, sendo, por esta razão, o método HF também designado por método do campo autocoerente de Hartree-Fock ou método SCF (*self-consistent-field*).

A função de onda (determinante de Slater) obtida a partir das $N$ orbitais-spin "óptimas", $\chi_a$, denomina-se função de onda de Hartree-Fock, $\tilde{\Psi}_{HF}$, e a energia respectiva denomina-se energia de Hartree-Fock, $E_{HF}$, representando o melhor que se pode obter dentro da aproximação de um único determinante.

Na prática as equações de Hartree-Fock (6.9) são de difícil resolução pelo que, as funções $\psi_a$ (parte espacial das orbitais-spin) são em geral expressas por uma combinação linear de um conjunto completo (e, portanto infinito) de funções monoelectrónicas denominadas funções de base, $\phi_j$, ou seja,

$$\psi_a(1)=\sum_j c_{ja}\phi_j(1) \tag{6.13}$$

e deste modo são optimizados os coeficientes $c_{ja}$ da expansão orbital em vez das orbitais-spin. A substituição da equação (6.13) nas equações de Hartree-Fock (6.9) conduz a equações matriciais, denominadas equações de Roothan-Hall,[8,9] para sistemas de camada fechada (*restricted Hartree-Fock theory*, RHF) que foram posteriormente generalizadas para sistemas de camada aberta (*restricted open-shell Hartree-Fock theory*,[10] ROHF, e *unrestricted Hartree-Fock theory*,[11] UHF).

As funções de base escolhidas devem descrever o mais rigorosamente possível a distribuição electrónica dos electrões na vizinhança dos núcleos mantendo, no entanto, formas funcionais simples de modo a tornarem eficiente o cálculo dos integrais de repulsão electrónica. O primeiro requisito é satisfeito usando funções de Slater que apresentam uma forma semelhante a funções de onda hidrogenóides (soluções exactas da equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides)[12]

$$\phi_j(\zeta,\ n,\ l,\ m;\ r,\ \theta,\ \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta,\varphi) \tag{6.14}$$

onde $\zeta$ é uma constante que determina o "tamanho" da orbital (designado "expoente"), $n$, $l$, $m$ são os números quânticos principal, angular e magnético, respectivamente, $r$, $\theta$, $\varphi$ são coordenadas esféricas, $N$ é uma constante de normalização e $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ é uma função (harmónico esférico) que descreve o comportamento angular.

Contudo, o cálculo dos integrais de repulsão electrónica utilizando estas funções é extremamente difícil e demorado pelo que em cálculos de estrutura electrónica se utilizam normalmente outras funções com um comportamento análogo que são as funções gaussianas expressas por: [12]

$$g(\alpha, i, j, k; x, y, z) = N x^i y^j z^k e^{-\alpha r^2} \tag{6.15}$$

onde $\alpha$ é uma constante que determina o "tamanho" da função, isto é, a sua extensão radial (designado por "expoente"), $i$, $j$, $k$ são números inteiros positivos, $x$, $y$, $z$ são coordenadas cartesianas e $N$ é uma constante de normalização.

Para representar adequadamente cada função de Slater fazem-se combinações lineares fixas de funções tipo gaussiano:

$$\phi_j(1) = \sum_{i=1}^{n_g} d_{ij} g_i(1) \tag{6.16}$$

designadas por funções gaussianas contraídas (de que são exemplo a base de funções STO-3G, 3-21G*, 6-31G*) em oposição às funções gaussianas originais denominadas primitivas.

Na prática a expansão das orbitais implica a utilização de um conjunto finito de funções. Os resultados obtidos, nomeadamente, a qualidade da função de onda e a energia do sistema, usando o método HF, dependem do número e tipo de funções de base utilizadas na expansão (6.13). Se, por um lado, quanto maior o número de funções de base, maior o grau de flexibilidade na expansão orbital e portanto mais baixo será o valor estimado para a energia do sistema, por outro, o tempo e a complexidade do cálculo também aumentam rapidamente. No limite, ou seja, para um conjunto de funções de base infinito a energia obtida é a energia Hartree-Fock.

### 6.2.1- Optimização de Geometria

Apesar das aproximações que efectua, o método HF tem aplicações práticas com sucesso, nomeadamente a previsão de geometrias moleculares de equilíbrio.

Na aproximação de Born-Oppenheimer, a energia total de um sistema HF é a soma da energia electrónica total e da energia de repulsão núcleo-núcleo

$$E_{\text{total}}(R) = E_{\text{HF}}(R) + \sum_{\mu=1}^{N_N} \sum_{\upsilon>\mu}^{N_N} \frac{Z_\mu Z_\upsilon}{R_{\mu\upsilon}} \tag{6.17}$$

e a energia total $E_{\text{total}}(R)$ define uma superfície de energia potencial que governa o movimento dos núcleos. Um dos requisitos num estudo de uma superfície de energia potencial é a localização de pontos estacionários. Matematicamente, nos pontos estacionários o gradiente de energia é nulo, ou seja,

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial R_\mu} = 0\,, \qquad \mu = 1, 2, ...., 3N\text{–}6\ (3N\text{–}5) \tag{6.18}$$

onde $\{R_\mu\}$ é um conjunto de $3N$–6 ($3N$–5 para sistemas lineares) coordenadas internas de um sistema não linear com $N$ átomos. Uma vez localizado o ponto estacionário, este pode ser caracterizado como um mínimo de energia local, máximo de energia local ou ponto de sela local, por construção e diagonalização da matriz hessiana cujos elementos são as segundas derivadas da energia em ordem às coordenadas internas, ou seja,

$$\frac{\partial^2 E_{\text{total}}}{\partial R_\mu \partial R_\upsilon} = 0\,, \qquad \mu,\ \upsilon = 1, 2, ...., 3N\text{–}6\ (3N\text{–}5) \tag{6.19}$$

Se os valores próprios desta matriz são todos positivos, o ponto estacionário é um mínimo de energia, e corresponde a uma estrutura de equilíbrio. Se os valores próprios são todos negativos, o ponto é um máximo local, uma situação de pouco interesse químico. Um ponto estacionário com um e apenas um valor próprio negativo corresponde a um ponto de sela.

Um cálculo de optimização de geometria inicia-se com uma estrutura molecular de teste para o sistema, razoavelmente próxima da configuração de equilíbrio e, por um processo de minimização do gradiente de energia, é possível encontrar um mínimo na superfície de energia potencial que corresponde a uma configuração geométrica de equilíbrio.

A comparação sistemática com geometrias experimentais permitiu avaliar o sucesso do método HF no cálculo de geometrias de várias espécies.[3] Quando se usa a base de funções 6-31G* os erros típicos são de 0.01–0.02 Å para os comprimentos de ligação e de 1–2° para os ângulos de ligação.[3]

### 6.2.2- Análise das frequências vibracionais

As segundas derivadas da energia em ordem às coordenadas nucleares constituem a matriz hessiana ou matriz das constantes de força, que permite obter informação sobre a curvatura da superfície. Assim, o processo de optimização de geometria é seguido da construção e diagonalização da matriz hessiana de modo a caracterizar as geometrias de equilíbrio como mínimos. Este procedimento também permite obter as frequências vibracionais que são proporcionais à raiz quadrada dos valores próprios (constantes de força) da matriz hessiana.

Observou-se que o conjunto de frequências harmónicas teóricas para cada estrutura associada a um mínimo local na superfície de energia potencial, obtidas utilizando o método HF, são sistemática e uniformemente superiores em cerca de 10–15% às frequências experimentais, o que é devido em parte aos efeitos anarmónicos desprezados e também às limitações inerentes ao método HF (tratamento deficiente da correlação electrónica e utilização de um conjunto finito de funções de base). No entanto, a aplicação às frequências harmónicas teóricas HF de um factor empírico multiplicativo uniforme permite obter uma boa concordância com as frequências observadas experimentalmente.

No método HF com base num único determinante de Slater, a utilização do conjunto de funções de base 3-21G* resulta em geral em frequências vibracionais com a mesma qualidade que as obtidas com a base 6-31G* para sistemas contendo apenas elementos do primeiro período.[3] Assim, dado que o cálculo das frequências vibracionais é extremamente moroso, opta-se normalmente pela utilização da primeira daquelas bases de funções.

As frequências HF/3-21G* são multiplicadas por um factor empírico de 0.9 (que corresponde a uma diminuição de 10% nas frequências calculadas) de modo a obter uma concordância razoável com a experiência, sendo depois usadas para calcular energias vibracionais do ponto-zero.

A energia total resultante da aplicação de um método de cálculo corresponde à energia da espécie com os núcleos fixos, isto é, sem vibração. No entanto, há que ter em conta que o estado quântico de menor energia possui energia vibracional, denominada energia vibracional do ponto-zero, $E_{ZP}$ (*zero-point energy*). Na aproximação quântica mais simples, a aproximação do oscilador harmónico, a energia vibracional do ponto-zero é dada por

$$E_{ZP} = \frac{1}{2} h \sum_i \upsilon_i \tag{6.20}$$

sendo $h$ a constante de Planck, $\{\upsilon_i\}$ o conjunto de frequências vibracionais da espécie ($3N$–6 para espécies não lineares e $3N$–5 para espécies lineares, em que $N$ é o número de átomos da espécie). As frequências vibracionais são, também, necessárias no cálculo de energias de espécies a temperaturas diferentes de $T$ = 0 K, normalmente a $T$ = 298.15 K (temperatura a que se referem as determinações experimentais). A partir da Termodinâmica Estatística,[3] considerando comportamento de gás-ideal, à pressão de 1 bar, e na aproximação do oscilador harmónico e do rotor rígido, a variação de energia interna quando a temperatura varia entre $T = 0$ K e uma temperatura $T$ é dada pelas equações (6-21) a (6-24):

$$\Delta_{0\,\mathrm{K}}^{T} E = E_{\mathrm{transl.}}(T) + E_{\mathrm{rot.}}(T) + \Delta_{0\,\mathrm{K}}^{T} E_{\mathrm{vib.}} \tag{6.21}$$

em que a energia translacional, $E_{\mathrm{transl}}$, é obtida pela equação

$$E_{\mathrm{transl}}(T) = \frac{3}{2} RT \tag{6.22}$$

a energia rotacional, $E_{\mathrm{rot}}$, (sistema não linear), é obtida pela equação

$$E_{\mathrm{rot}}(T) = \frac{3}{2} RT \tag{6.23}$$

e a variação de energia vibracional associada a uma variação de temperatura de $T = 0$ K a uma temperatura $T$, $\Delta^{T}_{0\,\mathrm{K}} E_{\mathrm{vib.}}$, é dada pela equação

$$\Delta^{T}_{0\,\mathrm{K}} E_{\mathrm{vib}} = N_{\mathrm{o}} h \sum_{i} \frac{\upsilon_i}{(e^{h\upsilon_i / kT} - 1)} \tag{6.24}$$

onde $R$ é a constante dos gases perfeitos, $N_{\mathrm{o}}$ a constante de Avogadro, $h$ a constante de Planck e $k$ constante de Boltzmann.

### 6.3- Energia de correlação

O método HF tem várias aplicações práticas com sucesso, algumas já mencionadas, como a previsão de geometrias de equilíbrio e de frequências vibracionais. No entanto, as energias calculadas pelo método de HF apresentam um erro que é inerente às aproximações realizadas e que resulta da substituição da repulsão instantânea entre electrões por uma repulsão média entre cada electrão e os restantes electrões. Este erro na energia do sistema que é definido através da diferença entre o valor exacto da energia e a energia de Hartree-Fock denomina-se energia de correlação:

$$E(\text{correlação}) = E(\text{exacta}) - E_{\mathrm{HF}} \tag{6.25}$$

designação que resulta do facto de o movimento dos electrões estar na verdade correlacionado. Desprezar a correlação entre electrões conduz a deficiências do método HF na descrição da estrutura electrónica. Em particular as previsões de energias de dissociação de ligações são subestimadas relativamente às correctas. Assim, para se obterem resultados satisfatórios a energia total do sistema obtida através de um estudo inicial ao nível Hartree-Fock deve, em seguida, ser corrigida utilizando métodos Pós-Hartree-Fock, os quais permitem incluir pelo menos parte da energia de correlação.

## 6.4- Métodos Pós-Hartree-Fock

Os métodos *ab initio* que incluem um tratamento da energia de correlação electrónica usando o método HF como ponto de partida são conhecidos por métodos Pós-Hartree-Fock. Um dos métodos mais usados, o método MP (Møller-Plesset *Perturbation Theory*), baseia-se na teoria das perturbações de Møller-Plesset.[13]

Neste método, o hamiltoniano do sistema que pretendemos estudar, $\hat{H}$, é considerado como a soma do hamiltoniano de um sistema não perturbado, $\hat{H}^{o}$, e de uma perturbação, representada pelo operador $\hat{H}'$. Se por exemplo o sistema não perturbado corresponde a um sistema hipotético em que cada electrão sente apenas uma repulsão média devida aos restantes electrões (sistema HF) a perturbação representa a introdução da correlação electrónica.

A equação de Schrödinger para o sistema perturbado é

$$\hat{H}\Psi=(\hat{H}^{o}+\lambda\hat{H}')\Psi=E\Psi \tag{6.26}$$

em que o parâmetro perturbacional $\lambda$ é 0 para o sistema não perturbado.

Assim, partindo do conhecimento das soluções da equação de Schrödinger para o sistema não perturbado

$$\hat{H}^{(0)}\Psi^{(0)}=E^{(0)}\Psi^{(0)} \tag{6.27}$$

as energias $E$ e as funções de onda $\Psi$ do sistema perturbado são obtidas através do cálculo das correcções, resultantes da perturbação, às energias, $E^{(0)}$, e às funções de onda, $\Psi^{(0)}$, do sistema não perturbado. Para isso, $E$ e $\Psi$ são expandidas em série de Taylor das potências de $\lambda$:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \cdots \tag{6.28}$$

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \cdots \tag{6.29}$$

em que $E^{(k)}$ e $\Psi^{(k)}$ são as correcções de ordem k à energia e à função de onda, respectivamente.

A correcção de energia até primeira ordem, $E^{(0)} + E^{(1)}$, corresponde, por definição, à energia Hartree-Fock e a aproximação mais simples à energia de correlação é a correcção de segunda ordem, $E^{(2)}$, à energia.

Os métodos MP são referidos pelo termo de correcção de energia de maior ordem considerado, por exemplo, MP2 designa um cálculo realizado utilizando a expansão perturbacional truncada após os termos de segunda ordem. A complexidade e custo do cálculo de termos de correcção de energia da série perturbacional aumentam rapidamente com a ordem da correcção. No entanto, o método MP é, de entre os métodos pós-HF, o mais económico e portanto mais utilizado, apesar dos resultados não serem variacionais.

Entre os métodos pós-HF encontram-se ainda, entre outros, o método de Interacção de Configurações ou CI (*Configuration Interaction*) e o método CC (*Coupled-Cluster*), de que não nos ocuparemos mais, uma vez que não foram utilizados nos cálculos que realizámos.

## 6.5- Teoria de funcionais de densidade

A Teoria de funcionais de densidade, DFT (*Density-Functional Theory*),[6,14] utiliza a densidade electrónica, em vez da função de onda utilizada pelos métodos *ab initio*, para descrever um sistema no estado fundamental. O método DFT baseia-se no teorema de Hohenberg e Kohn,[15] de acordo com o qual, a energia de um sistema no estado fundamental é unicamente determinada pela densidade electrónica. Este teorema mostra ainda a existência de um funcional que relaciona a energia, $E$, com a densidade electrónica, $\rho(\mathrm{r})$, (r em coordenadas cartesianas: r = (x, y, z))

$$E = E\,[\rho(\mathrm{r})] \tag{6.30}$$

No entanto, da mesma forma que a função de onda é desconhecida, também a forma exacta do funcional de energia não é conhecida.

Em 1965 Kohn e Sham[16] propuseram que o funcional de energia, $E\,[\rho(\mathrm{r})]$, para um sistema com $n$ electrões e $N$ núcleos fosse expresso na forma

$$E[\rho(\mathrm{r})] = T[\rho(\mathrm{r})] + U[\rho(\mathrm{r})] + E_{xc}[\rho(\mathrm{r})] \tag{6.31}$$

e sugeriram também que a densidade electrónica, $\rho(\mathrm{r})$, na equação (6.31) fosse representada em termos de um conjunto de orbitais monoelectrónicas, $\{\phi_i(\mathrm{r})\}$, denominadas orbitais de Kohn-Sham,

$$\rho(\mathrm{r}) = \sum_{i=1}^{n} |\phi_i(\mathrm{r})|^2 \tag{6.32}$$

Na expressão (6.31) $T[\rho(\mathrm{r})]$ representa a energia cinética de um sistema de $n$ electrões independentes com densidade $\rho(\mathrm{r})$ igual à do sistema "real" em que os electrões interactuam, $U[\rho(\mathrm{r})]$ é a energia electrostática clássica, nomeadamente a energia de atracção electrão-núcleo e a energias de repulsão electrão-electrão e núcleo-núcleo e $E_{xc}[\rho(\mathrm{r})]$ é a soma das energias de permuta e correlação (*exchange-correlation energy*). Assim, os dois primeiros termos do funcional de energia são dados pelas equações

$$T[\rho(\mathrm{r})] = \sum_{i}^{n} \int \phi_i(\mathrm{r}) \frac{-\nabla^2}{2} \phi_i(\mathrm{r}) \mathrm{dr} \tag{6.33}$$

$$U[\rho(\mathrm{r})] = \sum_{i}^{n} \int \phi_i(\mathrm{r}) \left( \sum_{A}^{N} \frac{-Z_A}{|\mathrm{r} - \mathrm{R_A}|} \right) \phi_i(\mathrm{r}) \, \mathrm{dr} + \frac{1}{2} \sum_{i}^{n} \sum_{j}^{n} \int \frac{\phi_i(\mathrm{r}) \phi_i(\mathrm{r}) \phi_j(\mathrm{r}') \phi_j(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} \mathrm{dr} \mathrm{dr}' + \sum_{A}^{N} \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{|\mathrm{R_A} - \mathrm{R_B}|} \tag{6.34}$$

onde $\mathrm{R_A}$ representa a posição do núcleo A com número atómico $Z_A$.

As orbitais de Kohn-Sham, $\phi_i(\mathrm{r})$, são determinadas por resolução das equações monoelectrónicas, denominadas equações de Kohn-Sham (derivadas da condição de mínimo para o funcional de energia, $\delta E[\rho(\mathrm{r})] = 0$)

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_{\mathrm{A}} \frac{-Z_\mathrm{A}}{|\mathrm{r} - \mathrm{R_A}|} + \int \frac{\rho(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r} - \mathrm{r}'|} \mathrm{dr}' + V_{xc} \right] \phi_i(\mathrm{r}) = \hat{h}_{\mathrm{KS}} \phi_i(\mathrm{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathrm{r}) \tag{6.35}$$

onde $\hat{h}_{KS}$, operador de Kohn-Sham, é um operador monoelectrónico constituído por vários termos, entre os quais, o potencial de permuta-correlação

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \tag{6.36}$$

Estas equações são resolvidas por um processo iterativo pois o operador $\hat{h}_{KS}$ depende da densidade electrónica através do potencial de permuta-correlação, $V_{xc}$.

A forma exacta do funcional $E_{xc}[\rho(r)]$ não é conhecida, pelo que é necessário recorrer a expressões aproximadas para $E_{xc}[\rho(r)]$ de modo a utilizar as equações de Kohn-Sham. A aproximação mais simples denominada *local-spin-density approximation*, LSDA, baseia-se no modelo de um gás electrónico uniforme e as expressões para $E_{xc}[\rho(r)]$ são função apenas da densidade electrónica. No entanto, apesar dos resultados LSDA para geometrias de equilíbrio e frequências vibracionais[17] serem de qualidade comparável à do método HF e mesmo dos métodos pós-HF mais vulgarmente utilizados para moléculas com um tamanho razoável (método MP), esta aproximação sobrestima sistematicamente as energias de ligações.[18]

Uma melhor aproximação, denominada aproximação não local, *non-local-spin-density approximation* (NLSDA), considera que $E_{xc}[\rho(r)]$ é função, não apenas da densidade electrónica $\rho(r)$, mas também do gradiente de densidade $\nabla\rho(r)$. A utilização de funcionais não locais melhora consideravelmente os resultados do método LSDA, nomeadamente a obtenção de melhores estimativas de energias de ligações químicas.

Os métodos DFT são designados pelo funcional aproximado usado na representação de $E_{xc}$. São normalmente utilizados os métodos LSDA, BP (método NLSDA que usa os funcionais não locais de Becke[19] (para a permuta) e Perdew[20] (para a correlação)), BLYP (método baseado na combinação do funcional não local de Becke[19] (para a permuta) e no funcional não local de Lee, Yang e Parr (para a correlação)[21] e o B3LYP (funcional híbrido que combina o funcional de Becke de 3 parâmetros (para a permuta)[22] e o funcional não local de Lee, Yang e Parr[21] (para a correlação).

Encontrar "melhores" funcionais para $E_{xc}$ $[\rho(r)]$ permanece um desafio. No entanto, os funcionais actualmente disponíveis fornecem em muitos casos melhores resultados, quando comparados com valores experimentais, do que os métodos HF com tratamento da correlação electrónica mais económicos (métodos MP).

Os métodos DFT são hoje em dia uma alternativa a métodos HF e pós-HF em virtude da sua eficiência computacional, uma vez que podem ser aplicados ao estudo de sistemas de maior tamanho (mais próximos de sistemas "reais") numa fracção do tempo necessário aos métodos HF e pós-HF para além da melhor exactidão dos seus resultados, já referida anteriormente.[14]

### 6.6- Cálculos teóricos efectuados

As geometrias dos compostos estudados foram completamente optimizadas (utilizando como critério de convergência um gradiente de energia inferior a $10^{-4}$ u. a.) com base no método *Restricted Hartree-Fock*, RHF, para as espécies de camada fechada (moléculas e aniões) e no método *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*, ROHF, para as espécies de camada aberta (radicais) usando os conjuntos de funções de base de dupla valência 3-21G*[23,24] e 6-31G*.[25,26] As geometrias de equilíbrio HF/3-21G* resultantes foram caracterizadas como mínimos da superfície de energia potencial através da construção e diagonalização da matriz hessiana HF/3-21G*. Este procedimento permite também obter as frequências vibracionais harmónicas necessárias no cálculo de energias a temperaturas diferentes de $T = 0$ K.

De modo a incluir, pelo menos parcialmente, os efeitos da correlação electrónica nas energias das espécies correspondentes às geometrias de equilíbrio HF/6-31G*, realizaram-se cálculos pós-Hartree-Fock usando a teoria das perturbações de Møller-Plesset de segunda ordem com o conjunto de funções de base 6-31G* (MP2/6-31G*) e cálculos usando a teoria de funcionais de densidade.

Nos cálculos DFT a componente local do funcional para a energia de permuta-correlação e o potencial correspondente foi modelada de acordo com o funcional local de Vosko-Wilk-Nursair[27] enquanto que as correcções não locais foram representadas pelos funcionais não locais de Becke[19] (para a permuta) e Perdew[20] (para a correlação).

As funções de base utilizadas foram optimizadas especificamente para cálculos DFT/LSDA por Godbout et *al.*[28] Na representação das orbitais usaram-se as funções de base de dupla valência (41/1*) para o átomo de hidrogénio enquanto que para os átomos de C, N e O usaram-se as funções de base de tripla valência (721/51/1*).

Nos cálculos DFT são também necessárias funções de base auxiliares para representar a densidade electrónica e o potencial de permuta-correlação. Para o átomo de hidrogénio usaram-se as funções de base auxiliares (4;4) e para os átomos de C, N e O as funções de base (4,3;4,3).

Na representação das funções de base utilizou-se a notação de Huzinaga.[29] Por exemplo a notação (721/51/1*) significa que existem 3 contracções tipo-*s* que consistem, respectivamente, de 7, 2 e 1 primitivas; o nível *p* consiste em 2 bases de funções com 5 e 1 primitivas e o nível *d* consiste numa primitiva mais um conjunto de funções de polarização tipo-*d* (para os átomos do primeiro período).

Realizaram-se também cálculos DFT utilizando o funcional híbrido B3LYP[21,22] para representar a energia de permuta e correlação conjuntamente com a base de funções 6-31G*.

Os cálculos *ab initio* foram realizados usando o programa GAMESS.[30] Os cálculos DFT foram realizados usando uma versão académica do programa de deMon,[31,32] com excepção dos cálculos com o funcional B3LYP, para os quais se recorreu à versão inglesa do programa GAMESS (GAMESS-UK).[33,34]

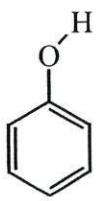
## 6.7- Aplicações dos cálculos teóricos

### 6.7.1- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

Dado que o estudo termoquímico teórico de compostos recorre necessariamente a métodos de cálculo aproximados torna-se imprescindível utilizar reacções químicas que permitam o mais completo cancelamento dos erros inerentes às energias calculadas para as espécies intervenientes. Como foi sugerido por Pople *et al.*,[35] nas reacções em que o número e o tipo de ligação química é conservado entre reagentes e produtos, designadas por reacções isodésmicas, é razoável supor que os erros na energia de correlação (específicos de ligações) de reagentes e produtos são similares, sendo assim, em grande parte cancelados e permitindo obter estimativas razoáveis de energias de reacções.

A reacção de separação de ligações corresponde a um tipo de reacção isodésmica em que uma espécie representada em termos de uma estrutura clássica de valência é separada em moléculas o mais simples possível contendo o mesmo tipo de ligações. As variações de energia e de entalpia associadas a esta reacção denominam-se, respectivamente, energias de separação das ligações (*bond separation energy*, BSE) e entalpias de separação das ligações (*bond separation entalpy*, BSH).

Considerando como exemplo o fenol, a reacção de separação de ligações é representada pela equação química



$$+ \ 7\,CH_4 \longrightarrow 3\,H_3C{-}CH_3 + 3\,H_2C{=}CH_2 + H_3C{-}OH \qquad (6.37)$$

Um dos objectivos deste trabalho é avaliar a exactidão de cálculos teóricos (por comparação com resultados experimentais) na estimativa de entalpias de reacções, nomeadamente de reacções isodésmicas de separação de ligações, reacções de dissociação homolítica e heterolítica da ligação O–H em fenóis substituídos, entre outras.

No entanto, as energias teóricas referem-se a espécies isoladas com os núcleos fixos, a $T = 0$ K, enquanto que, os valores experimentais de entalpias de reacções referem-se geralmente à temperatura $T = 298.15$ K.

Considerando a reacção química, em fase gasosa, representada pela equação geral

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D \qquad (6.38)$$

a variação de entalpia associada à reacção, à temperatura $T = 298.15$ K, $\Delta_r H°(T{=}298.15\ \text{K})$, pode ser calculada pela equação (considerando comportamento de gás ideal):

$$\Delta_r H°(T = 298.15\ \text{K}) = \Delta_r E°(T = 298.15\ \text{K}) + \Delta nRT \qquad (6.39)$$

em que $\Delta n$ representa a variação de quantidade de substância para a reacção (6.38) e a variação de energia associada à reacção, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r E°(T = 298.15\ \text{K})$, pode ser obtida pela equação:

$$\Delta_r E°(T = 298.15\ \text{K}) = \Delta_r E_{\text{elec}}(T = 0\ \text{K}) + \Delta_{0\,\text{K}}^{298.15\,\text{K}}(\Delta_r E_{\text{elec.}}) + \Delta_r E_{\text{ZP}} +$$
$$\Delta_{0\,\text{K}}^{298.15\,\text{K}}(\Delta_r E_{\text{vib.}}) + \Delta_r E_{\text{rot}}(T = 298.15\ \text{K}) + \Delta_r E_{\text{trans}}(T = 298.15\ \text{K}) \qquad (6.40)$$

em que

| | |
|---|---|
| $\Delta_r E_{\text{elec}}(T = 0\ \text{K})$ | representa a diferença entre as energias electrónicas totais de produtos e reagentes à temperatura $T = 0$ K; |
| $\Delta_{0\,\text{K}}^{298.15\,\text{K}}(\Delta_r E_{\text{elec.}})$ | representa a variação entre $T = 0$ K e $T = 298.15$ K da diferença entre as energias electrónicas totais de produtos e reagentes. Esta parcela é desprezável para reacções a $T = 298.15$ K pois os reagentes e produtos permanecem nos seus estados electrónicos fundamentais; |
| $\Delta_r E_{\text{ZP}}$ | representa a diferença entre as energias vibracionais do ponto-zero dos produtos e dos reagentes; |
| $\Delta_{0\,\text{K}}^{298.15\,\text{K}}(\Delta_r E_{\text{vib.}})$ | representa a variação entre $T = 0$ K e $T = 298.15$ K da diferença entre as energias vibracionais dos produtos e dos reagentes; |
| $\Delta_r E_{\text{rot}}(T = 298.15\ \text{K})$ | representa a diferença entre as energias rotacionais dos produtos e dos reagentes à temperatura $T = 298.15$ K; |
| $\Delta_r E_{\text{trans}}(T = 298.15\ \text{K})$ | representa a diferença entre a energia translacional de produtos e reagentes à temperatura $T = 298.15$ K. |

### 6.7.2- Estudo da energética da ligação O–H em fenóis substituídos

Uma das aplicações mais importantes dos cálculos teóricos realizados é a sua contribuição para a compreensão da energética da ligação O–H, nomeadamente o efeito da natureza, posição e número de substituintes no anel fenólico na força da ligação O–H.

As reacções de ruptura homolítica e heterolítica da ligação O–H no fenol substituído ArO–H são descritas pelas equações

$$ArO{-}H\,(g) \rightarrow ArO^{\bullet}\,(g) + H^{\bullet}(g) \qquad (6.41)$$

e

$$ArO{-}H\,(g) \rightarrow ArO^{-}\,(g) + H^{+}(g) \qquad (6.42)$$

em que $ArO^{\bullet}$ e $ArO^{-}$ são, respectivamente, o radical fenoxilo e o anião fenóxido formados.

A energia de dissociação homolítica da ligação O–H, $D_e$(O–H), a $T$ = 0 K, é definida como a variação de energia associada à reacção descrita pela equação (6.41)

$$D_e(O{-}H) = E_{elect.}(ArO^{\bullet}) + E_{elect.}(H^{\bullet}) - E_{elect.}(ArOH) \qquad (6.43)$$

e a energia de dissociação heterolítica da ligação O–H, $\Delta_{acid}E$, a $T$ = 0 K, é definida como a variação de energia associada à reacção descrita pela equação (6.42)

$$\Delta_{acid}E = E_{elect.}(ArO^{-}) - E_{elect.}(ArOH) \qquad (6.44)$$

Os valores experimentais apresentados na literatura referem-se a entalpias de dissociação homolítica da ligação O–H, $D_h$(O–H), à temperatura $T$ = 298.15 K, sendo portanto necessário corrigir $D_e$(O–H) para a energia vibracional do ponto-zero assim como para as contribuições de energia translacional, rotacional e vibracional

$$D_h(O{-}H) = D_e(O{-}H) + \Delta_r E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K}(\Delta_r E_{vib}) + \Delta_r E_{trans} + \Delta_r E_{rot} + RT \qquad (6.45)$$

A acidez dos fenóis substituídos, em fase gasosa, definida pela função de Gibbs associada à reacção (6.42) é calculada com base na equação da termodinâmica $\Delta_{acid}G^{\circ} = \Delta_{acid}H^{\circ} - T\Delta_{acid}S^{\circ}$, em que a variação entálpica, $\Delta_{acid}H^{\circ}$, pode ser calculada pela equação

$$\Delta_{acid}H^{\circ} = \Delta_{acid}E + \Delta_r E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K}(\Delta_r E_{vib}) + \Delta_r E_{trans} + \Delta_r E_{rot} + RT \qquad (6.46)$$

e o valor da entropia associada à reacção é calculado utilizando os métodos da Termodinâmica Estatística. A entropia absoluta associada a uma espécie é dada pelas equações (6.47) a (6.51):[3]

$$S_{\text{total}} = S_{\text{trans}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{elect}} - nR\left[\ln(nN_{\text{o}}) - 1\right] \tag{6.47}$$

$$S_{\text{trans}} = R\left\{\frac{3}{2} + \ln\left[\left(\frac{2\pi MkT}{2}\right)^{3/2}\left(\frac{nRT}{p}\right)\right]\right\} \tag{6.48}$$

$$S_{\text{rot}} = R\left\{\frac{3}{2} + \ln\left[\frac{(\pi \nu_{\text{A}}\nu_{\text{B}}\nu_{\text{C}})^{1/2}}{s}\right]\right\} \tag{6.49}$$

$$S_{\text{vib}} = R\sum_i \left\{\left(u_i e^{u_i} - 1\right)^{-1} - \ln\left(1 - e^{-u_i}\right)\right. \tag{6.50}$$

$$S_{\text{elect}} = R \ln \omega_{\text{elect}} \tag{6.51}$$

onde:

| | |
|---|---|
| $n$ | quantidade de substância |
| $R$ | constante dos gases perfeitos |
| $N_{\text{o}}$ | constante de Avogadro |
| $M$ | massa molar |
| $k$ | constante de Boltzmann |
| $T$ | temperatura |
| $h$ | constante de Planck |
| $p$ | pressão |
| $\nu_{\text{A}}$, $\nu_{\text{B}}$, $\nu_{\text{C}}$ | $h^2/8\pi I_A kT$, etc. |
| $I_{\text{A}}$, $I_{\text{B}}$, $I_{\text{C}}$ | momentos principais de inércia |
| $s$ | número de simetria |
| $u_i$ | $h\upsilon_i/kT$ |
| $\upsilon_i$ | frequência vibracional |
| $\omega_{\text{elect}}$ | degenerescência do estado fundamental |

## 6.8- Considerações gerais

Com este trabalho pretendeu-se realizar estimativas de termoquímica de compostos, em fase gasosa, utilizando os resultados de cálculos baseados nos primeiros princípios da Mecânica Quântica.

A optimização completa das geometrias de todos os compostos estudados experimentalmente e restantes isómeros permitiu estabelecer considerações entre estrutura e energética molecular.

Estimaram-se, por métodos *ab initio* e de funcionais de densidade, as entalpias de reacções isodésmicas, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K. Para alcançar tal objectivo foi necessário:

- o cálculo de energias electrónicas, de todas as espécies envolvidas nas reacções, por métodos *ab initio*, corrigidas para incluir efeitos da correlação electrónica e o cálculo de energias electrónicas através de métodos de funcionais de densidade;
- o cálculo de energia vibracionais do ponto-zero de todas as espécies;
- a adição das correcções energéticas translacional, rotacional e vibracional para os efeitos de temperatura finita $T$ = 298.15 K.

A partir da estimativa teórica de entalpias de reacções isodésmicas, a $T$ = 298.15 K, e de dados termoquímicos tabelados para diversas moléculas auxiliares, estimaram-se as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para todos os compostos incluindo aqueles que não foram estudados experimentalmente.

Os cálculos de energia realizados para os radicais e moléculas de fenóis substituídos permitiram estimar as energias de dissociação O–H considerando a reacção de ruptura homolítica da ligação O–H, em fase gasosa, e estudar o efeito de substituintes na energética da ligação.

A acidez em fase gasosa dos fenóis substituídos foi estimada com base nas energias das espécies envolvidas na reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H e com base na Termodinâmica Estatística.

A comparação entre estimativas teóricas e valores obtidos experimentalmente permitiu avaliar a capacidade dos cálculos teóricos para reproduzirem resultados experimentais.

**Referências**


(1) J. D. Cox, G. Picher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970).

(2) J. D. Cox, *A Method for Estimating the Enthalpies of Formation of Benzene Derivatives, in the Gas State*, NPL Repport CHEM 83, Teddington, U. K. (1978).

(3) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, John Wiley & Sons, New York (1986).

(4) I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 3ª edição, Allyn and Bacon, Boston (1974).

(5) J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, 2ª edição, Academic Press, London (1993).

(6) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York (1989).

(7) M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **84**, 457 (1927).

(8) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).

(9) G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A205**, 541 (1951).

(10) C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960); J. S. Binkley, J. A. Pople, P. A. Dobosh, *Mol. Phys.*, **28**, 1423 (1974).

(11) J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).

(12) J. K. Labanowski, *Simplified Introduction to Ab Initio Basis Sets. Terms and Notation* (1998).

(13) C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).

(14) T. Ziegler, *Chem. Rev.*, **91**, 651 (1991).

(15) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).

(16) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).

(17) I. Papai, A. St-Amant, J. Ushio, D. R. Salahub, *Int. J. Quantum Chem.*, **S24**, 29 (1990).

(18) A. D. Becke, *The Challenge of d and f Electrons*, D. R. Salahub, M. C. Zerner editores, *ACS* Symp. Ser., **394**, 165 (1989).

(19) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098 (1988).

(20) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33**, 8822 (1986).

(21) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1998).

(22) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).

(23) J. S. Binkley, J. A. Pople, J. W. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **102,** 939 (1980).

(24) M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, J. W. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2797 (1982).

(25) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **66**, 217 (1972).

(26) M. M. Francl, W. J. Pietro, J. W. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654 (1982).

(27) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58**, 1200 (1980).

(28) N. Godbout, D. R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992).

(29) S. Huzinaga, editor, *Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations*, Elsevier, New York, (1984).

(30) M. Dupuis, D. Spangler, J. J. Wendoloski, *NRCC Software Catalog*, Program QG10, 1980. M. W. Schimdt, J. A. Boatz, K. K. Baldridge, S. Koseki, M. S. Gordon, S. T. Elbert, B. Lam, *QCPE Bull.*, **7**, 115 (1987).

(31) A. St-Amant, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.*, **169**, 169 (1990).

(32) A. St-Amant, *Ph. D. Thesis*, Université de Montréal (1992).

(33) GAMESS UK is a package of *ab initio* programs written by M. F. Guest, J. H. van Lenthe, J. Kendrick, K. Schoffel, P. Sherwood, with contributions from R. D. Amos, R. J. Buenker, H. J. J. van Dam, M. Dupuis, N. C. Handy, I. H. Hillier, P. J. Knowles, V. Bonacic-Koutecky, W. von Niessen , R. J. Harrison, A. P. Rendell, V. R. Saunders, A. J. Stone, A. H. de Vries. The package is derived from the original GAMESS code due to M. Dupuis, D. Spangler and J. Wendoloski, *NRCC Software Catalog*, Vol. 1, Program No. QG01 (GAMESS), 1980.

(34) The DFT module within GAMESS-UK was developed by Dr. P. Young under the auspices of EPSRC`s Collaborative Computacional Project No. 1 (CCP1) (1995-1997).

(35) W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4796 (1970).

# Capítulo 7

# Resultados teóricos e comparação com valores experimentais. Conclusões

# 7- Resultados teóricos e comparação com valores experimentais. Conclusões

## 7.1- *Terc*-butilfenóis

### 7.1.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis do fenol e de todos os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol, assim como as dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa das geometrias, usando o método RHF para os sistemas de camada fechada e o método ROHF para os sistemas de camada aberta e os conjuntos de funções de base de dupla valência 3-21G* e 6-31G*. As geometrias RHF/3-21G* e ROHF/3-21G*, resultantes do processo de optimização, foram caracterizadas como verdadeiros mínimos através da construção e diagonalização da matriz hessiana 3-21G*. Este procedimento permitiu, também, obter as energias vibracionais do ponto-zero e as correcções energéticas necessárias para a estimativa de energias a uma temperatura diferente de 0 K.

No caso dos isómeros 2,4-di*terc*-butilfenol e 2,6-di*terc*-butilfenol as conformações previstas ao nível 6-31G* são qualitativamente diferentes das obtidas ao nível 3-21G*, pelo que houve necessidade de construção das matrizes hessianas 6-31G* para estes isómeros.

Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela da energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando o método BP, para todas as espécies (moléculas, radicais e aniões). O método MP2/6-31G* foi utilizado apenas para as moléculas. O tamanho da base de funções 6-31G* impediu o cálculo de energias MP2/6-31G* para os radicais fenoxilo e aniões fenóxido.

As energias electrónicas totais assim como as energias vibracionais do ponto-zero obtidas para todas as espécies, moléculas, radicais e aniões, são apresentadas, respectivamente, nas tabelas 7.1, 7.2 e 7.3.

Tabela 7.1- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a] | $S_{total}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | -303.86010302 | -305.55806406 | -306.48870367 | -307.55516389 | 266.6421 | 281.239 | 312.896 |
| 2-*t*-BuPhOH | -459.13957545 | -461.68946786 | -463.16137538 | -464.84671660 | 548.9214 | 577.825 | 415.609 |
| 3-*t*-BuPhOH | -459.13847480 | -461.69325037 | -463.16145753 | -464.84972764 | 547.4972 | 577.007 | 424.996 |
| 4-*t*-BuPhOH | -459.13764511 | -461.69253672 | -463.16114901 | -464.84916916 | 548.3730 | 577.630 | 422.939 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -614.36231038 | -617.76825484 | -619.78804622 | -622.09409476 | 834.2393 | 877.722 | 517.194 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -614.41715821 | -617.82386856 | -619.83341528 | -622.14064474 | 837.8807 | 881.544 | 523.329 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -614.41814937 | -617.82515203 | -619.83361239 | -622.14224043 | 832.3331 | 876.105 | 524.348 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -614.41200513 | -617.81424267 | -619.82671265 | -622.13379120 | 830.5546 | 875.307 | 531.358 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -614.37079283 | -617.78145002 | -619.79602812 | -622.10681583 | 835.1540 | 878.600 | 524.562 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -614.41635967 | -617.82786054 | -619.83453634 | -622.14403573 | 829.7252 | 874.376 | 540.007 |

[a] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ ; [b] ver capítulo 6- secção 6.7.2.

Tabela 7.2- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos radicais *terc*-butil- e di*terc*-butilfenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PhO$^{\bullet}$ | -303.25233881 | -304.93302019 | -306.90749804 | 236.6226 | 250.003 |
| 2-*t*-BuPhO$^{\bullet}$ | -458.53325063 | -461.07441727 | -464.20719352 | 519.5276 | 547.070 |
| 3-*t*-BuPhO$^{\bullet}$ | -458.53086012 | -461.07599125 | -464.20611228 | 517.5568 | 545.826 |
| 4-*t*-BuPhO$^{\bullet}$ | -458.53112004 | -461.07643826 | -464.20742396 | 518.3508 | 546.450 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | -613.75806105 | -617.15574675 | -621.46108876 | 803.948 | 846.198 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | -613.81195395 | -617.20989201 | -621.50393754 | 808.9606 | 851.181 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | -613.81195506 | -617.21001234 | -621.50338499 | 801.3150 | 844.156 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | -613.81209212 | -617.20597337 | -621.50245613 | 803.4384 | 845.464 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | -613.76368601 | -617.16459771 | -621.46584092 | 806.3740 | 848.495 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | -613.80892735 | -617.21052830 | -621.50133652 | 799.8653 | 843.328 |

Tabela 7.3- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos aniões *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $PhO^-$ | -303.25992327 | -304.96894848 | -306.99335434 | 233.0159 | 246.525 | 306.702 |
| 2-*t*-$BuPhO^-$ | -458.55042660 | -461.10807357 | -464.29164624 | 515.6198 | 542.887 | 405.018 |
| 3-*t*-$BuPhO^-$ | -458.53867686 | -461.10506652 | -464.28852638 | 514.0010 | 542.386 | 418.319 |
| 4-*t*-$BuPhO^-$ | -458.53767170 | -461.10442396 | -464.28782108 | 514.4350 | 542.682 | 418.869 |
| 2,3-(*t*-$Bu)_2PhO^-$ | -613.77456947 | -617.18834864 | -621.54242641 | 800.9507 | 842.654 | 507.315 |
| 2,4-(*t*-$Bu)_2PhO^-$ | -613.82795132 | -617.00218227 | -621.58687591 | 805.5460 | 847.346 | 514.261 |
| 2,5-(*t*-$Bu)_2PhO^-$ | -613.82942586 | -617.24459774 | -621.58677402 | 798.3771 | 840.729 | 519.933 |
| 2,6-(*t*-$Bu)_2PhO^-$ | -613.83888471 | -617.24522387 | -621.58770367 | 800.4564 | 841.573 | 500.795 |
| 3,4-(*t*-$Bu)_2PhO^-$ | -613.77180546 | -617.19477067 | -621.54711836 | 801.4653 | 843.999 | 519.907 |
| 3,5-(*t*-$Bu)_2PhO^-$ | -613.81694160 | -617.24045341 | -621.58296728 | 796.2931 | 839.834 | 534.523 |

### 7.1.2- Geometrias de equilíbrio

Todos os fenóis mono- e dissubstituídos com o grupo *terc*-butilo respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido apresentam anéis aromáticos planares ao nível 6-31G*, sendo as únicas excepções as espécies 2,3-dissubstituídas (isómero 2,3-di*terc*-butilfenol, respectivo radical fenoxilo e anião fenóxido). Nestas espécies, o valor calculado do ângulo diedro $C_b$–$C_b$–$C_b$–$C_b$ no anel é de 17°. O valor deste ângulo evidencia um considerável desvio da planaridade, que pode ser atribuído a factores estereoquímicos de repulsão entre os dois grupos *terc*-butilo, muito volumosos, situados em posições adjacentes e próximas do átomo de oxigénio. A deslocalização electrónica π no anel aromático, conducente a estabilização energética, só pode ter lugar se as orbitais $p_\pi$ dos átomos de carbono do anel aromático forem paralelas. Como nas espécies 2,3-dissubstituídas há um impedimento estereoquímico a tal situação, não ocorre uma sobreposição significativa das orbitais $p_\pi$ dos átomos de carbono do anel e a deslocalização electrónica π no anel aromático é bastante inibida, o que necessariamente se reflecte numa menor estabilidade termoquímica das espécies 2,3-dissubstituídas (ver tabela 7.6) relativamente aos outros isómeros dissubstituídos.

A minimização das interacções repulsivas nestas espécies 2,3-dissubstituídas é conseguida por orientação dos dois grupos *terc*-butilo para lados opostos do anel aromático e pelo desvio da ligação $C_b$–$CMe_3$ do plano que bissecta o ângulo $C_b$–$C_b(CMe_3)$–$C_b$ do anel no átomo de carbono a que o grupo *terc*-butilo se encontra ligado. Este último efeito também se verifica nas espécies 3,4-dissubstituídas e o desvio observado em ambos os casos é de cerca de 8°.

A ligação O–H de todos os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis é coplanar com o anel aromático, um facto bem conhecido para o fenol,[1] e confirmado neste trabalho por optimização da geometria ao nível 6-31G*. Tal facto revela a importância da deslocalização electrónica entre o grupo hidroxilo e o sistema aromático π, com consequente estabilização energética destes compostos. O comprimento da ligação O–H é praticamente constante ao longo da série de isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol, 0.940 Å-0.947 Å, sendo o valor obtido para o fenol de 0.947 Å pelo método RHF/6-31G*. O valor experimental obtido por espectroscopia de microondas, em fase gasosa, para o comprimento da ligação O–H no fenol é de 0.9574 Å.[2]

Os valores calculados RHF/6-31G* para os comprimentos da ligação $C_b$–O no fenol é de 1.353 Å, no radical fenoxilo é de 1.346 Å e no anião fenóxido é de 1.247 Å. O valor experimental do comprimento da ligação $C_b$–O no fenol é de 1.3745 Å.[2]

A comparação entre os valores calculados (RHF/6-31G*) e experimentais, em fase gasosa,[2] para os comprimentos de ligação no fenol, num estudo publicado na literatura,[1] indica que os valores calculados são inferiores (até cerca de 0.022 Å) aos respectivos valores experimentais (ver secção 7.6.2- tabela 7.70).

Os comprimentos da ligação $C_b$–O calculados não variam significativamente para cada grupo de isómeros *terc*-butilo e di*terc*-butilo: 1.353 Å-1.362 Å (*terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis); 1.317 Å-1.332 Å (radicais fenoxilo); 1.246 Å-1.254 Å (aniões fenóxido). A diminuição do comprimento da ligação $C_b$–O ao longo da série moléculas > radicais > aniões pode ser explicada por um progressivo aumento do carácter de ligação dupla da ligação $C_b$–O que resulta da deslocalização electrónica entre o átomo de oxigénio e o sistema aromático $\pi$. Este efeito de conjugação é mais significativo nos aniões fenóxido reflectindo-se num comprimento da ligação $C_b$–O menor.

Nos fenóis substituídos na posição *orto* a ligação O–H apresenta uma conformação *trans* relativamente ao grupo *terc*-butilo, minimizando desta forma as repulsões estereoquímicas entre o grupo hidroxilo e o grupo *terc*-butilo.

A ocorrência de efeitos de deslocalização electrónica entre o grupo hidroxilo e o anel aromático, assim como de efeitos estereoquímicos, implicam a existência de uma barreira energética para a rotação em torno da ligação $C_b$–O. Para o cálculo desta, realizaram-se optimizações de geometrias ao nível RHF/6-31G*, para todos os isómeros *terc*-butil e di*terc*-butilfenóis, com as respectivas ligações O–H fixas num plano perpendicular ao plano do anel (ângulo diedro $C_b$–$C_b$–O–H de 90°) e cálculos de energia usando o método BP e as geometrias "perpendiculares" optimizadas (BP//RHF/6-31G*). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.4. Nesta tabela também se apresentam os valores das barreiras energéticas para a rotação em torno da ligação $C_b$–O nos *terc*-butil e di*terc*-butilfenóis, $\Delta_{rot}E$, estimados a partir das energias BP//RHF/6-31G* obtidas para as conformações perpendiculares e planares, e ainda os valores da barreira energética dos fenóis substituídos relativamente à do fenol, $\Delta(\Delta_{rot}E)$.

Tabela 7.4- Energia electrónica total (hartree) da conformação perpendicular e barreira energética para rotação em torno da ligação $C_b$–O no fenol e nos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis.

| Composto | Conformação perpendicular | | $\Delta_{rot}E$ [a)] | $\Delta(\Delta_{rot}E)$ [b)] |
|---|---|---|---|---|
| | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | | |
| PhOH | -305.55385059 | -307.54873347 | 16.9 | 0.0 |
| 2-*t*-BuPhOH | -461.68502546 | -464.84031639 | 16.8 | -0.1 |
| 3-*t*-BuPhOH | -461.68893008 | -464.84301868 | 17.6 | 0.7 |
| 4-*t*-BuPhOH | -461.68846799 | -464.84307520 | 16.0 | -0.9 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -617.76483262 | -622.09009418 | 10.5 | -6.4 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -617.81833753 | -622.13522046 | 14.2 | -2.7 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -617.82073017 | -622.13611585 | 16.1 | -0.8 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -617.81364305 | -622.13030804 | 9.1 | -7.8 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -617.77701203 | -622.10113540 | 14.9 | -2.0 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -617.82346115 | -622.13833816 | 15.0 | -1.9 |

[a)] $\Delta_{rot}E$ corresponde à diferença entre a energia $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ da conformação perpendicular e a energia $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ da conformação planar; [b)] $\Delta(\Delta_{rot}E)$ valor da barreira energética do fenol substituído relativamente à do fenol.

A barreira energética para a rotação em torno da ligação $C_b$–O para todos os *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis é aproximadamente igual à obtida para o fenol excepto para os isómeros 2,3-di*terc*-butilfenol e 2,6-di*terc*-butilfenol que é inferior em cerca de 6 kJ·mol$^{-1}$ e 8 kJ·mol$^{-1}$, respectivamente, o que se deve, provavelmente, às repulsões estereoquímicas entre os grupos *terc*-butilo próximos do grupo hidroxilo.

### 7.1.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

As energias resultantes dos cálculos teóricos MP2/6-31G* e BP efectuados permitiram estimar a estabilidade relativa dos isómeros *terc*-butil e di*terc*-butilfenol, através das energias associadas às reacções isodésmicas de separação de ligações seguidamente apresentadas:

$$C_6H_6O + 7CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + CH_3OH \quad (7.1)$$

$$C_{10}H_{14}O + 11CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 7C_2H_6 + CH_3OH \quad (7.2)$$

$$C_{14}H_{22}O + 15CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 11C_2H_6 + CH_3OH \quad (7.3)$$

Nestas reacções há conservação do número e do tipo de ligações químicas, sendo assim razoável supor que os erros na energia de correlação electrónica, inerentes aos métodos de cálculo, serão em grande parte cancelados, permitindo obter estimativas razoáveis das energias de reacção.

Por outro lado, as energias destas reacções representam em cada caso a estabilização do composto aromático relativamente aos produtos da reacção, moléculas simples com ligações localizadas. Quanto mais positiva a energia da reacção de separação de ligações maior a estabilidade termoquímica das espécies que são separadas em moléculas mais simples.

As geometrias de todas as moléculas auxiliares envolvidas nas reacções foram optimizadas ao nível 6-31G* e as geometrias resultantes foram usadas para cálculos de energia MP2/6-31G* e BP. As energias das respectivas conformações de equilíbrio são apresentadas na tabela 7.5.

Tabela 7.5- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) das espécies "auxiliares".

| | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | -39.97687756 | -40.19517191 | -40.33244370 | -40.52761466 | -40.51813601 | 113.4800 | 121.003 |
| $C_2H_4$ | -77.60098820 | -78.03171809 | -78.28434068 | -78.60504168 | -78.58683084 | 130.1779 | 138.124 |
| $C_2H_6$ | -78.79394803 | -79.22875501 | -79.49451258 | -79.84915623 | -79.82998105 | 189.1503 | 198.431 |
| $CH_3OH$ | -114.39801945 | -115.03541832 | -115.34493506 | -115.76234330 | -115.71321861 | 128.7610 | 137.528 |
| $CH_3OCH_3$ | -153.21320807 | -154.06474550 | -154.50207045 | -155.07798432 | -155.02375503 | 202.2840 | 213.874 |
| H | -0.49619864 | -0.49823291 | -0.49823291 | -0.49838355 | -0.50027272 | – | 3.718 |
| $CH_3O^{\bullet}$ | -113.79025051 | -114.41623638 | -114.68574159 | -115.09312501 | -115.04959300 | 94.2669 | 102.318 |
| $CH_3O^-$ | -113.72479718 | -114.38447200 | -114.70162438 | -115.13911218 | -115.07081675 | 89.0998 | 96.765 |
| $CH_3^{\bullet}$ | -39.33939052 | -39.55476552 | – | -39.84686073 | -39.83791289 | 72.6675 | 81.742 |
| $NH_3$ | -55.87220350 | -56.18435634 | -56.35371189 | -56.57556524 | -56.54725460 | 85.0306 | 92.703 |
| $CH_3NH_2$ | -94.68165584 | -95.20982867 | -95.50583334 | -95.88759268 | -95.85229586 | 160.6978 | 170.009 |
| $CH_2NH$ | -93.49478062 | -94.02846238 | -94.31337630 | -94.65650052 | -94.62600486 | 101.2427 | 108.919 |
| $CH_3CN$ | -131.19180199 | -131.92753422 | -132.33371025 | -132.78347471 | -132.75303326 | 116.6534 | 125.847 |
| $CH_3Cl$ | -496.79499663 | -499.09315262 | -499.35431811 | – | -500.10743430 | 95.9353 | 103.957 |
| $CH_3NO_2$ | -242.25585138 | -243.66198325 | -244.32423983 | -245.11235243 | -245.00476158 | 123.2600 | 134.775 |

Com base nas energias de todas as espécies envolvidas na reacção realizaram-se estimativas das energias das reacções isodésmicas aos níveis MP2/6-31G* e BP. As estimativas obtidas para as energias das reacções de separação de ligações (BSE), a $T = 0$ K, (não incluem energias vibracionais do ponto-zero) bem como para as entalpias das reacções de separação de ligações (BSH), a $T = 298.15$ K, para o fenol, os *terc*-butil- e os di*terc*-butilfenóis estão reunidas na tabela 7.6. Nesta tabela apresentam-se, também, os valores de BSH experimentais, derivados dos valores das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, para os três isómeros *terc*-butilfenol e para alguns di*terc*-butilfenóis determinados experimentalmente (capítulo 5 – tabela 5.1); os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, para o fenol e para todas as moléculas auxiliares nas reacções encontram-se na literatura e estão reunidos na tabela 7.7. Nesta tabela também se encontram registados os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, de outras moléculas auxiliares envolvidas em reacções isodésmicas estudadas ao longo deste trabalho.

Tabela 7.6- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para o fenol e para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | BSH | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | MP2 | BP | Exp. |
| PhOH | 352.6 | 324.3 | 369.1 | 340.8 | 321.8 ± 3.2 [a)] |
| 2-*t*-BuPhOH | 416.7 | 338.5 | 446.3 | 368.0 | 372.4 ± 5.6 |
| 3-*t*-BuPhOH | 416.9 | 346.4 | 447.3 | 376.8 | 385.8 ± 5.4 |
| 4-*t*-BuPhOH | 416.1 | 344.9 | 445.9 | 374.7 | 375.1 ± 6.0 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 360.0 | 236.6 | 399.4 | 276.0 | – |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 479.1 | 358.8 | 514.7 | 394.4 | 433.5 ± 7.9 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 479.6 | 363.0 | 520.6 | 404.0 | – |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 461.5 | 340.9 | 503.3 | 382.7 | 422.2 ± 8.0 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 380.9 | 270.0 | 419.4 | 308.5 | – |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 482.0 | 367.8 | 524.8 | 410.5 | 462.1 ± 8.3 |

[a)] $\Delta_f H^\circ_m$ (PhOH, g)$_{exp.}$ = –(96.4 ± 0.9) $kJ \cdot mol^{-1}$ [(3)]

Tabela 7.7- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das espécies "auxiliares", a $T = 298.15$ K.[a)]

| Composto | $\Delta_f H^\circ_m$ (g)/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|
| $CH_4$ | –(74.4 ± 0.4) |
| $C_2H_4$ | 52.5 ± 0.3 |
| $C_2H_6$ | –(83.8 ± 0.3) |
| $CH_3OH$ | –(201.5 ± 0.2) |
| $CH_3OCH_3$ | –(184.1 ± 0.5) |
| $NH_3$ | –(45.94 ± 0.35) [4] |
| $CH_3NH_2$ | –(23.4 ± 1.0) |
| $CH_3CN$ | 74.04 ± 0.37 [5] |
| $CH_3Cl$ | –(81.9 ± 0.5) |
| $CH_3NO_2$ | –(74.3 ± 0.6) |
| PhOH | –(96.4 ± 0.9) |
| PhH | 82.6 ± 0.7 |
| Ph(OMe) | –(67.9 ± 0.8) |
| $Ph(NO_2)$ | 67.5 ± 0.5 |
| PhCN | 219.0 ± 1.5 |
| PhCl | 52.0 ± 1.3 |
| 1,2-$Ph(Cl)_2$ | 30.2 ± 2.1 |
| 1,3-$Ph(Cl)_2$ | 25.7 ± 2.1 |
| 1,4-$Ph(Cl)_2$ | 22.5 ± 1.5 |
| Piridina (Py) | 140.4 ± 0.7 |
| Pirazina (Pyz) | 196.0 ± 1.5 [6] |
| Quinoxalina (Q) | 240.3 ± 3.3 [7] |

[a)] Valores experimentais retirados de Peddley[3] excepto nos casos devidamente assinalados.

Pode observar-se dos resultados apresentados na tabela 7.6 que ambos os métodos de cálculo, MP2/6-31G* e BP, estimam valores de BSE positivos para o fenol e para todos os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol. Tal facto, reflecte a ocorrência de estabilização energética por deslocalização electrónica nos compostos aromáticos em estudo, relativamente às moléculas mais pequenas com ligações localizadas incluídas nas reacções isodésmicas. Apesar da comparação entre energias de estabilização de espécies com um diferente número de átomos não ter significado rigoroso, também pode inferir-se da tabela 7.6 que a introdução de um ou dois grupos *terc*-butilo conduz a valores mais positivos de BSE, ou seja, a maior estabilização termoquímica. A excepção ocorre para os isómeros 2,3-di*terc*-butilfenol e 3,4-di*terc*-butilfenol, uma vez que estes compostos, devido aos factores estereoquímicos já mencionados, apresentam uma diminuição da energia de estabilização relativamente ao fenol (método BP). O método MP2 prevê também para estes isómeros um aumento da BSE apesar de não ser tão significativos como para os restantes isómeros dissubstituídos.

Os valores de BSH obtidos experimentalmente são reproduzidos por ambos os métodos de cálculo, mas são sistematicamente sobrestimados pelos resultados MP2/6-31G*. Por outro lado, os resultados BP apresentam melhor concordância com os valores experimentais, especialmente para os *terc*-butilfenóis; nestes casos os afastamentos do resultados teóricos relativamente aos experimentais encontram-se dentro do erro experimental associado à variação de entalpia da reacção. Daqui se constata que os métodos DFT são de maior confiança relativamente ao método MP2/6-31G* na estimativa de energias de reacções, observação já largamente confirmada por vários estudos apresentados na literatura.[8] Assim, os estudos relativos à energética da ligação O–H, seguidamente apresentados, foram realizados usando exclusivamente o método BP.

Na tabela 7.8 são apresentadas as estimativas para as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, do fenol e de todos os *terc*-butil e di*terc*-butilfenóis (incluindo os que não foram estudados experimentalmente), obtidas com base nas estimativas teóricas MP2/6-31G* e BP para as entalpias das reacções de separação de ligações (tabela 7.6) e nos valores experimentais das entalpias de formação padrão de todas as moléculas auxiliares, a $T = 298.15$ K (tabela 7.7).

Tabela 7.8- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para o fenol e para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_f H_m^\circ$ (g) | | |
|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | Exp. |
| PhOH | -143.7 | -115.4 | -(96.4 ± 0.9) [3] |
| 2-*t*-BuPhOH | -258.5 | -180.2 | -(184.6 ± 2.6) |
| 3-*t*-BuPhOH | -259.5 | -189.0 | -(198.0 ± 2.1) |
| 4-*t*-BuPhOH | -258.1 | -186.9 | -(187.3 ± 3.3) |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -249.2 | -125.8 | – |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -364.5 | -244.2 | -(283.3 ± 3.8) |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -370.4 | -253.8 | – |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -353.1 | -232.5 | -(272.0 ± 4.0) |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -269.2 | -158.3 | – |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | -374.6 | -260.3 | -(311.9 ± 4.6) |

À semelhança do que se fez no caso dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis a estabilidade relativa dos radicais *terc*-butil- e di*terc*-butilfenoxilo pode ser estimada com base na variação de energia associada às reacções de separação de ligações, análogas às apresentadas anteriormente para as moléculas:

$$C_6H_5O^{\cdot} + 7CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + CH_3O^{\cdot} \quad (7.4)$$

$$C_{10}H_{13}O^{\cdot} + 11CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 7C_2H_6 + CH_3O^{\cdot} \quad (7.5)$$

$$C_{14}H_{21}O^{\cdot} + 15CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 11C_2H_6 + CH_3O^{\cdot} \quad (7.6)$$

As energias das reacções de separação de ligações, BSE, a $T = 0$ K, para todos os radicais fenoxilo encontram-se registadas na tabela 7.9.

Tabela 7.9- Energias das reacções de separação de ligações, BSE, para os radicais *terc*-butil- e di*terc*-butilfenoxilo, a $T = 0$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Radical | BSE |
|---|---|
| PhO$^{\bullet}$ | 380.9 |
| 2-*t*-BuPhO$^{\bullet}$ | 416.4 |
| 3-*t*-BuPhO$^{\bullet}$ | 413.6 |
| 4-*t*-BuPhO$^{\bullet}$ | 417.0 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | 331.7 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | 444.2 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | 442.8 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | 440.3 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | 344.2 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhO$^{\bullet}$ | 437.4 |

Os valores positivos obtidos para as BSE indicam que os radicais dos fenóis substituídos são estabilizados por deslocalização electrónica relativamente às espécies indicadas do lado direito da equação. Também se pode observar por comparação dos valores de BSE naquela tabela e na tabela 7.6 que os radicais fenoxilo são mais estabilizados que os respectivos fenóis pela introdução do grupo *terc*-butilo. Esta maior estabilização termoquímica dos radicais relativamente às moléculas de fenol substituído conduz necessariamente a uma diminuição da energia de dissociação homolítica da ligação O–H no fenol substituído relativamente à do fenol.

### 7.1.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia de dissociação homolítica da ligação O–H para os *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, $D_e$(O–H), (ou a entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H)) é definida como a energia (ou a entalpia) associada à reacção de ruptura homolítica da ligação O–H seguidamente representada:

$$(t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO–H} \rightarrow (t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO}^{\bullet} + \text{H}^{\bullet} \qquad (7.7)$$

Os resultados dos cálculos DFT efectuados para a energética da dissociação homolítica da ligação O–H são apresentados na tabela 7.10.

Tabela 7.10- Energias, a $T$ = 0 K, e entalpias, a $T$ = 298.15 K, de dissociação homolítica da ligação O–H, para o fenol e para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol (kJ·mol$^{-1}$).

| Composto | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H)[9] | $\Delta D_e$(O–H)$_{rad}$ | $\Delta D_e$(O–H)$_{fenol}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 391.9 | 366.9 | 0.0 | 0.0 [a)] | 0.0 | 0.0 |
| 2-*t*-BuPhOH | 370.6 | 346.0 | -20.9 | – | -13.7 | 7.7 |
| 3-*t*-BuPhOH | 381.3 | 356.3 | -10.6 | – | -10.9 | -0.2 |
| 4-*t*-BuPhOH | 376.4 | 351.4 | -15.5 | -7 ± 4 | -14.3 | 1.2 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 353.5 | 328.1 | -38.8 | – | -6.8 | 31.7 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 363.2 | 339.0 | -27.9 | -22 ± 8 | -20.7 | 8.0 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 368.8 | 343.1 | -23.8 | – | -18.4 | 4.7 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 349.1 | 325.4 | -41.5 | -26 ± 8 | -16.8 | 26.0 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 374.4 | 350.5 | -16.4 | – | -19.3 | -1.7 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 378.9 | 354.0 | -12.9 | -6 ± 4 | -13.9 | -0.9 |

[a)] $D_h$(PhO–H)$_{exp.}$ = 371.3 ± 2.3 kJ·mol$^{-1}$ [9]

A introdução do grupo *terc*-butilo conduz a uma diminuição da energia de dissociação homolítica da ligação O–H, de acordo com o anteriormente previsto com base na comparação dos valores das energias das reacções de separação de ligações para os radicais substituídos e para as respectivas moléculas.

A estimativa BP da entalpia de dissociação homolítica da ligação O–H no fenol, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(PhO–H)=366.9 kJ·mol$^{-1}$, é concordante com o valor experimental 371.3 ± 2.3 kJ·mol$^{-1}$ recomendado por Santos e Simões[9] (correspondente à média aritmética de valores experimentais obtidos em fase gasosa, por diferentes técnicas experimentais; a incerteza corresponde ao dobro do desvio padrão da média dos valores experimentais).

O efeito global da substituição do grupo *terc*-butilo na diminuição da energia de dissociação O–H relativamente à verificada no fenol não substituído pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção

$$(t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO–H} + \text{PhO}^{\cdot} \rightarrow (t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO}^{\cdot} + \text{PhO–H} \qquad (7.8)$$

que corresponde à diferença entre a entalpia de dissociação O–H no fenol substituído e a entalpia de dissociação O–H no fenol, $\Delta D_h$(O–H), designada por entalpia de dissociação O–H relativa. Este efeito representa uma diminuição da entalpia de dissociação O–H de cerca de 11 kJ·mol$^{-1}$ (para o 3-*terc*-butilfenol) até cerca de 40 kJ·mol$^{-1}$ (para o 2,3-di*terc*-butilfenol e o 2,6-di*terc*-butilfenol). Pode-se concluir da tabela 7.10 que as estimativas BP de $\Delta D_h$(O–H) para o 4-*terc*butilfenol e para alguns di*terc*-butilfenóis são concordantes com os valores médios de $\Delta D_h$(O–H) (correspondem à média simples ou pesada de valores experimentais, em fase gasosa e em solução, tendo sido também incluídos no cálculo da média alguns resultados teóricos de confiança) publicados recentemente, num artigo de revisão, por Santos e Simões.[9]

A diminuição da energia de dissociação homolítica da ligação O–H nas espécies substituídas pode ser resultado ou da estabilização das espécies radicalares ou da destabilização das moléculas ou mesmo da combinação de ambos os efeitos. A importância de cada um destes efeitos pode ser avaliada com base na variação de energia associada às seguintes reacções isodésmicas:

$$\text{Ph}(t\text{-Bu})_{1,2} + \text{PhOH} \rightarrow (t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhOH} + \text{PhH} \qquad (7.9)$$

$$\text{Ph}(t\text{-Bu})_{1,2} + \text{PhO}^{\cdot} \rightarrow (t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO}^{\cdot} + \text{PhH} \qquad (7.10)$$

que representam, respectivamente, o efeito energético (estabilizador ou destabilizador) do substituinte *terc*-butilo no fenol e no radical fenoxilo, ambos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Para tal, optimizaram-se as geometrias do benzeno, do *terc*-butilbenzeno e dos isómeros 1,2-di*terc*-butilbenzeno, 1,3-di*terc*-butilbenzeno e 1,4-di*terc*-butilbenzeno ao nível RHF/6-31G* e realizaram-se cálculos de energia BP//RHF/6-31G* para todas as espécies. Os resultados obtidos para as energias BP//RHF/6-31G* são apresentados na tabela 7.11.

Tabela 7.11- Energia electrónica total (hartree) para o benzeno, *terc*-butilbenzeno e di*terc*-butilbenzenos.

| Composto | $E_{BP//RHF/6-31G*}$ |
|---|---|
| PhH | -232.30271257 |
| Ph(*t*-Bu) | -389.59682048 |
| 1,2-Ph(*t*-Bu)$_2$ | -546.85334760 |
| 1,3-Ph(*t*-Bu)$_2$ | -546.89089390 |
| 1,4-Ph(*t*-Bu)$_2$ | -546.89121890 |

Os resultados desta análise do efeito do substituinte na energia dos fenóis e radicais fenoxilo são, também, apresentados na tabela 7.10, nas colunas designadas por $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ e $\Delta D_e(O–H)_{rad}$, respectivamente.

A diminuição da energia de dissociação O–H parece resultar da combinação dos efeitos de destabilização no fenol e de estabilização no radical fenoxilo correspondente, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno. Pode-se facilmente verificar que ocorre sempre estabilização do radical pelo substituinte: entre cerca de 7 a 21 kJ·mol$^{-1}$. Por outro lado, o fenol é quase sempre destabilizado pelo substituinte *terc*-butilo, com excepção dos isómeros 3-*terc*-butilfenol, 3,4- e 3,5-di*terc*-butilfenol que, de acordo com os cálculos, são ligeiramente estabilizados pelo substituinte. A destabilização das moléculas pode variar entre 1 e 32 kJ·mol$^{-1}$. Esta maior variabilidade no valor da energia de destabilização parece resultar da maior sensibilidade da energia das moléculas à posição relativa dos substituintes *terc*-butilo e do grupo hidroxilo, reflectindo as repulsões estereoquímicas entre estes. Nos radicais, a remoção do átomo de hidrogénio, implica, à partida, uma diminuição das repulsões estereoquímicas.

No entanto, globalmente o enfraquecimento da ligação O–H é dominado pelo efeito do substituinte na espécie radicalar, excepto nos isómeros com os grupos *terc*-butilo nas posições 2,3- e 2,6- em que o factor dominante é a destabilização da espécie molecular. Nestes casos, as repulsões estereoquímicas dos grupos *terc*-butilo próximos do grupo hidroxilo contribuem largamente para a destabilização das moléculas. Como consequência, a diminuição da energia de dissociação O–H é maior nestes casos.

A estabilidade relativa dos aniões *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóxido, de modo semelhante aos fenóis e radicais fenoxilo, pode ser estimada com base na variação de energia associada às reacções isodésmicas de separação de ligações:

$$C_6H_5O^- + 7CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + CH_3O^- \quad (7.11)$$

$$C_{10}H_{13}O^- + 11CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 7C_2H_6 + CH_3O^- \quad (7.12)$$

$$C_{14}H_{21}O^- + 15CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 11C_2H_6 + CH_3O^- \quad (7.13)$$

As energias das reacções de separação de ligações para os aniões obtidas a partir das energias BP para todas as espécies envolvidas nas reacções anteriores são apresentadas na tabela 7.12. Os valores positivos obtidos para as BSE indicam que os aniões fenóxido são estabilizados por deslocalização electrónica relativamente às espécies do lado direito da equação. Também se pode concluir da comparação dos valores de BSE daquela tabela e da tabela 7.6 que os aniões são, em geral, mais estabilizados do que as moléculas pela introdução do substituinte *terc*-butilo o que tem como consequência um aumento da acidez do fenol substituído relativamente ao fenol.

Tabela 7.12- Energias das reacções de separação de ligações, BSE, para os aniões *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóxido, a $T = 0$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| Anião | BSE |
|---|---|
| $PhO^-$ | 485.6 |
| 2-*t*BuPhO$^-$ | 517.4 |
| 3-*t*BuPhO$^-$ | 509.2 |
| 4-*t*BuPhO$^-$ | 507.4 |
| 2,3-(*t*Bu)$_2$PhO$^-$ | 424.5 |
| 2,4-(*t*Bu)$_2$PhO$^-$ | 541.2 |
| 2,5-(*t*Bu)$_2$PhO$^-$ | 541.0 |
| 2,6-(*t*Bu)$_2$PhO$^-$ | 543.4 |
| 3,4-(*t*Bu)$_2$PhO$^-$ | 436.8 |
| 3,5-(*t*Bu)$_2$PhO$^-$ | 531.0 |

### 7.1.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol, a $T$ = 298.15 K, ou seja, a variação da função de Gibbs associada à ruptura heterolítica da ligação O–H, descrita pela equação:

$$(t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO–H} \rightarrow (t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO}^- + \text{H}^+ \qquad (7.14)$$

foi estimada de acordo com a relação da termodinâmica $\Delta_{acid}G° = \Delta_{acid}H° - T\Delta_{acid}S°$, em que $\Delta_{acid}S°$ é a variação de entropia associada à reacção e pode obter-se com base em fórmulas da Termodinâmica Estatística (ver secção 6.7.2 deste trabalho).

Os resultados dos cálculos DFT para a acidez do fenol e dos *terc*-butil e di*terc*-butilfenóis são apresentados na tabela 7.13.

Tabela 7.13- Acidez absoluta, $\Delta_{acid}G°$, e relativa, $\Delta(\Delta_{acid}G°)$, em fase gasosa, do fenol e dos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| Composto | $\Delta_{acid}E$ | $\Delta_{acid}G°$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)_{exp.}$ | $\Delta_{acid}E_{anião}$ | $\Delta_{acid}E_{fenol}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 1475.0 | 1415.9 | 0.0 | 0.0 [a)] | 0.0 | 0.0 |
| 2-*t*-BuPhOH | 1457.3 | 1399.4 | -16.5 | -16.3 [(10)] | -10.0 | 7.7 |
| 3-*t*-BuPhOH | 1473.4 | 1414.5 | -1.4 | -2.1 [(11)] | -1.8 | -0.2 |
| 4-*t*-BuPhOH | 1473.8 | 1413.8 | -2.1 | -2.5 [(11)] | 0.0 | 1.2 |
| 2,3-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 1448.4 | 1390.0 | -25.9 | – | 5.1 | 31.7 |
| 2,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 1453.9 | 1396.1 | -19.8 | – | -13.1 | 8.0 |
| 2,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 1458.4 | 1398.0 | -17.9 | – | -11.9 | 4.7 |
| 2,6-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 1433.8 | 1382.8 | -33.1 | – | -15.2 | 26.0 |
| 3,4-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 1469.5 | 1410.0 | -5.9 | – | -7.3 | -1.7 |
| 3,5-(*t*-Bu)$_2$PhOH | 1473.1 | 1413.9 | -2.0 | – | -2.8 | -0.9 |

[a)] $\Delta_{acid}G°(PhOH)_{exp.} = 1432.0 \pm 8.4$ kJ·mol$^{-1}$;[(10)] $\Delta_{acid}G°(PhOH)_{exp.} = 1437.0 \pm 8.4$ kJ·mol$^{-1}$.[(12)]

Pode observar-se desta tabela, conforme o previsto com base na comparação dos valores das energias das reacções de separação de ligações para os aniões fenóxido e para as moléculas, que por introdução do grupo *terc*-butilo há um aumento da acidez relativamente ao fenol.

O valor obtido para a acidez absoluta do fenol, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, usando o método BP, $\Delta_{acid}G° = 1415.9$ kJ·mol$^{-1}$, é inferior aos valores experimentais, recomendados numa compilação de Lias *et al.*,[(13)] $1432.0 \pm 8.4$ kJ·mol$^{-1}$ [(10)] e $1437.0 \pm 8.4$ kJ·mol$^{-1}$,[(12)] em cerca de 16 e 21 kJ·mol$^{-1}$, respectivamente. A acidez relativa dos *terc*-butil- e di*terc*butilfenóis é definida pela variação da função de Gibbs associada à reacção:

$$(t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO–H} + \text{PhO}^- \rightarrow (t\text{-Bu})_{1,2}\text{PhO}^- + \text{PhO–H} \qquad (7.15)$$

que corresponde à diferença entre a acidez do fenol substituído e a acidez do fenol, $\Delta(\Delta_{acid}G°)$. Os resultados das estimativas BP são apresentados na tabela 7.13 onde também se encontram registados valores experimentais de acidez relativa para os *terc*-butilfenóis, em fase gasosa, a

$T$ = 298.15 K, $\Delta(\Delta_{acid}G°)_{exp.}$,[10,11] determinados por espectrometria de massa (*ion cyclotron ressonance*). O aumento observado da acidez por introdução do grupo *terc*-butilo é de cerca de 2 kJ·mol$^{-1}$ (para o 3- e 4-*terc*-butilfenol e o 3,5-di*terc*-butilfenol) até cerca de 33 kJ·mol$^{-1}$ (para o 2,6-di*terc*-butilfenol).

Apesar da diferença observada entre a estimativa teórica e os valores experimentais para a acidez absoluta do fenol, as estimativas BP da acidez relativa para os *terc*-butilfenóis reproduzem e são quantitativamente concordantes com os valores experimentais de acidez relativa. Não se encontraram na literatura valores experimentais de acidez relativa para os di*terc*-butilfenóis.

O efeito global do substituinte *terc*-butilo no aumento da acidez do fenol resulta do efeito do substituinte no fenol e no anião fenóxido. A análise de cada um dos efeitos pode ser realizada com base na variação de energia associada às seguintes reacções isodésmicas:

$$Ph(t\text{-}Bu)_{1,2} + PhOH \rightarrow (t\text{-}Bu)_{1,2}PhOH + PhH \qquad (7.16)$$

$$Ph(t\text{-}Bu)_{1,2} + PhO^- \rightarrow (t\text{-}Bu)_{1,2}PhO^- + PhH \qquad (7.17)$$

que traduzem, respectivamente, o efeito energético do substituinte *terc*-butilo no fenol e no anião fenóxido, ambos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Os resultados deste estudo, também, são apresentados na tabela 7.13 nas colunas designadas por $\Delta_{acid}E_{fenol}$ e $\Delta_{acid}E_{anião}$, respectivamente.

O aumento da acidez nos *terc*-butilfenóis resulta da destabilização do fenol e da estabilização do anião fenóxido correspondente, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno. As espécies aniónicas são quase sempre estabilizadas pelo substituinte, à excepção do 4-*terc*-butilfenóxido (em que não se verifica qualquer efeito) e 2,3-di*terc*-butilfenóxido (ligeiramente destabilizado). Pode concluir-se que o efeito dominante no aumento da acidez é, em geral, a estabilização do anião fenóxido pelo substituinte, excepto nos isómeros 2,3- e e2,6-di*terc*-butilfenol em que o efeito dominante é a destabilização da espécie molecular.

Em conclusão, as estimativas teóricas para os *terc*-butil e di*terc*-butilfenóis realizadas com base nas energias DFT reproduzem com uma exactidão razoável os valores experimentais, nomeadamente as entalpias de dissociação homolítica relativas da ligação O–H, que são obtidas com um desvio inferior a 15 $kJ \cdot mol^{-1}$, e a acidez relativa dos *terc*-butilfenóis, que é reproduzida com um erro inferior a 1 $kJ \cdot mol^{-1}$. Apesar das estimativas DFT de BSH reproduzirem correctamente a ordem de estabilidades relativa obtida experimentalmente, a concordância quantitativa não é tão boa neste caso. De facto, enquanto as BSH estimadas para os *terc*-butilfenóis são bastante concordantes com os valores experimentais, as obtidas para os di*terc*-butilfenóis apresentam desvios de 40-50 $kJ \cdot mol^{-1}$ e, mesmo para o fenol obteve-se um afastamento de 20 $kJ \cdot mol^{-1}$. Uma limitação fundamental da estimativa de entalpias de formação padrão com base em reacções isodésmicas de separação de ligações, em conjunto com cálculos necessariamente aproximados, é que, à medida que as moléculas aumentam em complexidade, a reacção de separação de ligações envolve coeficientes estequiométricos cada vez maiores, o que tem como consequência que os erros nas energias individuais na equação (7.3) se acumulem originando erros maiores nas estimativas quer teóricas quer experimentais de BSH.

## 7.2- Metoxibenzenos

### 7.2.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis dos isómeros dimetoxibenzeno e trimetoxibenzeno foram obtidas por optimização completa (sem qualquer restrição) das suas geometrias usando o método RHF e dois conjuntos de funções de base de dupla valência: 3-21G* e 6-31G*. Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando o método pós-HF MP2/6-31G* e métodos DFT, designadamente, os métodos BP e B3LYP.

As energias electrónicas totais, 3-21G*, 6-31G*, MP2/6-31G* e DFT, assim como as energias vibracionais do ponto-zero obtidas para todos os isómeros di- e trissubstituídos possíveis são apresentadas na tabela 7.14, onde também se encontram incluídas as energias do benzeno e do metoxibenzeno obtidas a partir de cálculos análogos. Realizaram-se cálculos teóricos para o benzeno e metoxibenzeno para melhor avaliar o efeito energético da substituição do grupo metoxilo no anel benzénico.

### 7.2.2- Geometrias de equilíbrio

A base de funções 6-31G*, comparativamente com a base de funções 3-21G*, permite obter geometrias em melhor concordância com as geometrias experimentais, pelo que, apenas são apresentadas as geometrias resultantes do processo de optimização com aquela base de funções. Na tabela 7.15 são apresentados os valores calculados dos comprimentos de ligação e na tabela 7.16 os valores calculados dos ângulos de ligação para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos. A numeração dos átomos está indicada na figura 7.1.

Tabela 7.14- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) do benzeno, do metoxibenzeno e dos isómeros dimetoxibenzeno e trimetoxibenzeno.

| | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PhH | -229.41944541 | -230.70313697 | -231.45650446 | -232.30271257 | -232.24748386 | 257.1290 | 268.554 |
| Ph(OMe) | -342.67213502 | -344.58326175 | -345.64320147 | -346.86789273 | -346.76922822 | 340.0027 | 358.336 |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | -455.92319965 | -458.45846971 | -459.82409534 | -461.42233331 | -461.28134445 | 421.7770 | 447.306 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | -455.92643550 | -458.46506686 | -459.83022267 | -461.43419560 | -461.29143601 | 422.1537 | 448.302 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | -455.92256784 | -458.46085041 | -459.82811062 | -461.43135472 | -461.28870855 | 422.3511 | 447.689 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | -569.17142019 | -572.33445968 | -574.00681585 | -575.98451617 | -575.79869944 | 503.7473 | 536.928 |
| 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | -569.17523328 | -572.33770414 | -574.00999170 | -575.98705835 | -575.80210387 | 504.3284 | 536.990 |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | -569.18206772 | -572.34821515 | -574.01751056 | -576.00023207 | -575.81376296 | 505.6792 | 538.037 |

[a)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib.}$

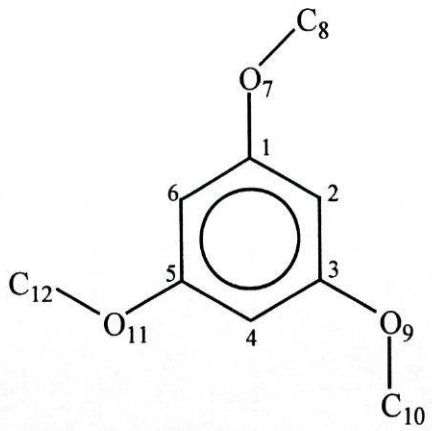



Figura 7.1- Esquema de numeração dos átomos nos metoxibenzenos.

Como pode ser observado dos ângulos diedros (tabela 7.16), que definem a orientação dos grupos metoxilo, o benzeno monossubstituído, assim como os isómeros 1,3- e 1,4-dimetoxibenzeno e o isómero 1,3,5-trimetoxibenzeno apresentam geometrias planares pois os grupos metoxilo encontram-se no plano do anel aromático. As conformações planares nestes compostos, é bem conhecido, favorecem a deslocalização electrónica entre os electrões não compartilhados do átomo de oxigénio do grupo metoxilo e a nuvem electrónica $\pi$ do anel aromático, com a consequente estabilização energética da espécie. O efeito de estabilização por deslocalização electrónica é máximo quando o grupo metoxilo se encontra exactamente no plano do anel aromático, pois só assim é máxima a sobreposição entre as orbitais $p_\pi$ do átomo de oxigénio do grupo metoxilo e as orbitais $\pi$ do anel aromático.

A ocorrência de efeitos de conjugação entre o átomo de oxigénio e o anel aromático é evidenciada pelo menor valor do comprimento estimado para a ligação $C_b$–O relativamente ao calculado para a ligação O–$CH_3$. Pode, por esta razão, afirmar-se que a ligação $C_b$–O apresenta algum carácter de ligação dupla.

Nas conformações planares o efeito da estabilização por conjugação sobrepõe-se ao da repulsão electrónica entre os átomos de hidrogénio do grupo metilo e o átomo de hidrogénio do anel aromático em posição *orto*. Este efeito de repulsão pode ser observado pelo aumento do ângulo $C_b$–$C_b$–O($CH_3$) de 120° para 125°.

Tabela 7.15- Comprimentos de ligação (Å) para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos.

| | Ph(OMe) | 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.386 | 1.392 | 1.398 | 1.377 | 1.384 | 1.385 | 1.375 |
| 2-3 | 1.391 | 1.383 | 1.379 | 1.399 | 1.399 | 1.390 | 1.401 |
| 3-4 | 1.379 | 1.386 | 1.399 | 1.377 | 1.386 | 1.385 | 1.375 |
| 4-5 | 1.391 | 1.384 | 1.372 | 1.397 | 1.389 | 1.391 | 1.401 |
| 5-6 | 1.378 | 1.386 | 1.395 | 1.371 | 1.378 | 1.379 | 1.375 |
| 6-1 | 1.394 | 1.383 | 1.381 | 1.397 | 1.390 | 1.387 | 1.402 |
| 1-7 | 1.350 | 1.361 | 1.348 | 1.354 | 1.358 | 1.364 | 1.345 |
| 7-8 | 1.398 | 1.410 | 1.399 | 1.396 | 1.410 | 1.408 | 1.400 |
| $C_b$-9 | – | 1.361 | 1.346 | 1.354 | 1.358 | 1.359 | 1.345 |
| 9-10 | – | 1.410 | 1.399 | 1.396 | 1.408 | 1.410 | 1.400 |
| $C_b$-11 | – | – | – | – | 1.347 | 1.350 | 1.345 |
| 11-12 | – | – | – | – | 1.399 | 1.398 | 1.400 |

$C_b$ representa um átomo de carbono do anel benzénico.

Tabela 7.16- Ângulos de ligação (°) para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos.

| | Ph(OMe) | 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2-3 | 119.5 | 119.7 | 119.7 | 120.4 | 119.7 | 120.6 | 118.7 |
| 2-3-4 | 120.1 | 120.4 | 120.2 | 120.4 | 119.8 | 120.0 | 121.3 |
| 3-4-5 | 119.0 | 119.9 | 119.1 | 119.0 | 119.7 | 119.6 | 118.7 |
| 4-5-6 | 120.6 | 119.9 | 121.8 | 120.6 | 121.0 | 119.8 | 121.3 |
| 5-6-1 | 120.1 | 120.4 | 118.4 | 120.6 | 119.3 | 121.1 | 118.7 |
| 6-1-2 | 119.8 | 119.7 | 120.7 | 119.0 | 120.6 | 118.9 | 121.3 |
| 7-1-2 | 124.5 | 120.5 | 114.7 | 125.2 | 120.0 | 121.0 | 124.1 |
| 1-7-8 | 119.8 | 115.5 | 119.7 | 119.3 | 115.8 | 115.3 | 119.8 |
| 9-$(C_b)_{n-1}$-$(C_b)_n$ | – | 119.8 | 115.7 | 115.8 | 120.2 | 118.5 | 124.1 |
| $C_b$-9-10 | – | 115.5 | 119.8 | 119.3 | 115.3 | 115.6 | 119.8 |
| 11-$(C_b)_{n-1}$-$(C_b)_n$ | – | – | – | – | 124.6 | 116.1 | 124.1 |
| $C_b$-11-12 | – | – | – | – | 119.6 | 119.7 | 119.8 |
| 2-1-7-8 | 0.0 | 79.5 | -180.0 | 0.0 | 78.4 | -81.4 | -0.0 |
| $(C_b)_n$-$(C_b)_{n-1}$-9-10 | – | -102.2 | -180.0 | 180.0 | -88.8 | 104.8 | -0.0 |
| $(C_b)_n$-$(C_b)_{n-1}$-11-12 | – | – | – | – | 2.5 | -179.6 | -0.0 |

$(C_b)_{n-1}$-$(C_b)_n$ significa que o primeiro átomo de carbono do anel tem uma numeração inferior à do segundo.

Os isómeros substituídos em posições adjacentes, nomeadamente, 1,2-dimetoxibenzeno, 1,2,3-trimetoxibenzeno e o 1,2,4-trimetoxibenzeno, apresentam geometrias não planares como se pode concluir dos ângulos diedros que definem a orientação dos grupos metoxilo (tabela 7.16). Este desvio da planaridade é resultado de efeitos de repulsão esteroquímica entre os grupos metoxilo em posição adjacentes, e reflecte-se na estabilidade energética relativa destes isómeros (ver tabela 7.17) pois, nestes casos, a deslocalização electrónica entre os electrões não compartilhados do átomo de oxigénio do grupo metoxilo e a nuvem electrónica $\pi$ do anel encontra-se bastante dificultada. Este facto é evidenciado pelo comprimento da ligação $C_b$–O que é superior ao observado quando o grupo metoxilo se encontra no plano do anel aromático. Os grupos metoxilo aparecem orientados para lados diferentes do plano do anel aromático para minimizar as repulsões electrónicas entre eles.

Anderson *et al.*[14] realizaram um estudo experimental (espectroscopia fotoelectrónica, em fase gasosa) e teórico (cálculos *ab initio* STO-3G) tendo concluído que o isómero 1,2-dimetoxibenzeno existe numa conformação não-planar enquanto que a conformação preferida do metoxibenzeno e dos isómeros 1,3- e 1,4-dimetoxibenzeno é a conformação planar.

### 7.2.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

As reacções isodésmicas de separação de ligações são representadas para o benzeno, metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos pelas equações seguintes:

$$C_6H_6 + 6CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 \qquad (7.18)$$

$$C_7H_8O + 7CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3OCH_3 \qquad (7.19)$$

$$C_8H_{10}O_2 + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + 2CH_3OCH_3 \qquad (7.20)$$

$$C_9H_{12}O_3 + 9CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + 3CH_3OCH_3 \qquad (7.21)$$

A variação de energia associada a cada reacção representa a estabilização por deslocalização electrónica do benzeno e dos metoxibenzenos relativamente a moléculas simples em que tal não é possível. As energias de todas as moléculas auxiliares envolvidas nas reacções foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.2.1 para os benzenos substituídos com o grupo metoxilo. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.5 (secção 7.1.3 deste trabalho).

Com base nos cálculos teóricos, com tratamento do erro proveniente da energia de correlação, realizados para todas as espécies envolvidas nas reacções estimaram-se as energias BSE associadas às reacções de separação de ligações, a $T$ = 0 K, que são apresentadas na tabela 7.17. As energias de separação de ligações não incluem energias vibracionais do ponto-zero.

Tabela 7.17- Energias, BSE, a $T$ = 0 K, e entalpias, BSH, a $T$ = 298.15 K, das reacções de separação de ligações para o benzeno, metoxibenzeno e para os isómeros dimetoxibenzeno e trimetoxibenzeno (kJ·mol$^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Experimental |
| PhH | 300.9 | 277.8 | 277.9 | 313.5 | 290.4 | 290.6 | 269.9 ± 2.8 [a] |
| Ph(OMe) | 345.7 | 316.7 | 320.3 | 361.4 | 332.4 | 336.0 | 310.7 ± 3.2 [b] |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 375.3 | 327.4 | 337.3 | 394.9 | 347.0 | 356.9 | 335.5 ± 4.9 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 391.4 | 358.5 | 363.8 | 410.0 | 377.1 | 382.4 | 354.9 ± 4.3 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 385.8 | 351.1 | 356.7 | 405.1 | 370.3 | 375.9 | 344.6 ± 4.7 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 409.7 | 358.4 | 368.2 | 432.5 | 381.2 | 391.0 | 362.4 ± 4.7 |
| 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | 418.0 | 365.1 | 377.1 | 440.8 | 387.8 | 399.9 | – |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | 437.8 | 399.6 | 407.7 | 459.5 | 421.4 | 429.4 | 394.8 ± 5.1 |

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (benzeno, g)$_{exp.}$ = 82.6 ± 0.7 kJ·mol$^{-1}$;[3] [b] $\Delta_f H^\circ_m$ (metoxibenzeno, g)$_{exp.}$ = –(67.9 ± 0.8) kJ·mol$^{-1}$ [3]

Pode-se concluir dos valores na tabela 7.17 que os três métodos de cálculo prevêem valores de BSE positivos para todos os isómeros, que são uma indicação da ocorrência de

estabilização energética por deslocalização electrónica nos compostos aromáticos em estudo, relativamente a moléculas com ligações localizadas.

O isómero 1,2-dimetoxibenzeno apresenta o menor valor de BSE sendo, portanto, o menos estável dos três isómeros dimetoxibenzeno. As repulsões esteroquímicas entre os grupos metoxilo em posições adjacentes favorecem uma geometria não planar, o que se reflecte na estabilidade relativa deste isómero, já que então a deslocalização electrónica entre os electrões não compartilhados do átomo de oxigénio do grupo metoxilo e a nuvem electrónica $\pi$ do anel aromático se encontra, por aquela razão, bastante dificultada. O isómero 1,3-dimetoxibenzeno é o mais estável. A substituição 1,4 é destabilizada relativamente à 1,3, pois, sendo o grupo metoxilo um grupo dador $\pi$, há um efeito de saturação $\pi$ na posição *para* que não é tão significativo na posição *meta*.

Dos isómeros trimetoxibenzeno, o isómero 1,3,5-trimetoxibenzeno, com os três grupos metoxilo no plano do anel aromático em posições alternadas (*meta*), é o mais estável. Por outro lado, as repulsões estereoquímicas entre os três grupos metoxilo em posições adjacentes no isómero 1,2,3-trimetoxibenzeno contribuem bastante para a destabilização do composto, que é, assim, o isómero menos estável.

As entalpias BSH associadas às reacções isodésmicas de separação de ligações, a $T$ = 298.15 K, calculadas a partir das BSE, a $T$ = 0 K, e que também são apresentadas na tabela 7.17, podem ser comparadas com os valores experimentais apresentados na última coluna da mesma tabela. Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para os três isómeros dimetoxibenzeno e para os dois isómeros trimetoxibenzeno encontram-se no capítulo 5 deste trabalho, na tabela 5.8, e os valores para o benzeno, metoxibenzeno e todas as moléculas auxiliares encontram-se na literatura e estão reunidos na tabela 7.7 (secção 7.1.3 deste trabalho).

Em 1958 Cass *et al.*[15] publicaram, para o isómero 1,2-dimetoxibenzeno, a entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_c H^\circ_m = -(4284.0 \pm 2.1)$ kJ·mol$^{-1}$, determinada por calorimetria de combustão em bomba estática, e a entalpia molar de vaporização padrão, $\Delta^g_l H^\circ_m = 66.9$ kJ·mol$^{-1}$, determinada por um método de transpiração. A partir destes resultados experimentais a entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, tem o valor $\Delta_f H^\circ_m(g) = -(223.4 \pm 2.1)$ kJ·mol$^{-1}$.

Os cálculos teóricos *ab initio* e de funcionais de densidade realizados para os três isómeros dimetoxibenzeno indicam que o isómero 1,2-dimetoxibenzeno, com os dois grupos metoxilo situados em posições adjacentes, é o menos estável dos isómeros dimetoxibenzeno.

Assim, o valor da entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, derivado dos resultados experimentais de Cass *et al.* para o 1,2-dimetoxibenzeno, parece ser demasiado negativo quando comparado com os valores obtidos neste trabalho para os restantes dimetoxibenzenos, $\Delta_f H_m^\circ(g) = -(221.8 \pm 2.4)$ kJ·mol$^{-1}$ (1,3-dimetoxibenzeno) e $\Delta_f H_m^\circ(g) = -(211.5 \pm 3.0)$ kJ·mol$^{-1}$ (1,4-dimetoxibenzeno).

Tendo em conta estas considerações pareceu crucial, no âmbito deste trabalho, a redeterminação da entalpia molar de formação padrão, na fase líquida, (por calorimetria de combustão em bomba estática) e da entalpia molar de vaporização padrão (microcalorimetria Calvet) do 1,2-dimetoxibenzeno, para o cálculo da respectiva entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa. O valor redeterminado para a entalpia de combustão padrão, $\Delta_c H_m^\circ$, de $-(4306.7 \pm 2.9)$ kJ·mol$^{-1}$, é diferente do obtido por Cass *et al.*, enquanto o valor redeterminado para a entalpia molar de vaporização padrão, $\Delta_l^g H_m^\circ = (68.4 \pm 1.4)$ kJ·mol$^{-1}$, é concordante com o valor medido anteriormente. O valor derivado, neste trabalho, para a entalpia de formação padrão, em fase gasosa, $\Delta_f H_m^\circ(g) = -(202.4 \pm 3.4)$ kJ·mol$^{-1}$ reflecte a destabilização do isómero 1,2-dimetoxibenzeno relativamente aos restantes isómeros, pelo que parece ser de maior confiança.

Pode concluir-se dos resultados apresentados na tabela 7.17 que os três métodos de cálculo reproduzem correctamente a ordem de estabilidade relativa experimental, mas, sobrestimam sistematicamente os resultados experimentais. No entanto, conforme foi verificado para os *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis, os resultados DFT apresentam uma concordância com os resultados experimentais superior, ou seja, os desvios dos resultados DFT de 11 a 35 kJ·mol$^{-1}$ são inferiores aos associados aos resultados MP2/6-31G*. Entre os dois métodos DFT usados o método BP permite obter melhores resultados.

Considerando um outro tipo de reacções isodésmicas:

$$C_7H_8O + CH_4 \rightarrow C_6H_6 + CH_3OCH_3 \qquad (7.22)$$

$$C_8H_{10}O_2 + 2CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 2CH_3OCH_3 \qquad (7.23)$$

$$C_9H_{12}O_3 + 3CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 3CH_3OCH_3 \qquad (7.24)$$

As energias destas reacções representam o efeito energético do grupo metoxilo no anel benzénico relativamente ao mesmo efeito no metano, e correspondem à diferença entre o valor de BSE do benzeno substituído e o valor de BSE do benzeno. As energias, a $T = 0$ K, $\Delta_r E$ ($T = 0$ K), e as entalpias, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r H°(T = 298.15$ K) associadas às reacções, obtidas usando os três métodos de cálculo, MP2, BP e B3LYP, assim como os valores experimentais são apresentados na tabela 7.18.

Tabela 7.18- Efeito energético do grupo metoxilo no anel benzénico relativamente ao efeito no metano, para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0$ K) | | | $\Delta_r H°(T = 298.15$ K) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| Ph(OMe) | 44.8 | 38.9 | 42.4 | 47.9 | 42.0 | 45.4 | 40.8 ± 1.2 |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 74.4 | 49.6 | 59.4 | 81.4 | 56.6 | 66.3 | 65.6 ± 3.7 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 90.5 | 80.7 | 85.9 | 96.5 | 86.7 | 91.8 | 85.0 ± 2.8 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 84.9 | 73.3 | 78.8 | 91.6 | 79.9 | 85.3 | 74.7 ± 3.3 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 108.8 | 80.6 | 90.3 | 119.0 | 90.8 | 100.4 | 92.5 ± 3.0 |
| 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | 117.1 | 87.3 | 99.2 | 127.3 | 97.4 | 109.3 | – |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | 136.9 | 121.8 | 129.8 | 146.0 | 131.0 | 138.8 | 124.9 ± 3.6 |

Como pode ser observado desta tabela a diferença entre estimativas teóricas e valores experimentais diminui consideravelmente para este tipo de reacções, relativamente à observada para as reacções de separação de ligações. Os resultados DFT são, também, mais concordantes com os resultados experimentais do que os resultados MP2/6-31G*. Nos resultados DFT/BP o desvio máximo é de 9 $kJ \cdot mol^{-1}$ e para os resultados DFT/B3LYP é de 14 $kJ \cdot mol^{-1}$, que são, no entanto, inferiores ao erro máximo obtido (26 $kJ \cdot mol^{-1}$) usando o método MP2/6-31G*.

Foi ainda considerado um outro tipo de reacções isodésmicas:

$$C_8H_{10}O_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_7H_8O \qquad (7.25)$$

$$C_9H_{12}O_3 + 2C_6H_6 \rightarrow 3C_7H_8O \qquad (7.26)$$

que representam a estabilização ou destabilização dos isómeros dimetoxibenzeno e trimetoxibenzeno relativamente ao composto monosubstituído, ou seja, são uma medida das interacções entre os grupos metoxilo que ocupam diferentes posições no anel benzénico. As energias, a $T = 0$ K, e as entalpias, a $T = 298.15$ K, associadas às reacções obtidas usando os três métodos de cálculo assim como os valores experimentais são apresentados na tabela 7.19.

Tabela 7.19- Interacções entre os grupos metoxilo no anel benzénico, nos dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos ($kJ \cdot mol^{-1}$)

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | -15.2 | -28.2 | -25.3 | -14.4 | -27.4 | -24.5 | -16.0 ± 3.8 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 0.9 | 2.9 | 1.2 | 0.7 | 2.8 | 1.0 | 3.4 ± 3.0 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | -4.7 | -4.5 | -5.9 | -4.3 | -4.1 | -5.5 | -6.9 ± 3.5 |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | -25.7 | -36.1 | -36.8 | -24.7 | -35.1 | -35.8 | -29.9 ± 3.5 |
| 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | -17.3 | -29.4 | -27.9 | -16.4 | -28.5 | -27.0 | – |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | 2.4 | 5.2 | 2.7 | 2.3 | 5.1 | 2.6 | 2.5 ± 4.1 |

Como pode ser observado desta tabela os três métodos de cálculo prevêem a destabilização dos isómeros 1,2-, 1,2,3- e 1,2,4- relativamente ao metoxibenzeno sendo o isómero 1,4-, de acordo com os cálculos, apenas ligeiramente destabilizado. Por outro lado os isómeros com os grupos metoxilo em posição *meta* são ligeiramente estabilizados relativamente ao metoxibenzeno. Os resultados teóricos, incluindo os resultados MP2/6-31G*, reproduzem bastante bem os resultados experimentais, com erros inferiores a 11 $kJ \cdot mol^{-1}$. Mais precisamente, o desvio máximo dos resultados MP2/6-31G* é de 5 $kJ \cdot mol^{-1}$, dos resultados DFT/BP é de 11 $kJ \cdot mol^{-1}$ e dos resultados DFT/B3LYP é de 8 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Assim, com base nas estimativas teóricas da variação de entalpia da reacção (7.26) para o isómero 1,2,4-trimetoxibenzeno, apresentadas na tabela 7.19, estimou-se a respectiva entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K: $-352.5\ kJ \cdot mol^{-1}$

(MP2/6-31G*), −340.4 kJ·mol$^{-1}$ (DFT/BP) e −341.9 kJ·mol$^{-1}$ (DFT/B3LYP). É razoável supor que a exactidão dos resultados teóricos é uniforme para o conjunto de isómeros considerados pelo que as estimativas para a entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, do isómero 1,2,4-trimetoxibenzeno apresentam um erro inferior a 11 kJ·mol$^{-1}$.

Pode-se concluir dos resultados apresentados nas tabelas 7.17, 7.18 e 7.19 que a estimativa teórica exacta de entalpias de formação padrão, em fase gasosa, depende crucialmente da escolha da reacção isodésmica.

Entre os três conjuntos de reacções isodésmicas estudados para os dimetoxi- e trimetoxibenzenos, respectivamente (7.20)-(7.21), (7.23)-(7.24), (7.25)-(7.26), verifica-se uma melhoria das estimativas teóricas, sendo as reacções (7.25)-(7.26) as que apresentam a melhor concordância entre resultados experimentais e teóricos. Estas reacções apresentam a menor variação entálpica em termos absolutos (ver tabelas 7.17, 7.18 e 7.19), dada a maior semelhança entre reagentes e produtos, o que implica um melhor cancelamento dos erros devidos à parcela da energia de correlação e consequentemente melhores resultados.

### 7.2.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$

A energia de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ nos metoxibenzenos, $D_e$(O–$CH_3$), (ou a correspondente entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–$CH_3$)) é definida como a variação de energia (ou de entalpia) associada à reacção de dissociacção homolítica da ligação O–$CH_3$ seguidamente apresentada:

$$Ph(OCH_3)_{1,2,3} \rightarrow Ph(OCH_3)_{1,2}O^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \qquad (7.27)$$

A estimativa teórica da energia associada a esta reacção para o metoxibenzeno, dimetoxibenzenos e trimetoxibenzenos envolveu a optimização das geometrias dos radicais correspondentes, com a base de funções 6-31G*, e a realização de cálculos de energia BP e B3LYP. As energias resultantes são apresentada na tabela 7.24, na secção 7.3.1 deste trabalho. As estimativas BP e B3LYP das energias e entalpias de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ são apresentadas, respectivamente, nas tabelas 7.20 e 7.21.

Tabela 7.20- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ nos metoxibenzenos (resultados BP) (kJ·mol$^{-1}$).

| | BP | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | $D_e(O_7–C_8)$ | $D_e(O_9–C_{10})$ | $D_e(O_{11}–C_{12})$ | $D_h(O_7–C_8)$ | $D_h(O_9–C_{10})$ | $D_h(O_{11}–C_{12})$ |
| Ph(OMe) | 298.1 | – | – | 274.0 | – | – |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 241.2 | – | – | 218.2 | – | – |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 285.7 | – | – | 261.4 | – | – |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 262.9 | – | – | 239.2 | – | – |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 256.4 | 230.5 | – | 232.9 | 207.6 | |
| 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | 221.0 | 229.6 | 259.0 | 198.3 | 206.6 | 235.6 |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | 283.7 | – | – | 259.0 | – | – |

Tabela 7.21- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ nos metoxibenzenos (resultados B3LYP) (kJ·mol$^{-1}$).

| | B3LYP | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | $D_e(O_7–C_8)$ | $D_e(O_9–C_{10})$ | $D_e(O_{11}–C_{12})$ | $D_h(O_7–C_8)$ | $D_h(O_9–C_{10})$ | $D_h(O_{11}–C_{12})$ |
| Ph(OMe) | 299.5 | – | – | 275.3 | – | – |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | 248.2 | – | – | 225.2 | – | – |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | 289.9 | – | – | 265.7 | – | – |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | 268.1 | – | – | 244.5 | – | – |
| 1,2,3-Ph(OMe)$_3$ | 261.7 | 236.3 | – | 238.2 | 213.4 | |
| 1,2,4-Ph(OMe)$_3$ | 228.8 | 240.2 | 268.7 | 206.1 | 217.2 | 245.3 |
| 1,3,5-Ph(OMe)$_3$ | 291.0 | – | – | 266.3 | – | – |

Dos resultados obtidos constata-se que ambos os métodos DFT prevêem uma diminuição da energia de dissociação homolítica da ligação O–$CH_3$ para a sucessiva substituição do anel benzénico com o grupo metoxilo.

É de notar que a energia de dissociação O–$CH_3$ no metoxibenzeno é inferior à energia de dissociação O–H no fenol (391.9 kJ·mol$^{-1}$).

Os valores obtidos por cálculo para a $D_h$(O–$CH_3$) do metoxibenzeno, 274.0 kJ·mol$^{-1}$ (BP) e 275.3 kJ·mol$^{-1}$ (B3LYP), não diferem significativamente dos valores experimentais publicados por Back (261.9 ± 8.4 kJ·mol$^{-1}$)[16] e Suryan *et al.* (265.7 kJ·mol$^{-1}$)[17] baseados na determinação da entalpia de activação da reacção de dissociação do metoxibenzeno (estudos da cinética da reacção, em fase gasosa).

O efeito da substituição do grupo metoxilo na energia de dissociação O–$CH_3$ pode ser quantitativamente determinado a partir da diferença entre a entalpia de dissociação O–$CH_3$ no metoxibenzeno substituído e a entalpia de dissociação O–$CH_3$ no metoxibenzeno, designada por entalpia de dissociação O–$CH_3$ relativa, $\Delta D_h$(O–$CH_3$). Na tabela 7.22 encontram-se registados os resultados BP e B3LYP obtidos para os dimetoxibenzenos, onde são incluídos também valores experimentais determinados por Suryan *et al.*[17] Para os trimetoxibenzenos não foram encontrados na literatura quaisquer valores experimentais.

Tabela 7.22- Efeito do grupo metoxilo na energia de dissociação O–$CH_3$ dos dimetoxibenzenos relativamente à do metoxibenzeno (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta D_h$(O–$CH_3$) | | | $\Delta D_e$(O–$CH_3$)$_{metoxibenz}$ | | $\Delta D_e$(O–$CH_3$)$_{rad}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BP | B3LYP | Exp.[17] | BP | B3LYP | BP | B3LYP |
| 1,2-Ph(OMe)$_2$ | -55.8 | -50.2 | -17.6 | 28.2 | 25.3 | -28.7 | -26.0 |
| 1,3-Ph(OMe)$_2$ | -12.6 | -9.7 | -4.2 | -2.9 | -1.2 | -15.3 | -10.7 |
| 1,4-Ph(OMe)$_2$ | -34.8 | -30.9 | -16.3 | 4.5 | 5.9 | -30.7 | -25.4 |

Verifica-se que o efeito do grupo metoxilo, obtido a partir dos cálculos teóricos, é muito superior em módulo aos valores experimentais. Wu e Lai[18] num estudo DFT (método LDA)[a] do efeito de diferentes substituintes na energia de dissociação da ligação O–$CH_3$ do

[a] método LDA com o funcional de Janak, Moruzzi e Williams (JMW)

metoxibenzeno obteve para o substituinte metoxilo na posição *para* valores concordantes com os apresentados neste trabalho. Para explicarem a discordância com os valores experimentais sugeriram que, como estes são baseados em entalpias de activação, no estado de transição a ligação O–$CH_3$ está apenas parcialmente quebrada, o radical não se encontra totalmente reorganizado, sendo consequentemente inferiores (em módulo) aos valores previstos teoricamente.

Nos dimetoxibenzenos observa-se uma diminuição da energia de dissociação da ligação O–$CH_3$ de cerca de 10 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para o 1,3-dimetoxibenzeno) até cerca de 50 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para o 1,2-dimetoxibenzeno). Este efeito é consistente com a estabilidade relativa estimada por cálculo teórico e observada experimentalmente para os dimetoxibenzenos. O efeito do grupo metoxilo na energia de dissociação O–$CH_3$ é resultado do efeito no metoxibenzeno e do efeito no radical fenoxilo. A avaliação de cada um destes efeitos pode ser analisada quantitativamente com base nas variações de energia associadas às reacções isodésmicas:

$$Ph(OCH_3) + Ph(OCH_3) \rightarrow Ph(OCH_3)_2 + PhH \qquad (7.28)$$

$$PhO^{\cdot} + Ph(OCH_3) \rightarrow Ph(OCH_3)O^{\cdot} + PhH \qquad (7.29)$$

que representam, respectivamente, o efeito energético do grupo metoxilo no metoxibenzeno, $\Delta D_e(O–CH_3)_{metoxibenz}$, e no radical fenoxilo, $\Delta D_e(O–CH_3)_{rad}$, ambos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Os resultados desta análise do efeito do substituinte, também são incluídos na tabela 7.22. O metoxibenzeno é destabilizado quando substituído nas posições *orto* e *para* (sendo máximo o efeito na posição *orto*) enquanto que na posição *meta* é ligeiramente estabilizado. Por outro lado, o radical é sempre estabilizado pelo grupo metoxilo. Pode facilmente verificar-se que nos isómeros 1,3- e 1,4-dimetoxibenzeno a diminuição da energia de dissociação da ligação O–$CH_3$ é dominada pelo efeito estabilizador no radical, enquanto que no isómero 1,2-dimetoxibenzeno ambos os efeitos contribuem igualmente para a diminuição da energia de dissociação da ligação O–$CH_3$.

## 7.3- Metoxifenóis

### 7.3.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis de todos os isómeros metoxi- e dimetoxifenol e dos isómeros 2,4,6- e 3,4,5-trimetoxifenol, assim como as conformações mais estáveis dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa das geometrias usando os métodos RHF e ROHF, respectivamente, para os sistemas de camada fechada e para os sistemas de camada aberta, em conjunto com as bases de funções 3-21G* e 6-31G*. Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela de energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos da energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando os métodos MP2, BP e B3LYP, para todos os fenóis substituídos. Para os radicais fenoxilo e aniões fenóxido usaram-se apenas os métodos BP e B3LYP nos cálculos de energia. As energias electrónicas totais assim como as energias vibracionais do ponto-zero obtidas são apresentadas nas tabelas 7.23, 7.24 e 7.25, respectivamente, para os fenóis, radicais fenoxilo e aniões fenóxido.

### 7.3.2- Geometrias de equilíbrio

Na tabela 7.26 encontram-se registados os ângulos diedros, que nas geometrias óptimas 6-31G* definem a orientação dos grupos hidroxilo e metoxilo relativamente ao anel aromático, em todos os metoxifenóis, e apenas dos grupos metoxilo nos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido. Na figura 7.2 encontra-se indicada a numeração atribuída aos átomos.

Tabela 7.23- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a] | $S_{total}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | -303.86010302 | -305.55806406 | -306.48870367 | -307.55516389 | -307.46295094 | 266.6421 | 281.239 | 312.896 |
| 2-MeOPhOH (*cis*) | -417.11652735 | -419.43907577 | -420.67795785 | -422.12253823 | -421.98605737 | 350.9348 | 372.186 | 369.494 |
| 2-MeOPhOH (*trans*) | – | – | – | -422.11540632 | -421.97864920 | – | – | – |
| 3-MeOPhOH | -417.11444319 | -419.43994350 | -420.67569044 | -422.12103078 | -421.98518292 | 349.6440 | 371.017 | 367.852 |
| 4-MeOPhOH | -417.11022217 | -419.43515978 | -420.67330180 | -422.11793567 | -421.98200579 | 348.8982 | 370.650 | 371.706 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | -530.36725067 | -533.31618067 | -534.86063952 | -536.68179038 | -536.50217372 | 433.7521 | 462.004 | 423.425 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | -530.36820700 | -533.31781169 | -534.86296336 | -536.68620516 | -536.50573124 | 433.0317 | 461.536 | 426.510 |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | -530.3680670 | -533.31818980 | -534.86278425 | -536.68610583 | -536.50595157 | 433.1569 | 461.443 | 425.020 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | -530.36554889 | -533.31370652 | -534.85868270 | -536.68041789 | -536.50005647 | 433.0520 | 461.564 | 425.517 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | -530.36099550 | -533.31243319 | -534.85543711 | -536.67736190 | -536.49774113 | 431.1957 | 460.360 | 430.705 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | -530.37003392 | -533.32312883 | -534.86281504 | -536.68726583 | -536.50751508 | 432.1674 | 460.745 | 424.876 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | -643.61842495 | -647.19314226 | -649.04395117 | -651.24411507 | -651.02003074 | 514.9537 | 551.087 | 487.517 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | -643.60781463 | -647.18885459 | -649.03686675 | -651.23786625 | -651.01426002 | 513.7753 | 550.148 | 488.789 |

[a] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ ; [b] ver capítulo 6- secção 6.7.2.

Tabela 7.24- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos radicais metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PhO$^{\cdot}$ | -303.25233881 | -304.93302019 | -306.90749804 | -306.81725579 | 236.6226 | 250.003 |
| 2-MeOPhO$^{\cdot}$ | -416.50623542 | -418.81961479 | -421.48362040 | -421.34891120 | 319.8359 | 340.160 |
| 3-MeOPhO$^{\cdot}$ | -416.50472382 | -418.82051609 | -421.47852034 | -421.34309312 | 319.5382 | 339.803 |
| 4-MeOPhO$^{\cdot}$ | -416.50670839 | -418.82331430 | -421.48436994 | -421.34866945 | 319.4231 | 339.827 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhO$^{\cdot}$ | -529.75340965 | -532.69280447 | -536.04000518 | -535.86109972 | 401.5619 | 429.197 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhO$^{\cdot}$ | -529.76271416 | -532.70463944 | -536.05603548 | -535.87705921 | 403.0951 | 430.076 |
| 2,5-$(MeO)_2$PhO$^{\cdot}$ | -529.75663167 | -532.69739606 | -536.05276024 | -535.87270798 | 402.2248 | 429.783 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhO$^{\cdot}$ | -529.75684596 | -532.69865785 | -536.04987375 | -535.87080100 | 402.5521 | 429.881 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhO$^{\cdot}$ | -529.75376816 | -532.69643681 | -536.04154463 | -535.86185415 | 401.9549 | 429.398 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhO$^{\cdot}$ | -529.75730730 | -532.70063166 | -536.04529954 | -535.86500224 | 401.3866 | 429.060 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhO$^{\cdot}$ | -643.01463310 | -646.58486071 | -650.62099910 | -650.39789417 | 487.6913 | 521.329 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhO$^{\cdot}$ | -642.99954393 | -646.57087158 | -650.60295283 | -650.37798352 | 483.2804 | 518.553 |

Tabela 7.25- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos aniões metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $PhO^-$ | -303.25992327 | -304.96894848 | -306.99335434 | -306.88229808 | 233.0159 | 246.525 | 306.702 |
| $2\text{-}MeOPhO^-$ | -416.51689772 | -418.84947040 | -421.55850595 | -421.40478436 | 317.1026 | 337.034 | 357.287 |
| $3\text{-}MeOPhO^-$ | -416.51837542 | -418.85428622 | -421.56067106 | -421.40636854 | 316.3124 | 336.722 | 362.244 |
| $4\text{-}MeOPhO^-$ | -416.51035624 | -418.84630763 | -421.55434094 | -421.40062313 | 314.5437 | 335.459 | 368.350 |
| $2,3\text{-}(MeO)_2PhO^-$ | -529.77153805 | -532.72932802 | -536.11972504 | -535.92242953 | 397.9552 | 425.604 | 417.359 |
| $2,4\text{-}(MeO)_2PhO^-$ | -529.76739866 | -532.72683839 | -536.11970055 | -535.92291372 | 397.2111 | 425.061 | 421.670 |
| $2,5\text{-}(MeO)_2PhO^-$ | -529.77374440 | -532.73339450 | -536.12438287 | -535.92750550 | 398.7692 | 426.160 | 416.957 |
| $2,6\text{-}(MeO)_2PhO^-$ | -529.77288745 | -532.72917787 | -536.12306031 | -535.92601164 | 398.3236 | 425.543 | 413.755 |
| $3,4\text{-}(MeO)_2PhO^-$ | -529.76550499 | -532.72725979 | -536.11782775 | -535.92058276 | 398.5498 | 426.225 | 419.893 |
| $3,5\text{-}(MeO)_2PhO^-$ | -529.77656704 | -532.73975728 | -536.12739423 | -535.92994144 | 399.4711 | 426.861 | 418.588 |
| $2,4,6\text{-}(MeO)_3PhO^-$ | -643.02308547 | -646.60625253 | -650.68420180 | -650.44354576 | 479.0592 | 514.082 | 476.073 |
| $3,4,5\text{-}(MeO)_3PhO^-$ | -643.01746424 | -646.60780632 | -650.68032385 | -650.43916335 | 481.0069 | 516.066 | 480.800 |

Tabela 7.26- Ângulos diedros (°) que definem a orientação dos grupos hidroxilo e metoxilo nos mono-, di- e trimetoxifenóis, respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido.

| | fenol | | | | radical fenoxilo | | | anião fenóxido | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $C_2C_1O_7H_8$ | $C_bC_bO_9C_{10}$ | $C_bC_bO_{11}C_{12}$ | $C_bC_bO_{13}C_{14}$ | $C_bC_bO_8C_9$ | $C_bC_bO_{10}C_{11}$ | $C_bC_bO_{12}C_{13}$ | $C_bC_bO_8C_9$ | $C_bC_bO_{10}C_{11}$ | $C_bC_bO_{12}C_{13}$ |
| PhOH | 0.0 | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| 2-(MeO)PhOH | 0.0 | 0.0 | – | – | 179.7 | – | – | 118.3 | – | – |
| 3-(MeO)PhOH | -180.0 | 180.0 | – | – | 180.0 | – | – | -180.0 | – | – |
| 4-(MeO)PhOH | 0.0 | -180.0 | – | – | -0.0 | – | – | 90.4 | – | – |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | 7.4 | -75.1 | 3.8 | – | 158.0 | -103.4 | – | 112.5 | -106.3 | – |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | -0.0 | 0.0 | 0.0 | – | -180.0 | -180.0 | – | 119.3 | -92.2 | – |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | -0.0 | -0.3 | -179.9 | – | -180.0 | -0.0 | – | -116.7 | 0.6 | – |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 1.6 | 2.2 | -74.8 | – | 179.9 | 179.9 | – | 116.8 | -64.3 | – |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | -179.5 | -176.8 | 101.9 | – | -81.2 | 3.4 | – | -177.9 | 98.6 | – |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | -0.0 | -0.0 | -0.0 | – | -180.0 | -0.0 | – | 180.0 | 0.0 | – |
| 2,4,6-$(MeO)_2$PhOH | 1.9 | 1.4 | 1.1 | -71.2 | -0.2 | 0.5 | -0.2 | -118.0 | -88.9 | 63.2 |
| 3,4,5-$(MeO)_2$PhOH | -0.6 | -176.6 | 90.6 | -3.0 | 176.5 | -91.1 | 3.6 | 178.1 | -90.8 | 2.2 |

O símbolo $C_b$ designa um átomo de carbono do anel fenólico; $C_bC_bOC$ o primeiro átomo de carbono do anel tem uma numeração superior à do segundo.

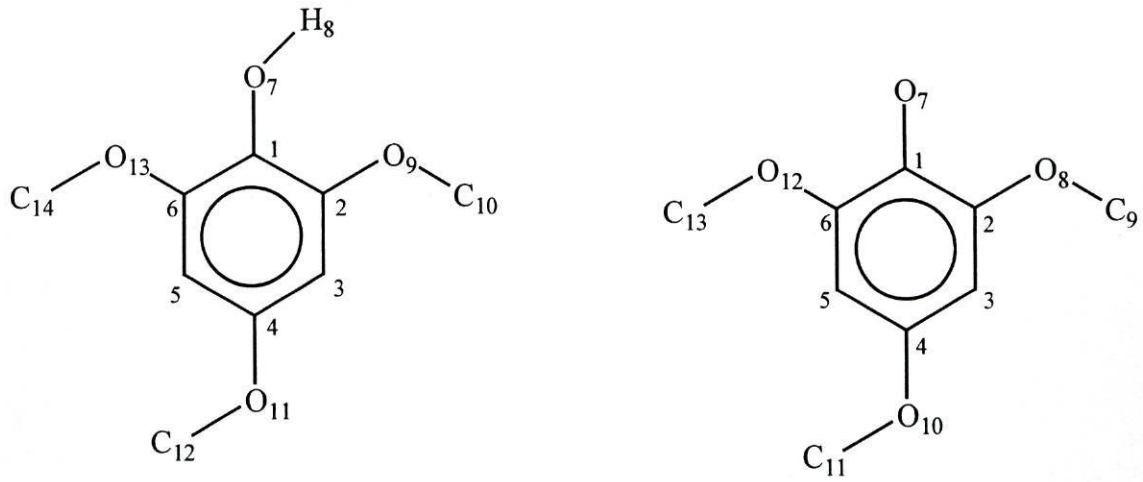



Figura 7.2- Esquema de numeração dos átomos nos metoxifenóis e respectivos radicais e aniões.

À excepção do isómero 2,3-dimetoxifenol (ângulo diedro $C_2–C_1–O_7–H_8$ de 7.4°) a ligação O–H de todos os metoxifenóis encontra-se no plano do anel aromático, facto também observado no fenol e nos isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol. O comprimento da ligação O–H é praticamente constante ao longo da série de isómeros metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenol, 0.947-0.950 Å, e iguala sensivelmente o valor calculado para o comprimento da ligação O–H no fenol, 0.947 Å.

Por observação das geometrias 6-31G* obtidas pode concluir-se que, de modo semelhante ao observado para as geometrias dos isómeros metoxibenzeno, a orientação dos grupos metoxilo nos fenóis, é resultado de um compromisso entre dois efeitos: (1) efeitos de conjugação electrónica π entre o anel fenólico e o grupo metoxilo (grupo dador π), que favorecem as conformações planares e (2) efeitos de repulsões estereoquímicas entre grupos metoxilo situados em posições adjacentes no anel fenólico, que são minimizadas em conformações não planares. Deste modo, os três isómeros metoxifenol, assim como, os isómeros 2,4-, 2,5- e 3,5-dimetoxifenol possuem geometrias planares, com os grupos hidroxilo e metoxilo no plano do anel aromático. Este facto reflecte-se na estabilidade termoquímica relativa destes isómeros, pois a deslocalização electrónica entre os grupos através do sistema aromático π nestes casos é máxima (ver tabela 7.29).

Por outro lado, nos isómeros 2,3-, 2,6- e 3,4-dimetoxifenol e 2,4,6- e 3,4,5-trimetoxifenol as repulsões estereoquímicas entre grupos que ocupam posições adjacentes favorecem o arranjo não planar de um dos grupos metoxilo com o anel aromático.

Verificou-se ainda que, nas conformações mais estáveis dos fenóis substituídos na posição *orto*, o grupo hidroxilo adopta uma conformação *cis* relativamente ao grupo metoxilo, favorecendo assim a formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular, O–H···O, que contribui para a maior estabilização energética dos fenóis substituídos naquela posição.

Para o grupo de isómeros estudados, a distância entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de oxigénio do grupo metoxilo varia entre 2.109 e 2.167 Å sendo, desta forma, inferior à soma dos raios de van der Waals dos átomos de oxigénio e hidrogénio (1.4 e 1.2 Å, respectivamente).[19] Tal facto, aponta para a ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular. Os valores da energia desta ligação no 2-metoxifenol, apresentados na literatura, com base em estudos experimentais,[20] variam entre 8.4 e 17.2 $kJ \cdot mol^{-1}$. Para fenóis com mais de um substituinte metoxilo não se encontrou qualquer informação experimental.

Cálculos teóricos[20] DFT com o funcional B3LYP e a base de funções 6-31G** (B3LYP/6-31G**// B3LYP/6-31G**) para as conformações *cis* e *trans* dos isómeros 2-metoxifenol e 2,4-dimetoxifenol permitiram estimar o valor energético da ligação de hidrogénio intramolecular naqueles isómeros: 18.4 e 18.0 $kJ \cdot mol^{-1}$, respectivamente.

Para a estimativa da energia da ligação de hidrogénio intramolecular no isómero 2-metoxifenol, neste trabalho, optimizou-se a geometria da conformação *trans* ao nível 6-31G* e realizaram-se cálculos de energia BP e B3LYP (tabela 7.23). A diferença entre a energia das conformações *cis* e *trans* conduziu às seguintes estimativas para a energética da ligação de hidrogénio intramolecular: 18.7 $kJ \cdot mol^{-1}$ (BP//RHF/6-31G*) e 19.4 $kJ \cdot mol^{-1}$ (B3LYP//RHF/6-31G*). Estes valores são concordantes com os valores experimentais e teóricos publicados na literatura.[20]

Para a análise da barreira energética para a rotação em torno da ligação $C_1–O_7(H)$ em todos os isómeros metoxifenol em estudo, realizaram-se optimizações de geometria ao nível 6-31G* com as respectivas ligações O–H perpendiculares ao plano do anel, ou seja, com o ângulo diedro $C_2–C_1–O_7–H_8$ fixo em 90° e, em seguida, cálculos de energia MP2/6-31G* e DFT. As energias resultantes são apresentadas na tabela 7.27 e as estimativas obtidas da barreira energética para a rotação em torno da ligação $C_1–O_7(H)$ são apresentadas na tabela 7.28.

Tabela 7.27- Energia electrónica total (hartree) das conformações perpendiculares dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis.

| Molécula | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ |
|---|---|---|---|---|
| PhOH | -305.55385059 | -306.48307270 | -307.54873347 | -307.45645062 |
| 2-MeOPhOH | -419.42962802 | -420.66601385 | -422.11093111 | -421.97429272 |
| 3-MeOPhOH | -419.43454199 | -420.66978662 | -422.11463287 | -421.97824537 |
| 4-MeOPhOH | -419.43254434 | -420.66876332 | -422.11329296 | -421.97700017 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | -533.30679130 | -534.84853854 | -536.67052710 | -536.49006620 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | -533.31040267 | -534.85250670 | -536.67638832 | -536.49574474 |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | -533.30788787 | -534.85106429 | -536.67448167 | -536.49399196 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | -533.30722513 | -534.84901699 | -536.67102176 | -536.49065050 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | -533.30795636 | -534.85016595 | -536.67136994 | -536.49153903 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | -533.31663055 | -534.85581641 | -536.67448167 | -536.50015067 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | -647.18759454 | -649.03486953 | -651.23576396 | -651.01139853 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | -647.18350175 | -649.03052589 | -651.23068727 | -651.00696297 |

Tabela 7.28- Barreira energética para rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$(H) nos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Composto | $\Delta_{rot}E$ | | | $\Delta(\Delta_{rot}E)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP |
| PhOH | 14.8 | 16.9 | 17.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-MeOPhOH | 31.4 | 30.5 | 30.9 | 16.6 | 13.6 | 13.8 |
| 3-MeOPhOH | 15.5 | 16.8 | 18.2 | 0.7 | -0.1 | 1.1 |
| 4-MeOPhOH | 11.9 | 12.2 | 13.1 | -2.9 | -4.7 | -4.0 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | 31.8 | 29.6 | 31.8 | 17.0 | 12.7 | 14.7 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | 27.5 | 25.8 | 26.2 | 12.7 | 8.9 | 9.1 |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | 30.8 | 30.5 | 31.4 | 16.0 | 13.6 | 14.3 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 25.4 | 24.7 | 24.7 | 10.6 | 7.8 | 7.6 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | 13.8 | 15.7 | 16.3 | -1.0 | -1.2 | -0.8 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | 18.4 | 19.3 | 19.3 | 3.6 | 2.4 | 2.2 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | 23.8 | 21.9 | 22.7 | 9.0 | 5.0 | 5.6 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | 16.6 | 18.8 | 19.2 | 1.8 | 1.9 | 2.1 |

[a] $\Delta_{rot}E$ corresponde à diferença entre a energia da conformação perpendicular e a energia da conformação planar mais estável; [b] $\Delta(\Delta_{rot}E)$ valor da barreira energética do fenol substituído relativamente à do fenol.

Pode observar-se que os três métodos de cálculo, MP2/6-31G*, BP e B3LYP, prevêem valores para a barreira energética de rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$(H) muito semelhantes. Os resultados obtidos para os fenóis substituídos na posição *orto* são superiores ao valor da barreira para o fenol e restantes isómeros o que confirma a ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular.

As estimativas teóricas para a barreira de rotação no fenol são concordantes com os valores experimentais publicados na literatura, obtidos por espectroscopia de microondas, em fase gasosa, 13.7 [21] e 14.1 kJ·mol$^{-1}$.[22]

Os valores estimados de $\Delta_{rot}E$ para o 2-metoxifenol são concordantes com o valor experimental, 24.9 kJ·mol$^{-1}$, determinado por espectroscopia de infra-vermelho, em ciclohexano.[23] Não se encontraram na literatura valores experimentais para a barreira de rotação $C_1$–$O_7$(H) nos outros fenóis estudados.

Os radicais fenoxilo possuem geometrias planares que favorecem a deslocalização electrónica π entre o grupo metoxilo, dador π, e o radical fenoxilo, aceitador π (devido ao electrão não emparelhado no oxigénio),[18] com a excepção dos radicais 2,3-, 3,4-dimetoxifenoxilo e do 3,4,5-trimetoxifenoxilo em que as repulsões estereoquímicas entre grupos que ocupam posições adjacentes são minimizadas pelo arranjo não planar de um ou dois dos grupos metoxilo. Nos radicais substituídos na posição *orto* o grupo metoxilo adopta uma conformação *cis* relativamente à ligação $C_1$–O$^{\cdot}$, o que parece ser resultado de uma interacção estabilizadora entre o grupo metilo e o átomo de oxigénio do radical.[20] Nos radicais 2,6-dimetoxi- e 2,4,6-trimetoxifenoxilo a conformação mais estável apresenta ambos os grupos metoxilo (que se encontram em posição *orto* relativamente ao átomo de oxigénio radicalar) no plano do anel aromático, sendo um dos grupos metoxilo *cis* e o outro *trans* relativamente à ligação $C_1$–O$^{\cdot}$.

Nos aniões fenóxido o grupo metoxilo, dador π, destabiliza o anião fenóxido por um efeito de saturação π. A consequência deste efeito é a orientação não planar do grupo metoxilo nas posições *orto* e *para*. Como o efeito de saturação π não é tão significativo na posição *meta* encontra-se, neste caso, no plano do anel.

O comprimento estimado das ligações $C_1$–O(H), $C_1$–O$^{\cdot}$ e $C_1$–O$^{-}$ não varia significativamente dentro de cada grupo de isómeros: 1.345 Å-1.357 Å (fenóis); 1.291 Å-1.334 Å (radicais fenoxilo); 1.243 Å-1.265 Å (aniões fenóxido). A diminuição do comprimento da ligação $C_b$–O ao longo da série, moléculas > radicais > aniões, pode ser explicada por um progressivo aumento do carácter de ligação dupla da ligação $C_1$–O, que

resulta da deslocalização electrónica entre o átomo de oxigénio e o sistema aromático π. Este efeito de conjugação é mais significativo nos aniões fenóxido pois o comprimento da ligação $C_1$–O é inferior ao observado nos fenóis e radicais fenoxilo.

Esta explicação é corroborada pelo facto dos comprimentos da ligação $C_1$–O serem intermédios entre os valores no fenol 1.375 Å (valor experimental determinado por espectroscopia de microondas, em fase gasosa)[2] e na benzoquinona 1.225 Å (valor experimental determinado por difracção electrónica, em fase gasosa).[24]

### 7.3.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estabilidade relativa dos isómeros metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenol pode ser avaliada considerando a variação de energia associada às reacções isodésmicas de separação de ligações seguidamente apresentadas:

$$C_7H_8O_2 + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + CH_3OCH_3 + CH_3OH \qquad (7.30)$$

$$C_8H_{10}O_3 + 9CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + 2CH_3OCH_3 + CH_3OH \qquad (7.31)$$

$$C_9H_{12}O_4 + 10CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + 3CH_3OCH_3 + CH_3OH \qquad (7.32)$$

As energias das reacções de separação de ligações representam em cada caso a estabilização por deslocalização electrónica dos fenóis em estudo relativamente a moléculas mais simples com ligações localizadas envolvidas nas reacções isodésmicas.

As geometrias de todas as moléculas auxiliares foram optimizadas ao nível 6-31G* e as geometrias resultantes foram usadas para cálculos de energia MP2/6-31G*, BP e B3LYP (secção 7.1.3- tabela 7.5). Assim, a partir dos cálculos de energia efectuados para todas as espécies envolvidas na reacção estimaram-se as energias das reacções de separação de ligações (BSE), a $T$ = 0 K, (não incluem energias vibracionais do ponto-zero) que são apresentadas na tabela 7.29.

Tabela 7.29- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para os metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| PhOH | 352.6 | 324.3 | 331.5 | 369.1 | 340.8 | 347.9 | 321.8 ± 3.2 [a)] |
| 2-(MeO)PhOH | 404.2 | 369.0 | 377.4 | 422.6 | 387.4 | 395.8 | 361.8 ± 4.0 |
| 3-(MeO)PhOH | 398.2 | 365.0 | 375.1 | 417.8 | 384.6 | 394.6 | 356.1 ± 4.1 |
| 4-(MeO)PhOH | 391.9 | 356.9 | 366.7 | 411.9 | 376.8 | 386.7 | 345.4 ± 3.9 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | 438.5 | 392.3 | 404.9 | 459.9 | 413.7 | 426.4 | 392.0 ± 4.5 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | 444.6 | 403.9 | 414.3 | 466.5 | 425.8 | 436.2 | – |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | 444.1 | 403.6 | 414.9 | 466.1 | 425.6 | 436.9 | – |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 433.3 | 388.7 | 399.4 | 455.2 | 410.6 | 421.3 | 387.7 ± 4.4 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | 424.8 | 380.7 | 393.3 | 447.9 | 403.7 | 416.4 | – |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | 444.2 | 406.7 | 419.0 | 466.9 | 429.4 | 441.7 | 405.6 ± 5.0 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | 474.4 | 423.7 | 437.1 | 499.6 | 448.9 | 462.3 | – |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | 455.8 | 407.3 | 421.9 | 481.9 | 433.4 | 448.1 | 414.3 ± 5.7 |

[a)] $\Delta_f H^\circ_m$ (PhOH, g)$_{exp.}$ = –(96.4 ± 0.9) $kJ \cdot mol^{-1}$ [(3)]

Os valores positivos de BSE obtidos para todos os isómeros é, como foi mencionado anteriormente, uma medida da estabilização por deslocalização electrónica relativamente a moléculas simples em que tal não é possível.

Dos resultados apresentados na tabela 7.29 pode inferir-se que, dos isómeros metoxifenol, o 2-metoxifenol é o isómero mais estável e o isómero 4-metoxifenol o menos estável. Dado que ambos os grupos hidroxilo e metoxilo são dadores π ocorre um efeito destabilizador de saturação π nas posições *orto* e *para* que não é tão significativo na posição *meta* e que explica a maior estabilidade energética do isómero 3-metoxifenol relativamente ao isómero 4-metoxifenol. No entanto, a formação de um ligação de hidrogénio intramolecular no isómero 2-metoxifenol contribui para a maior estabilização energética deste isómero relativamente aos isómeros 3- e 4-metoxifenol.

Os isómeros dimetoxifenol com ambos os grupos metoxilo no plano do anel fenólico (2,4-, 2,5- e 3,5-dimetoxifenol) apresentam valores de BSE idênticos entre si e superiores aos valores de BSE para os dimetoxifenóis com geometrias não planares, sendo por conseguinte mais estáveis. O isómero 3,4-dimetoxifenol é o menos estável dos isómeros dimetoxifenol. As variações de entalpia associadas às reacções de separação de ligações (BSH), a $T = 298.15$ K, para todos os fenóis substituídos encontram-se, também, reunidas na tabela 7.29 e podem ser comparadas com os valores de BSH experimentais apresentados na última coluna da mesma tabela. Os valores das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para os três isómeros metoxifenol, para alguns dimetoxifenóis e para o isómero 3,4,5-trimetoxifenol, a $T = 298.15$ K, determinados experimentalmente encontram-se no capítulo 5 deste trabalho, na tabela 5.4. Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, para todas as moléculas auxiliares encontram-se na literatura e estão reunidas na tabela 7.7.

Apesar de os três métodos de cálculo descreverem correctamente a estabilidade termoquímica relativa dos isómeros metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenol os valores de BSH experimentais são sistematicamente sobrestimados pelos três métodos. No entanto, pode verificar-se que as estimativas DFT de BSH são mais concordantes com os valores experimentais do que as estimativas obtidas a partir dos cálculos de energia MP2/6-31G*. Este facto, também observado nos *terc*-butil- e di*terc*-butilfenóis assim como nos metoxibenzenos, levou-nos a continuar o estudo da energética da ligação O–H usando exclusivamente os métodos DFT.

Considerando um outro tipo de reacções isodésmicas:

$$C_7H_8O_2 + CH_4 \rightarrow C_6H_6O + CH_3OCH_3 \qquad (7.33)$$

$$C_8H_{10}O_3 + 2CH_4 \rightarrow C_6H_6O + 2CH_3OCH_3 \qquad (7.34)$$

$$C_9H_{12}O_4 + 3CH_4 \rightarrow C_6H_6O + 3CH_3OCH_3 \qquad (7.35)$$

Estas reacções correspondem à diferença entre a reacção de separação de ligações para os fenóis substituídos e a reacção de separação de ligações para o fenol. As respectivas variações de energia representam o efeito energético da introdução do grupo metoxilo no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no metano. As energias, a $T = 0$ K, $\Delta_r E$, e as entalpias,

a $T$ = 298.15 K, $\Delta_r H°$, associadas às reacções anteriores, obtidas usando os três métodos de cálculo, assim como os valores de entalpia experimentais são apresentados na tabela 7.30.

Tabela 7.30- Efeito energético do grupo metoxilo no anel fenólico relativamente ao efeito no metano, para os metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0$ K) | | | $\Delta_r H°(T = 298.15$ K) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-(MeO)PhOH | 51.6 | 44.7 | 45.9 | 53.5 | 46.6 | 47.9 | 40.0 ± 2.2 |
| 3-(MeO)PhOH | 45.6 | 40.7 | 43.6 | 48.7 | 43.8 | 46.7 | 34.3 ± 2.4 |
| 4-(MeO)PhOH | 39.3 | 32.6 | 35.2 | 42.8 | 36.0 | 38.8 | 23.6 ± 2.1 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | 85.9 | 68.0 | 73.4 | 90.8 | 72.9 | 78.5 | 70.2 ± 2.7 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | 92.0 | 79.6 | 82.8 | 97.4 | 85.0 | 88.3 | – |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | 91.5 | 79.3 | 83.4 | 97.0 | 84.8 | 89.0 | – |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 80.7 | 64.4 | 67.9 | 86.1 | 69.8 | 73.4 | 65.9 ± 2.5 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | 72.2 | 56.4 | 61.8 | 78.8 | 62.9 | 68.5 | – |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | 91.6 | 82.4 | 87.5 | 97.8 | 88.6 | 93.8 | 83.8 ± 3.4 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | 121.8 | 99.4 | 105.6 | 130.5 | 108.1 | 114.4 | – |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | 103.2 | 83.0 | 90.4 | 112.8 | 92.6 | 100.2 | 92.5 ± 4.2 |

Pode ser observado desta tabela que os resultados teóricos obtidos para este tipo de reacção são bastante mais concordantes com os resultados experimentais do que os obtidos para as reacções de separação de ligações, de modo análogo ao observado no estudo dos isómeros metoxibenzeno. Os resultados DFT são, também, mais concordantes com os resultados experimentais do que os obtidos a partir dos cálculos MP2/6-31G*, sendo o erro máximo obtido de 12 kJ·mol$^{-1}$, quando se usa o método BP, e de 15 kJ·mol$^{-1}$, quando se usa o método B3LYP. Consideraram-se ainda as reacções isodésmicas:

$$C_7H_8O_2 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6O + C_7H_8O \qquad (7.36)$$

$$C_8H_{10}O_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6O + C_8H_{10}O_2 \quad (7.37)$$

$$C_9H_{12}O_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_6O + C_9H_{12}O_3 \quad (7.38)$$

que traduzem o efeito da substituição do grupo metoxilo no anel fenólico, relativamente ao mesmo efeito no anel benzénico. As energias, a $T = 0$ K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r H°$, calculadas usando os três métodos de cálculo, MP2, BP e B3LYP, assim como os valores de entalpia experimentais são apresentados na tabela 7.31.

Tabela 7.31- Interacção entre substituintes no anel fenólico, para os metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0$ K) | | | $\Delta_r H°(T = 298.15$ K) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-(MeO)PhOH | 6.7 | 5.8 | 3.6 | 5.5 | 4.6 | 2.4 | -(0.8 ± 2.4) |
| 3-(MeO)PhOH | 0.8 | 1.8 | 1.3 | 0.8 | 1.8 | 1.3 | -(6.5 ± 2.5) |
| 4-(MeO)PhOH | -5.5 | -6.3 | -7.1 | -5.1 | -6.0 | -6.7 | -(17.2 ± 2.3) |
| 2,3-(MeO)$_2$PhOH | 11.4 | 18.4 | 14.1 | 9.4 | 16.4 | 12.1 | 4.6 ± 4.2 |
| 2,4-(MeO)$_2$PhOH | 1.4 | -1.2 | -3.1 | 0.9 | -1.7 | -3.6 | – |
| 2,5-(MeO)$_2$PhOH | 6.5 | 6.0 | 4.7 | 5.4 | 5.0 | 3.6 | – |
| 2,6-(MeO)$_2$PhOH | -9.8 | -16.4 | -18.0 | -10.4 | -16.9 | -18.6 | -(19.1 ± 3.3) |
| 3,4-(MeO)$_2$PhOH | -2.3 | 6.8 | 2.4 | -2.6 | 6.4 | 2.1 | – |
| 3,5-(MeO)$_2$PhOH | 1.0 | 1.6 | 1.6 | 1.3 | 1.9 | 1.8 | -(1.2 ± 4.0) |
| 2,4,6-(MeO)$_3$PhOH | -15.1 | -22.5 | -24.2 | -15.5 | -22.9 | -24.5 | – |
| 3,4,5-(MeO)$_3$PhOH | -5.6 | 2.4 | 0.2 | -6.1 | 1.8 | -0.3 | 0.0 ± 4.4 |

Os resultados teóricos incluindo os resultados MP2/6-31G*, reproduzem bastante bem os resultados experimentais com erros inferiores a 12 kJ·mol$^{-1}$. Mais precisamente, o erro máximo dos resultados MP2/6-31G* é de 12 kJ·mol$^{-1}$, dos resultados DFT/BP é de 12

$kJ \cdot mol^{-1}$ e dos resultados DFT/B3LYP é de 10 $kJ \cdot mol^{-1}$. Parece, assim, ser razoável supor que a exactidão do conjunto dos cálculos efectuado é uniforme e que portanto as estimativas teóricas para as espécies não estudadas experimentalmente são provavelmente boas, com um erro inferior a 12 $kJ \cdot mol^{-1}$. Na tabela 7.32 são apresentadas as estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para todos os isómeros incluindo os que não foram estudados experimentalmente, obtidas a partir das reacções isodésmicas (7.36) a (7.38).

Tabela 7.32- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T$ = 298.15 K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_f H_m^\circ$ (g) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-(MeO)PhOH | -252.4 | -251.5 | -249.3 | -(246.1 ± 1.9) |
| 3-(MeO)PhOH | -247.7 | -248.7 | -248.2 | -(240.4 ± 2.1) |
| 4-(MeO)PhOH | -241.8 | -240.9 | -240.2 | -(229.7 ± 1.8) |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | -390.8 | -397.8 | -393.5 | -(386.0 ± 2.2) |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | -401.7 | -399.1 | -397.2 | – |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | -395.9 | -395.5 | -394.1 | – |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | -390.4 | -383.9 | -382.2 | -(381.7 ± 1.9) |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | -378.8 | -387.8 | -383.5 | – |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | -402.1 | -402.7 | -402.6 | -(399.4 ± 3.0) |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | -533.1 | -527.5 | -525.9 | – |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | -511.8 | -519.8 | -517.7 | -(518.0 ± 3.6) |

Tal como foi verificado para os metoxibenzenos, a estimativa teórica exacta de entalpias molares de formação padrão depende crucialmente da escolha da reacção isodésmica, obtendo-se os melhores resultados a partir das reacções isodésmicas em que a semelhança

entre os reagentes e os produtos é maior (a variação energética é próxima de zero), e que por conseguinte conduzem a um maior cancelamento dos erros devidos à parcela da energia de correlação.

A estabilidade relativa dos radicais metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenoxilo pode, de modo semelhante ao que foi feito para os fenóis, ser avaliada com base na variação de energia associada às reacções de separação de ligações análogas às apresentadas anteriormente para os fenóis:

$$C_7H_7O_2^{\cdot} + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + CH_3OCH_3 + CH_3O^{\cdot} \quad (7.39)$$

$$C_8H_9O_3^{\cdot} + 9CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + 2CH_3OCH_3 + CH_3O^{\cdot} \quad (7.40)$$

$$C_9H_{11}O_4^{\cdot} + 10CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + 3CH_3OCH_3 + CH_3O^{\cdot} \quad (7.41)$$

As energias das reacções separação de ligações, BSE, a $T$ = 0 K, para os radicais fenoxilo encontram-se registadas na tabela 7.33.

Os valores positivos obtidos para as BSE indicam que os radicais dos fenóis substituídos são estabilizados por deslocalização electrónica relativamente às espécies do lado direito da equação. Também se pode concluir, por comparação dos valores de BSE desta tabela e dos valores de BSE para os fenóis substituídos (tabela 7.29), que os radicais são mais estabilizados que os respectivos fenóis pela introdução de grupos metoxilo o que conduz necessariamente a uma diminuição da energia de dissociação homolítica da ligação O–H no fenol substituído relativamente à do fenol.

### 7.3.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia de dissociação homolítica da ligação O–H para os metoxifenóis, dimetoxifenóis e trimetoxifenóis, $D_e$(O–H), ou a correspondente entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H) é definida como a variação de energia ou de entalpia associada à reacção de dissociacção homolítica da ligação O–H:

$$(MeO)_{1,2,3}PhO–H \rightarrow (MeO)_{1,2,3}PhO^{\cdot} + H^{\cdot} \quad (7.42)$$

Tabela 7.33- Energia das reacções de separação de ligações, BSE, para os radicais metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenoxilo, a $T = 0$ K.

| | BSE | |
|---|---|---|
| Radical | BP | B3LYP |
| PhO$^{\bullet}$ | 380.9 | 378.5 |
| 2-MeOPhO$^{\bullet}$ | 448.5 | 446.9 |
| 3-MeOPhO$^{\bullet}$ | 435.1 | 431.6 |
| 4-MeOPhO$^{\bullet}$ | 450.5 | 446.3 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhO$^{\bullet}$ | 464.3 | 464.1 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhO$^{\bullet}$ | 506.4 | 506.1 |
| 2,5-$(MeO)_2$PhO$^{\bullet}$ | 497.8 | 494.6 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhO$^{\bullet}$ | 490.2 | 489.6 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhO$^{\bullet}$ | 468.4 | 466.1 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhO$^{\bullet}$ | 478.2 | 474.4 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhO$^{\bullet}$ | 544.7 | 546.0 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhO$^{\bullet}$ | 497.3 | 493.7 |

Na tabela 7.34 são apresentados os resultados obtidos no estudo da energética da dissociação homolítica da ligação O–H, em todos os fenóis substituídos com o grupo metoxilo. A introdução do substituinte metoxilo no anel fenólico conduz a uma diminuição da energia de dissociação O–H, tal como foi anteriormente previsto com base na comparação dos valores das energias das reacções de separação de ligações para os radicais fenoxilo e para os respectivos fenóis.

Tabela 7.34- Energias, a $T = 0$ K, e entalpias, a $T = 298.15$ K, de dissociação homolítica da ligação O–H dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Composto | BP | | | B3LYP | | | Ref. (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) |
| PhOH | 391.9 | 366.9 | 0.0 | 381.8 | 356.8 | 0.0 | 0.0[a)] |
| 2-MeOPhOH | 369.0 | 343.1 | -23.8 | 359.4 | 333.5 | -23.3 | -17 ± 4 |
| 3-MeOPhOH | 378.4 | 353.4 | -13.5 | 372.3 | 347.3 | -9.5 | 0 ± 4 |
| 4-MeOPhOH | 354.9 | 330.3 | -36.6 | 349.4 | 324.7 | -32.1 | -22 ± 4 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | 376.5 | 349.9 | -17.0 | 369.7 | 343.1 | -13.7 | – |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | 346.0 | 320.7 | -46.2 | 337.1 | 311.8 | -45.0 | – |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | 354.3 | 328.9 | -38.0 | 349.1 | 323.7 | -33.1 | – |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 347.0 | 321.5 | -45.4 | 338.6 | 313.2 | -43.6 | -21 ± 8 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | 360.8 | 336.1 | -30.8 | 356.1 | 331.3 | -25.5 | – |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | 377.0 | 351.5 | -15.4 | 373.5 | 348.0 | -8.8 | -7 ± 8 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | 327.5 | 303.9 | -63.0 | 320.0 | 296.4 | -60.4 | -35 ± 8 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | 358.5 | 333.1 | -33.8 | 357.1 | 331.7 | -25.1 | – |

[a)] $D_h(PhO–H)_{exp.} = 371.3 \pm 2.3$ $kJ \cdot mol^{-1}$.[9]

O efeito global da substituição do grupo metoxilo na energia de dissociação O–H do fenol pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção

$$(MeO)_{1,2,3}PhO–H + PhO^{\cdot} \rightarrow (MeO)_{1,2,3}PhO^{\cdot} + PhO–H \qquad (7.43)$$

que corresponde à diferença entre a entalpia de dissociação O–H nos fenóis substituídos com o grupo metoxilo e a entalpia de dissociação O-H no fenol, $\Delta D_h$(O–H). Os resultados obtidos são, também, apresentados na tabela 7.34 nas colunas designadas por $\Delta D_h$(O–H).

O efeito observado representa uma diminuição na entalpia de dissociação O–H de cerca de 13 $kJ \cdot mol^{-1}$ até cerca de 63 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método de cálculo BP, e de cerca de 9 $kJ \cdot mol^{-1}$ até cerca de 60 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método B3LYP. Este intervalo é superior ao

observado para os isómeros *terc*-butil- e di*terc*-butilfenol (diminuição de 11 kJ·mol$^{-1}$ até cerca de 40 kJ·mol$^{-1}$ usando o método BP). O isómero 2,4,6-trimetoxifenol apresenta o menor valor da energia de dissociação O–H.

Os cálculos de energia BP e B3LYP conduzem aos valores de entalpia de dissociação homolítica O–H para o fenol, $D_h$(PhO–H), de 366.9 e 356.8 kJ·mol$^{-1}$, respectivamente. A estimativa de $D_h$(PhO–H), usando o método BP, é concordante com o valor experimental recomendado 371.3 ± 2.3 kJ·mol$^{-1}$,[9] que é, no entanto, subestimado em 14.5 kJ·mol$^{-1}$ quando se usa o método B3LYP/6-31G*. Este facto é concordante com um estudo teórico realizado por Guedes *et al.*,[25] usando a teoria de funcionais de densidade com os funcionais BLYP, B3LYP e B3PW91, e diferentes funções de base: 6-31G(d,p), 6-311+G(d,p), D95V(d,p) e cc-pVTZ. Os valores calculados por Guedes *et al.* para a entalpia de dissociação homolítica da ligação O–H no fenol, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K subestimam significativamente o valor experimental. Os resultados BLYP encontram-se no intervalo de 331.0 a 331.5 kJ·mol$^{-1}$, os resultados B3LYP no intervalo de 342.7 a 348.2 kJ·mol$^{-1}$ e os resultados B3PW91 no intervalo de 344.8 a 349.7 kJ·mol$^{-1}$.

Apesar da diferença entre os valores absolutos BP e B3LYP, quando ambas as séries de resultados relativos, $\Delta D_h$(O–H), são comparadas verifica-se que os valores não diferem em mais de 9 kJ·mol$^{-1}$. As estimativas DFT de $\Delta D_h$(O–H) são concordantes com os valores médios de $\Delta D_h$(O–H) publicados recentemente num artigo de revisão de Santos e Simões[9] (incluídos na última coluna da tabela 7.34) excepto no caso do 2,6-dimetoxifenol e do 2,4,6-trimetoxifenol em que se verifica uma diferença de cerca de 23 a 28 kJ·mol$^{-1}$.

Após a publicação, em 1998, do artigo de revisão de Santos e Simões, surgiu na literatura, publicado por Heer *et al.*,[20] um estudo do efeito do substituinte metoxilo na energia de dissociação homolítica da ligação O–H. Para tal, determinaram por calorimetria fotoacústica (PAC) a entalpia de dissociação homolítica da ligação O–H, em benzeno, de vários fenóis polisubstituídos com o grupo metoxilo e realizaram cálculos teóricos de funcionais de densidade B3LYP/6-31G**//B3LYP/6-31G**. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.35 e podem ser comparados com os resultados teóricos BP e B3LYP obtidos neste trabalho e os valores médios publicados no artigo de Santos e Simões,[9] que são apresentados na mesma tabela.

Tabela 7.35- Entalpias de dissociação O–H relativas de alguns metoxifenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta D_h$(O–H) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Este trabalho | | Ref.(9) | PAC[20] | B3LYP/6-31G** //B3LYP/6-31G**[20] |
| | BP | B3LYP | | | |
| PhOH | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 [a)] | 0.0 [b)] |
| 2-(MeO)PhOH | -23.8 | -23.3 | -17 ± 4 | 1.6 | -9.2 |
| 4-(MeO)PhOH | -36.6 | -32.1 | -22 ± 4 | -20.5 | -21.3 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | -46.2 | -45.0 | – | -19.7 | -29.3 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | -45.4 | -43.6 | -21 ± 8 | -26.4 | -24.3 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | -63.0 | -60.4 | -35 ± 8 | -39.0 | -39.3 |

[a)] O artigo refere que o erro associado ao valor experimental PAC é de ± 6 $kJ \cdot mol^{-1}$; $D_h(PhO–H)_{exp.}(PAC)$ = 360.7 $kJ \cdot mol^{-1}$;[20] [b)] $D_h(PhO–H)$ = 346.4 $kJ \cdot mol^{-1}$ (B3LYP/6-31G**// B3LYP/6-31G**).[20]

O efeito global do substituinte na energia de dissociação homolítica da ligação O–H pode ser dividido no efeito energético do substituinte no radical fenoxilo e no efeito energético do substituinte no fenol. A importância de cada um destes efeitos pode ser avaliada quantitativamente a partir das variações de energia associadas às reacções isodésmicas:

$$Ph(MeO)_{1,2,3} + PhOH \rightarrow (MeO)_{1,2,3}PhOH + PhH \quad (7.44)$$

$$Ph(MeO)_{1,2,3} + PhO^{\cdot} \rightarrow (MeO)_{1,2,3}PhO^{\cdot} + PhH \quad (7.45)$$

que representam, respectivamente, o efeito energético do substituinte metoxilo no fenol, $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$, e no radical fenoxilo, $\Delta D_e(O–H)_{rad}$, ambos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Para tal, usaram-se as energias do benzeno, metoxibenzeno, isómeros dimetoxibenzeno e isómeros trimetoxibenzeno apresentadas na secção 7.2.1 deste trabalho, na tabela 7.14. Os resultados desta análise do efeito do substituinte no fenol e no respectivo radical são apresentados na tabela 7.36.

Tabela 7.36- Efeito do substituinte metoxilo no fenol e no radical fenoxilo ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta D_e(O-H)_{fenol}$ | | $\Delta D_e(O-H)_{rad}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | BP | B3LYP | BP | B3LYP |
| 2-(MeO)PhOH | -5.8 | -3.6 | -28.7 | -26.0 |
| 3-(MeO)PhOH | -1.8 | -1.3 | -15.3 | -10.7 |
| 4-(MeO)PhOH | 6.3 | 7.1 | -30.7 | -25.4 |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | -18.4 | -14.1 | -33.8 | -26.2 |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | 1.2 | 3.1 | -44.8 | -41.6 |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | -6.0 | -4.7 | -43.6 | -37.4 |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 16.4 | 18.0 | -28.6 | -25.2 |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | -6.8 | -2.4 | -37.9 | -28.2 |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | -1.6 | -1.6 | -16.6 | -10.0 |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | 22.5 | 24.2 | -42.0 | -37.7 |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | -2.4 | -0.2 | -35.8 | -25.0 |

Pode-se inferir dos resultados apresentados nesta tabela que o radical fenoxilo é sempre estabilizado pelo substituinte metoxilo e a grandeza desta estabilização abrange o intervalo de 15 a 45 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método BP e de 10 a 42 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método B3LYP. O grupo hidroxilo, sendo um grupo dador $\pi$, estabiliza o radical fenoxilo, aceitador $\pi$, por deslocalização do electrão não emparelhado no oxigénio. Por outro lado, o fenol é estabilizado (até cerca de 18 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método BP e de 14 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método B3LYP) ou destabilizado (até cerca de 22 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método BP e de 24 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método B3LYP) pelo substituinte metoxilo. Constata-se, no entanto, que o efeito dominante na diminuição da energia de dissociação O–H é o efeito estabilizador do grupo metoxilo no radical fenoxilo.

A estabilidade relativa dos aniões metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóxido pode ser estimada, tal como foi realizado para os fenóis e radicais, com base na variação de energia associada às reacções de separação de ligações:

$$C_7H_7O_2^- + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + CH_3OCH_3 + CH_3O^- \quad (7.46)$$

$$C_8H_9O_3^- + 9CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + 2CH_3OCH_3 + CH_3O^- \quad (7.47)$$

$$C_9H_{11}O_4^- + 10CH_4 \rightarrow 3C_2H_4 + 3C_2H_6 + 3CH_3OCH_3 + CH_3O^- \quad (7.48)$$

As energias das reacções de separação de ligações para os aniões são apresentadas na tabela 7.37.

Tabela 7.37- BSE, a $T = 0$ K, para os aniões metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóxido.

| | BSE | |
|---|---|---|
| Anião | BP | B3LYP |
| $PhO^-$ | 485.6 | 493.6 |
| 2-$MeOPhO^-$ | 524.4 | 537.9 |
| 3-$MeOPhO^-$ | 530.1 | 542.0 |
| 4-$MeOPhO^-$ | 513.5 | 526.9 |
| 2,3-$(MeO)_2PhO^-$ | 552.9 | 569.4 |
| 2,4-$(MeO)_2PhO^-$ | 552.8 | 570.7 |
| 2,5-$(MeO)_2PhO^-$ | 565.1 | 582.8 |
| 2,6-$(MeO)_2PhO^-$ | 561.6 | 578.9 |
| 3,4-$(MeO)_2PhO^-$ | 547.9 | 564.6 |
| 3,5-$(MeO)_2PhO^-$ | 573.0 | 589.2 |
| 2,4,6-$(MeO)_3PhO^-$ | 589.9 | 610.1 |
| 3,4,5-$(MeO)_3PhO^-$ | 579.7 | 579.7 |

Ambos os métodos de cálculo estimam valores de BSE positivos para os aniões fenóxido que reflectem a ocorrência de estabilização energética por deslocalização electrónica nestas espécies relativamente a espécies com ligações localizadas.

### 7.3.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa dos metoxi, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T = 298.15$ K é definida pela variação da função de Gibbs associada à ruptura heterolítica da ligação O–H descrita pela equação:

$$(MeO)_{1,2,3}PhO{-}H \rightarrow (MeO)_{1,2,3}PhO^{-} + H^{+} \qquad (7.49)$$

Os resultados dos cálculos BP e B3LYP são apresentados na tabela 7.38.

Tabela 7.38- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenóis, a $T = 298.15$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BP | | B3LYP | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta_{acid}G°$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | $\Delta_{acid}G°$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)_{exp.}$ [a] | |
| PhOH | 1415.9 | 0.0 | 1465.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-MeOPhOH | 1423.1 | 7.2 | 1468.3 | 3.0 | -3.8 [26] | – |
| 3-MeOPhOH | 1412.0 | -3.9 | 1460.5 | -4.8 | -6.3 [26] | -4.6 [10] |
| 4-MeOPhOH | 1419.2 | 3.3 | 1465.9 | 0.6 | 3.3 [26] | 5.0 [10] |
| 2,3-$(MeO)_2$PhOH | 1414.8 | -1.1 | 1461.2 | -4.1 | – | – |
| 2,4-$(MeO)_2$PhOH | 1426.0 | 10.1 | 1468.9 | 3.6 | – | – |
| 2,5-$(MeO)_2$PhOH | 1415.6 | -0.3 | 1459.5 | -5.8 | – | – |
| 2,6-$(MeO)_2$PhOH | 1404.5 | -11.4 | 1448.4 | -16.9 | – | – |
| 3,4-$(MeO)_2$PhOH | 1411.9 | -4.0 | 1458.1 | -7.2 | – | – |
| 3,5-$(MeO)_2$PhOH | 1411.6 | -4.3 | 1458.1 | -7.2 | – | – |
| 2,4,6-$(MeO)_3$PhOH | 1410.2 | -5.7 | 1453.7 | -11.7 | – | – |
| 3,4,5-$(MeO)_3$PhOH | 1405.8 | -10.0 | 1451.9 | -13.4 | – | – |

[a] $\Delta_{acid}G°(PhOH)_{exp.} = 1432.0 \pm 8.4$ $kJ \cdot mol^{-1}$;[10] $1437.0 \pm 8.4$ $kJ \cdot mol^{-1}$.[12]

Pode-se observar desta tabela que o efeito da introdução do substituinte metoxilo na acidez do fenol é pequeno e, também, não é regular, pois, se para os isómeros 2-, 4-metoxifenol e 2,4-dimetoxifenol se verifica uma diminuição da acidez, para os restantes isómeros verifica-se um aumento sendo o mais significativo para o isómero 2,6-dimetoxifenol.

Os valores experimentais recomendados, numa compilação de Lias *et al.*,[13] para a acidez absoluta do fenol, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, são 1432.0 ± 8.4 kJ·mol$^{-1}$ [10] e 1437.0 ± 8.4 kJ·mol$^{-1}$.[12] As estimativas da acidez absoluta do fenol em fase gasosa, obtidas a partir dos cálculos BP e B3LYP são, respectivamente, 1415.9 kJ·mol$^{-1}$ e 1465.3 kJ·mol$^{-1}$.

O resultado BP subestima e o resultado B3LYP sobrestima os valores experimentais da acidez absoluta do fenol, em fase gasosa. No entanto, a estimativa BP da acidez apresenta maior concordância com os valores experimentais do que a estimativa obtida usando o método B3LYP.

A acidez relativa dos isómeros metoxi-, dimetoxi- e trimetoxifenol, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, é definida pela variação da função de Gibbs associada à reacção descrita pela equação:

$$(MeO)_{1,2,3}PhO{-}H + PhO^- \rightarrow PhO{-}H + (MeO)_{1,2,3}PhO^- \qquad (7.50)$$

Os resultados DFT obtidos assim como os valores experimentais correspondentes (obtidos por espectrometria de massa[26,10] (*high pressure mass spectrometry*;[26] *ion cyclotron resonance mass spectrometry*[10])), também são apresentados na tabela 7.38.

Apesar da diferença observada nos valores absolutos de acidez, BP e B3LYP, os valores relativos são muito semelhantes. As estimativas BP e B3LYP para os metoxifenóis são concordantes em termos quantitativos com os valores experimentais. Não se encontraram na literatura valores experimentais de acidez relativa para os isómeros dimetoxifenol e trimetoxifenol.

## 7.4- Cianofenóis

### 7.4.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis dos três isómeros cianofenol, assim como as dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa de geometrias usando os métodos RHF e ROHF, respectivamente, para os sistemas de camada fechada e para os sistemas de camada aberta, em conjunto com duas bases de funções: 3-21G* e 6-31G*. Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela da energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando os métodos de cálculo MP2, BP e B3LYP, para os três isómeros cianofenol. Para os respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido usaram-se apenas os métodos de cálculo DFT. As energias electrónicas totais assim como as energias vibracionais do ponto-zero resultantes são apresentadas nas tabelas 7.39, 7.40 e 7.41, respectivamente, para os isómeros cianofenol, radicais cianofenoxilo e aniões cianofenóxido.

### 7.4.2- Geometrias de equilíbrio

Os comprimentos e os ângulos de ligação resultantes do processo de optimização de geometrias 6-31G* para os três isómeros cianofenol são apresentados na tabela 7.42. A numeração atribuída aos átomos está indicada na figura 7.3.

Tabela 7.39- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos isómeros cianofenol.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a] | $S_{total}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-CNPhOH (*cis*) | -395.08208282 | -397.29598012 | -398.50068553 | -399.81970332 | -399.70788140 | 265.3174 | 284.007 | 348.618 |
| 2-CNPhOH (*trans*) | -395.07915148 | -397.29227166 | – | -399.81522165 | -399.70362894 | – | – | – |
| 3-CNPhOH (*cis*) | -395.07747879 | -397.29261866 | -398.49851094 | -399.81626437 | -399.70446890 | 263.8553 | 282.859 | 351.049 |
| 4-CNPhOH | -395.07977834 | -397.29522000 | -398.49911232 | -399.81786480 | -399.70631426 | 264.5576 | 283.425 | 349.993 |
| Ph(CN) | -320.63793372 | -322.43876622 | -323.46623482 | -324.56355392 | -324.48927007 | 254.8098 | 270.503 | – |

[a] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ ; [b] ver capítulo 6- secção 6.7.2.

Tabela 7.40- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos radicais cianofenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-CNPhO$^{\bullet}$ | -394.46771280 | -396.67069978 | -399.16682780 | -399.05745954 | 234.7804 | 252.452 |
| 3-CNPhO$^{\bullet}$ | -394.46805292 | -396.67325194 | -399.16698451 | -399.05732361 | 233.9848 | 251.742 |
| 4-CNPhO$^{\bullet}$ | -394.46215255 | -396.67282884 | -399.16807399 | -399.05814882 | 233.6899 | 251.599 |

Tabela 7.41- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos aniões cianofenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-CNPhO$^{-}$ | -394.51278101 | -396.73662524 | -399.28290933 | -399.15462704 | 232.6274 | 250.415 | 344.165 |
| 3-CNPhO$^{-}$ | -394.50042847 | -396.72760973 | -399.27867928 | -399.14853300 | 231.1953 | 249.086 | 344.757 |
| 4-CNPhO$^{-}$ | -394.51315172 | -396.74028934 | -399.28821072 | -399.15908748 | 232.4733 | 250.364 | 345.140 |

Tabela 7.42- Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) nos isómeros cianofenol.

| | 2-CNPhOH | 3-CNPhOH | 4-CNPhOH |
|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.394 | 1.382 | 1.388 |
| 2-3 | 1.397 | 1.392 | 1.382 |
| 3-4 | 1.375 | 1.385 | 1.388 |
| 4-5 | 1.394 | 1.388 | 1.394 |
| 5-6 | 1.377 | 1.380 | 1.376 |
| 6-1 | 1.391 | 1.391 | 1.391 |
| 1-7 | 1.339 | 1.348 | 1.344 |
| 7-8 | 0.950 | 0.947 | 0.947 |
| $C_b$-9 | 1.440 | 1.446 | 1.442 |
| 9-10 | 1.138 | 1.136 | 1.137 |
| 1-2-3 | 120.3 | 119.3 | 119.8 |
| 2-3-4 | 120.3 | 121.2 | 120.3 |
| 3-4-5 | 119.1 | 118.7 | 119.5 |
| 4-5-6 | 121.3 | 120.8 | 120.4 |
| 5-6-1 | 119.8 | 120.0 | 119.7 |
| 6-1-2 | 119.3 | 120.0 | 120.3 |
| 1-7-8 | 112.2 | 111.2 | 111.2 |
| 2-1-7 | 123.1 | 122.7 | 122.5 |
| $C_b$-$C_b$-9 | 120.9 | 119.8 | 120.3 |
| $C_b$-9-10 | 177.0 | 179.8 | 180.0 |
| 2-1-7-8 | -0.0 | -0.0 | 0.0 |
| $C_b$-$C_b$-9-10 | 180.0 | -180.0 | 178.7 |

Os parâmetros geométricos relativos aos átomos de hidrogénio foram omitidos; O símbolo $C_b$ designa um átomo de carbono do anel aromático; nos ângulos $C_b$-$C_b$-9 e $C_b$-$C_b$-9-10 o primeiro átomo de carbono tem uma numeração superior à do segundo.

Como se pode observar da tabela 7.42 o ângulo diedro $C_2$–$C_1$–$O_7$–$H_8$ de 0.0° indica que a ligação O–H se encontra no plano do anel aromático, nos três isómeros cianofenol. Este facto, também observado no fenol e em fenóis substituídos com o grupo *terc*-butilo e metoxilo, evidencia a importância da estabilização energética através da deslocalização electrónica entre o grupo hidroxilo e a nuvem electrónica π do anel, que é máxima quando a ligação O–H é coplanar com o anel aromático.

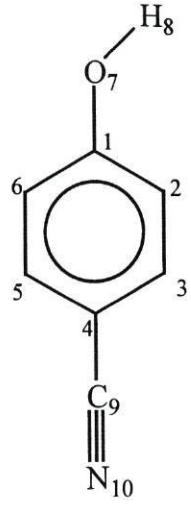



Figura 7.3- Esquema de numeração dos átomos nos isómeros cianofenol.

No caso, dos isómeros cianofenol a deslocalização electrónica π no anel fenólico é ainda reforçada pelo facto de o grupo ciano ser um forte aceitador de electrões σ e π. No entanto, esta interacção estabilizadora entre os grupos hidroxilo e ciano (efeitos de conjugação π) através da nuvem electrónica π do anel aromático é principalmente observada quando o grupo ciano ocupa as posições *orto* e *para*, não sendo tão significativa quando ocupa a posição *meta*. Tal facto, é evidenciado pelos comprimentos das ligações $C_1$–$O_7$(H) e $C_b$–$C_9$(N) (respectivamente 1-7 e $C_b$-9 na tabela 7.42), que nos isómeros 2- e 4-cianofenol são inferiores aos comprimentos observados para as respectivas ligações no fenol (1.353 Å) e no cianobenzeno (1.445 Å). No isómero 3-cianofenol o comprimento da ligação $C_1$–$O_7$(H), 1.348 Å, e o comprimento da ligação $C_3$–$C_9$(N), 1.446 Å, são próximos dos comprimentos das respectivas ligações no fenol e no cianobenzeno.

Na conformação mais estável do isómero 2-cianofenol a ligação O–H adopta uma conformação *cis* relativamente ao grupo ciano, que parece ser resultado de uma ligação de hidrogénio intramolecular entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de azoto do grupo ciano, O–H···N. Para estimar a energia da ligação optimizou-se a geometria da conformação *trans* ao nível 6-31G* e realizaram-se cálculos de energia BP e B3LYP. Os valores obtidos (diferença entre as energias das conformações *cis* e *trans*) 11.8 $kJ \cdot mol^{-1}$ (BP//RHF/6-31G*) e 11.2 $kJ \cdot mol^{-1}$ (B3LYP//RHF/6-31G*) são concordantes com o valor experimental 7.2 $kJ \cdot mol^{-1}$ (espectroscopia de infra-vermelho em ciclohexano).[23] O valor da

energia desta ligação é inferior ao valor da energia da ligação O–H···O no 2-metoxifenol, o que implica ser uma ligação mais fraca.

A estabilização que advém da deslocalização electrónica π entre os grupos hidroxilo e ciano através do anel aromático assim como da interacção de hidrogénio intramolecular implica restrições à rotação da ligação O–H. Para o cálculo da barreira energética associada à rotação da ligação O–H em torno do eixo da ligação $C_1$–$O_7$(H) optimizaram-se as geometrias dos isómeros cianofenol com a respectiva ligação O–H perpendicular ao plano do anel, ou seja, o ângulo diedro 2-1-7-8 fixo em 90°, tendo-se de seguida calculado as energias utilizando os métodos MP2, BP e B3LYP.

Com base nas energias das conformações perpendiculares apresentadas na tabela 7.43 e nas energias das conformações planares mais estáveis (tabela 7.39) estimaram-se as barreiras energéticas para a rotação da ligação O–H, $\Delta E_{rot}$, que são apresentadas na tabela 7.44. Nesta tabela também são apresentados os valores das barreiras energéticas dos cianofenóis relativamente à do fenol, $\Delta(\Delta E_{rot})$.

Tabela 7.43- Energia electrónica total (hartree) para as conformações perpendiculares dos isómeros cianofenol.

| Composto | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP//RHF/6\text{-}31G^*}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2-CNPhOH | -397.28840012 | -398.49196398 | -399.80917224 | -399.69752360 |
| 3-CNPhOH | -397.28842567 | -398.49225849 | -399.80948955 | -399.69761646 |
| 4-CNPhOH | -397.28966160 | -398.49257294 | -399.81000373 | -399.69844787 |

Tabela 7.44- Barreira energética para rotação da ligação O–H nos cianofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{rot}E$ | | | $\Delta(\Delta_{rot}E)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP |
| PhOH | 14.8 | 16.9 | 17.1 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-CNPhOH | 22.9 | 27.6 | 27.2 | 8.1 | 10.7 | 10.1 |
| 3-CNPhOH | 16.4 | 17.8 | 18.0 | 1.6 | 0.9 | 0.9 |
| 4-CNPhOH | 17.2 | 20.6 | 20.7 | 2.4 | 3.7 | 3.6 |

Como se pode observar da tabela 7.44 os resultados obtidos para a barreira energética de rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$ com base nos cálculos BP e B3LYP são bastante semelhantes, enquanto os resultados MP2 são ligeiramente inferiores.

A barreira energética de rotação nos isómeros 2- e 4-cianofenol é superior à observada no isómero 3-cianofenol, a qual, por sua vez, é idêntica à observada no fenol. Este facto revela a ocorrência de efeitos de conjugação entre os grupos ciano e hidroxilo nas posições *orto* e *para*. No entanto, o valor superior observado para o isómero 2-cianofenol relativamente ao 4-cianofenol indica claramente a ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular no isómero 2-cianofenol. A barreira para rotação em torno da ligação O–H no isómero 2-cianofenol na conformação *trans* é de apenas 15.9 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método BP.

Os valores estimados da barreira rotacional $\Delta_{rot}E$ para o 2-cianofenol são concordantes com o valor experimental, 19.9 $kJ \cdot mol^{-1}$, determinado por espectroscopia de infra-vermelho, em ciclohexano.[23] As estimativas teóricas da barreira relativa do isómero 4-cianofenol são concordantes com o valor experimental, 2.9 $kJ \cdot mol^{-1}$,[27] também obtido por espectroscopia de infra-vermelho, em ciclohexano.

Nos radicais cianofenoxilo a deslocalização do electrão não emparelhado do átomo de oxigénio sobre o sistema aromático $\pi$ tem como resultado que a ligação $C_1$-$O^{\cdot}$ apresenta algum carácter de ligação dupla, conclusão suportada pelo facto de o comprimento da ligação $C_1$–$O^{\cdot}$ nos radicais fenóxilo ser menor (1.326 Å-1.332 Å) do que o comprimento da ligacão $C_1$–O nos cianofenóis (1.339 Å-1.348 Å). Nos aniões cianofenóxido a deslocalização da carga negativa do oxigénio através do sistema aromático $\pi$ é ainda mais eficaz do que nos cianofenóis e radicais cianofenoxilo, reflectindo-se num comprimento da ligação $C_1$–O ainda menor (1.232 Å-1.241 Å).

### 7.4.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estabilidade energética relativa dos isómeros cianofenol pode ser avaliada através da variação de energia associada às reacções de separação de ligações:

$$C_7H_5NO + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3OH + CH_3CN \qquad (7.51)$$

As energias de todas as moléculas auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.4.1 para os isómeros cianofenol (secção 7.1.3- tabela 7.5). Com base nas energias obtidas para todas as espécies envolvidas na reacção (7.51) foi possível o cálculo da variação de energia associada às reacções de separação de ligações (BSE), a $T = 0$ K para os isómeros cianofenol. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.45 e não incluem as energias vibracionais do ponto-zero.

Tabela 7.45- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para os isómeros cianofenol ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Experimental |
| PhOH | 352.6 | 324.3 | 331.5 | 369.1 | 340.8 | 347.9 | 321.8 ± 3.2 [a)] |
| 2-CNPhOH | 380.8 | 347.1 | 357.8 | 399.3 | 365.6 | 376.3 | 341.0 ± 4.1 |
| 3-CNPhOH | 375.1 | 338.1 | 348.8 | 394.7 | 357.8 | 368.5 | 336.0 ± 4.1 |
| 4-CNPhOH | 376.6 | 342.3 | 353.7 | 395.8 | 361.4 | 372.8 | 338.7 ± 4.3 |

[a)] $\Delta_f H^\circ_m$ (PhOH, g)$_{exp.}$ = –(96.4 ± 0.9) $kJ \cdot mol^{-1}$ [3]

Pode observar-se da tabela 7.45 que os três métodos de cálculo prevêem valores de BSE positivos. Tal facto, reflecte a ocorrência de estabilização energética por deslocalização electrónica nos isómeros cianofenol em estudo relativamente às moléculas mais simples com ligações localizadas incluídas nas reacções isodésmicas. Os isómeros 2- e 4-cianofenol são mais estáveis do que o isómero 3-cianofenol em resultado da estabilização por deslocalização electrónica, entre os grupos hidroxilo e ciano através do anel aromático ser mais significativa, quando o grupo ciano ocupa as posições *orto* e *para*. No isómero 2-cianofenol, além deste efeito, a existência de uma ligação de hidrogénio intramolecular contribui para a maior estabilidade termoquímica, relativamente ao isómero 4-cianofenol.

Para a comparação dos resultados experimentais e estimativas teóricas, calculou-se a variação de entalpia associada à reacção, BSH, a partir dos valores de BSE, a $T = 0$ K incluindo as energias vibracionais do ponto zero e as correcções energéticas para $T = 298.15$ K. Os resultados são apresentadas na tabela 7.45 e podem ser comparados com os

valores de BSH experimentais apresentados na última coluna da mesma tabela. As entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para os três isómeros cianofenol, determinadas experimentalmente encontram-se no capítulo 5 deste trabalho, na tabela 5.5. Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para todas as moléculas auxiliares, a $T$ = 298.15 K, estão reunidos na tabela 7.7 (secção 7.1.3). Apesar da descrição correcta da estabilidade termoquímica relativa dos isómeros cianofenol pelos três métodos de cálculo, estes sobrestimam sistematicamente os resultados experimentais. No entanto, conforme foi observado em estudos anteriores, os resultados DFT são mais concordantes com os resultados experimentais. Os melhores resultados foram obtidos a partir dos cálculos BP, que apresentam um erro inferior a 25 $kJ \cdot mol^{-1}$.

No entanto, considerando, de modo análogo ao efectuado para os metoxibenzenos e metoxifenóis, as reacções isodésmicas

$$C_7H_5ON + CH_4 \rightarrow C_6H_6O + CH_3CN \qquad (7.52)$$

$$C_7H_5ON + C_6H_6 \rightarrow C_7H_5N + C_6H_6O \qquad (7.53)$$

os erros das estimativas teóricas para as entalpias das reacções diminuem consideravelmente. A reacção (7.52) corresponde à diferença entre a reacção de separação de ligações para os cianofenóis e a reacção de separação de ligações para o fenol, e a variação de energia associada representa o efeito energético da introdução do grupo ciano no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no metano.

A variação de energia associada à reacção (7.53) representa o efeito energético da introdução do grupo ciano no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no anel benzénico. As energias, a $T$ = 0 K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T$ = 298.15 K, $\Delta_r H°$, associadas às reacções anteriores, estimadas usando os métodos de cálculo, MP2, BP e B3LYP, assim como os valores experimentais são apresentados na tabela 7.46 e 7.47, respectivamente.

Tabela 7.46- Efeito energético do grupo ciano no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no metano ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Experimental |
| 2-CNPhOH | 28.1 | 22.8 | 26.3 | 30.2 | 24.9 | 28.4 | 19.2 ± 2.3 |
| 3-CNPhOH | 22.4 | 13.8 | 17.4 | 25.6 | 17.0 | 20.6 | 14.2 ± 2.4 |
| 4-CNPhOH | 24.0 | 18.0 | 22.2 | 26.7 | 20.6 | 24.9 | 16.9 ± 2.8 |

Tabela 7.47- Efeito energético do grupo ciano no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no anel benzénico ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Experimental |
| 2-CNPhOH | 5.9 | 9.7 | 8.3 | 5.1 | 8.9 | 7.4 | 7.2 ± 2.8 |
| 3-CNPhOH | 0.2 | 0.7 | -0.7 | 0.5 | 1.0 | -0.4 | 2.2 ± 2.9 |
| 4-CNPhOH | 1.8 | 4.9 | 4.1 | 1.5 | 4.6 | 3.9 | 4.9 ± 3.2 |

Os erros das estimativas teóricas não são superiores a 11 $kJ \cdot mol^{-1}$ para as reacções (7.52) e para as reacções (7.53) as estimativas teóricas encontram-se no intervalo de incerteza associado ao resultado experimental.

Assim, a partir das variações entálpicas associadas às reacções (7.53) estimaram-se as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, dos três isómeros cianofenol. Os valores obtidos são apresentados na tabela 7.48.

Tabela 7.48- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos isómeros cianofenol, a $T = 298.15$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_f H_m^\circ$ (g) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-CNPhOH | 34.9 | 31.1 | 32.6 | 32.8 ± 2.1 |
| 3-CNPhOH | 39.5 | 39.0 | 40.4 | 37.8 ± 2.2 |
| 4-CNPhOH | 38.5 | 35.4 | 36.1 | 35.1 ± 2.5 |

A estabilidade relativa dos radicais cianofenoxilo pode, de modo semelhante ao que foi feito para os isómeros cianofenol, ser estimada através da variação de energia associada às reacções de separação de ligações:

$$C_7H_4NO^{\bullet} + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3O^{\bullet} + CH_3CN \qquad (7.54)$$

Na tabela 7.49 encontram-se registados os valores das energias BSE, a $T = 0$ K, para os três radicais cianofenoxilo, obtidas com base nos cálculos energia BP e B3LYP para todas as espécies envolvidas na reacção.

Tabela 7.49- Energias das reacções de separação de ligações, BSE, para os radicais cianofenoxilo, a $T = 0$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | |
|---|---|---|
| Radical | BP | B3LYP |
| $PhO^{\bullet}$ | 380.9 | 378.5 |
| 2-$CNPhO^{\bullet}$ | 390.0 | 392.5 |
| 3-$CNPhO^{\bullet}$ | 390.4 | 392.1 |
| 4-$CNPhO^{\bullet}$ | 393.3 | 394.3 |

Todos os radicais cianofenoxilo apresentam valores de BSE positivos que são uma medida da estabilização energética por deslocalização electrónica nos radicais fenoxilo e, comparando com as estimativas de BSE para os isómeros cianofenol, apresentadas na tabela 7.45, pode verificar-se que estes são mais estabilizados pela introdução do grupo ciano que os respectivos radicais fenoxilo, o que implica necessariamente um aumento na energia de dissociação homolítica da ligação O–H relativamente à do fenol. Nestes isómeros o substituinte produz um efeito num sentido contrário ao observado nos isómeros *terc*-butilfenol e metoxifenol.

### 7.4.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia da dissociação homolítica da ligação O–H para os cianofenóis, $D_e$(O–H), e a entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H), são definidas como as variações de energia e de entalpia associadas à reacção de ruptura homolítica da ligação O–H:

$$\text{CNPhO–H} \rightarrow \text{CNPhO}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot} \qquad (7.55)$$

Os resultados dos cálculos DFT são apresentados na tabela 7.50.

Tabela 7.50- Energias, a $T$ = 0 K, e entalpias, a $T$ = 298.15 K, de dissociação homolítica da ligação O–H, para os isómeros cianofenol (kJ·mol$^{-1}$).

| | BP | | | B3LYP | | | Ref. (9) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) |
| PhOH | 391.9 | 366.9 | 0.0 | 381.8 | 356.8 | 0.0 | 0.0 [a)] |
| 2-CNPhOH | 405.6 | 380.3 | 13.4 | 394.2 | 368.9 | 12.1 | 0 ± 8 |
| 3-CNPhOH | 396.2 | 371.3 | 4.4 | 385.6 | 360.7 | 3.9 | 13 ± 8 |
| 4-CNPhOH | 397.5 | 371.9 | 5.0 | 388.3 | 362.7 | 5.9 | 18 ± 8 |

[a)] $D_h(\text{PhO–H})_{exp.}$ [(9)] = 371.3 ± 2.3 kJ·mol$^{-1}$.

A introdução do grupo ciano conduz a um aumento da energia de dissociação O–H, de acordo com o anteriormente previsto com base na comparação das energias das reacções de separação de ligações para os radicais fenoxilo e para os respectivos fenóis.

O efeito global da introdução do grupo ciano no aumento da energia de dissociação homolítica da ligação O–H relativamente à do fenol pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção:

$$CNPhO–H + PhO^{\cdot} \rightarrow CNPhO^{\cdot} + PhO–H \qquad (7.56)$$

que corresponde à diferença entre a entalpia de dissociação O–H no cianofenol e a entalpia de dissociação O–H no fenol. Os resultados obtidos são apresentados na mesma tabela nas colunas designadas por $\Delta D_h$(O–H). Pode-se observar da tabela, que apesar dos valores absolutos de entalpia de dissociação O–H previstos usando os métodos BP e B3LYP serem diferentes, as estimativas da entalpia de dissociação O–H relativa não diferem em mais de 1 $kJ{\cdot}mol^{-1}$.

O efeito do substituinte ciano representa um aumento da entalpia de dissociação O–H, de 4 (para o 3-cianofenol) a 13 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (para o 2-cianofenol). Na tabela 7.51 também se encontram registados para comparação os valores médios de $\Delta D_h$(O–H) recomendados por Santos e Simões.[9] As estimativas teóricas BP e B3LYP de $\Delta D_h$(O–H) reproduzem e são concordantes quantitativamente com os valores médios, excepto no caso do isómero 2-cianofenol. Os cálculos BP e B3LYP prevêem uma energia de dissociação da ligação O–H para o isómero 2-cianofenol maior do que para os isómeros 3- e 4-cianofenol, ao contrário dos valores recomendados. É, no entanto, de referir que o valor recomendado para o 2-cianofenol se baseia em dois valores da entalpia de dissociação $\Delta D_h$(O–$CH_3$) do 1-ciano-2-metoxibenzeno (um experimental (*very low pressure pyrolysis*), -0.8 $kJ{\cdot}mol^{-1}$,[17] e um teórico (AM1), 4.2 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ [17]). Assim, a comparação neste caso não é possível sendo o valor obtido neste trabalho para a $\Delta D_h$(O–H) do 2-cianofenol de maior confiança que o valor recomendado por Santos e Simões.

O aumento da energia de dissociação homolítica da ligação O–H é resultado do efeito do substituinte quer na estabilidade do fenol quer na estabilidade da respectiva espécie radicalar. A determinação qualitativa e quantitativa de cada um destes efeitos pode ser realizada a partir da variação de energia associada às reacções isodésmicas:

$$PhCN + PhOH \rightarrow CNPhOH + PhH \quad (7.57)$$

$$PhCN + PhO^{\cdot} \rightarrow CNPhO^{\cdot} + PhH \quad (7.58)$$

que representam, respectivamente, o efeito energético do substituinte ciano no fenol e no respectivo radical, ambos medidos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Os resultados desta análise do efeito do substituinte são apresentados na tabela 7.51 nas colunas designadas por $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ e $\Delta D_e(O–H)_{rad}$, respectivamente.

Tabela 7.51- Efeito do substituinte ciano no fenol e no radical fenoxilo ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ | | $\Delta D_e(O–H)_{rad}$ | |
|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP |
| 2-CNPhOH | -9.7 | -8.3 | 4.0 | 4.2 |
| 3-CNPhOH | -0.7 | 0.7 | 3.6 | 4.5 |
| 4-CNPhOH | -4.9 | -4.1 | 0.7 | 2.3 |

Como se pode observar desta tabela o aumento da energia de dissociação O–H parece resultar do efeito combinado de estabilização do fenol e de destabilização do radical pela introdução do substituinte ciano, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno.

Pode-se facilmente verificar que os fenóis substituídos nas posições 2- e 4- são estabilizados pelo substituinte ciano. Para o isómero 3-cianofenol não se verifica qualquer efeito. Por outro lado, os radicais fenoxilo são sempre destabilizados pelo grupo ciano, pois o átomo de oxigénio no radical fenoxilo é um forte aceitador $\pi$, sendo assim destabilizado pela introdução do grupo ciano também aceitador $\pi$.

O efeito dominante no aumento da energia de dissociação O–H, nos isómeros 2- e 4-cianofenol é a estabilização do fenol, enquanto que, no isómero 3-cianofenol o aumento da energia da dissociação resulta maioritariamente da destabilização do radical pelo substituinte.

A estabilidade relativa dos aniões cianofenóxido pode, tal como para os cianofenóis e radicais fenoxilo, ser estimada através da variação de energia associada às reacção de separação de ligações:

$$C_7H_4NO^- + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3O^- + CH_3CN \qquad (7.59)$$

A variação de energia associada às reacções de separação de ligações para os aniões cianofenóxido, BSE, a $T = 0$ K, obtida com base nos cálculos BP e B3LYP, é apresentada na tabela 7.52.

Tabela 7.52- Energias das reacções de separação de ligações, BSE, para os aniões cianofenóxido, a $T = 0$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | BSE | |
|---|---|---|
| Anião | BP | B3LYP |
| $PhO^-$ | 485.6 | 493.6 |
| 2-$CNPhO^-$ | 574.1 | 591.9 |
| 3-$CNPhO^-$ | 562.9 | 575.9 |
| 4-$CNPhO^-$ | 588.0 | 603.6 |

Os valores positivos obtidos para as reacções de separação de ligações indicam que os aniões são estabilizados por deslocalização electrónica relativamente a espécies em que tal não é possível. Por outro lado, comparando os valores de BSE naquela tabela e na tabela 7.45 para as moléculas pode concluir-se que os aniões são mais estabilizados pelo substituinte ciano que os respectivos fenóis. Esta maior estabilização energética dos aniões relativamente às moléculas conduz necessariamente a um aumento da acidez dos cianofenóis relativamente ao fenol.

### 7.4.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa dos cianofenóis é definida pela variação da função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H:

$$CNPhO{-}H \rightarrow CNPhO^{-} + H^{+} \qquad (7.60)$$

Os resultados obtidos para a acidez absoluta dos cianofenóis, usando os métodos BP e B3LYP, são apresentados na tabela 7.53.

Tabela 7.53- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos cianofenóis ($kJ{\cdot}mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E$ | | $\Delta_{acid}G°$ | | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP | BP | B3LYP | Experimental [a] | |
| | | | | | | | Ref. (26) | Ref. (10) |
| PhOH | 1475.0 | 1524.5 | 1415.9 | 1465.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-CNPhOH | 1409.4 | 1452.6 | 1350.8 | 1394.0 | -65.1 | -71.3 | -67.8 | -61.9 |
| 3-CNPhOH | 1411.4 | 1459.6 | 1353.2 | 1401.4 | -62.6 | -63.9 | -59.8 | -54.4 |
| 4-CNPhOH | 1390.6 | 1436.7 | 1332.7 | 1378.8 | -83.2 | -86.5 | -74.1 | -69.5 |

[a] $\Delta_{acid}G°(PhOH)_{exp.}$ = 1432.0 ± 8.4 $kJ{\cdot}mol^{-1}$;[10] 1437.0 ± 8.4 $kJ{\cdot}mol^{-1}$.[12]

Pode observar-se desta tabela que a introdução do grupo ciano no anel fenólico conduz a um aumento da acidez relativamente ao fenol, conforme previsto com base na comparação das energias das reacções de separação de ligações para os aniões e para os respectivos fenóis.

O efeito global do substituinte ciano na acidez do fenol pode ser determinado quantitativamente por cálculo da variação da função de Gibbs associada à reacção:

$$CNPhO{-}H + PhO^{-} \rightarrow CNPhO^{-} + PhO{-}H \qquad (7.61)$$

Os resultados obtidos com base nos cálculos BP e B3LYP são apresentados na tabela 7.53 onde também se encontram registados, para comparação, valores experimentais de acidez relativa, em fase gasosa, obtidos por espectrometria de massa.[10,26] Apesar das estimativas teóricas BP e B3LYP para a acidez absoluta dos cianofenóis serem quantitativamente diferentes, as estimativas da acidez relativa não diferem em mais de 6 $kJ \cdot mol^{-1}$. A introdução do grupo ciano provoca um aumento da acidez de 63 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para o 3-cianofenol) a 83 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para o 4-cianofenol), usando o método de cálculo BP (e de 64 a 86 $kJ \cdot mol^{-1}$ usando o método de cálculo B3LYP). Pode, também, concluir-se da tabela 7.53 que as estimativas teóricas da acidez relativa são, em geral, concordantes com os valores experimentais, em fase gasosa.

O efeito global do substituinte ciano no aumento da acidez dos cianofenóis relativamente ao fenol pode ser separado em duas componentes. Uma relativa ao efeito do grupo ciano no fenol

$$PhCN + PhOH \rightarrow CNPhOH + PhH \qquad (7.62)$$

e outra relativa ao efeito do grupo ciano no anião fenóxido

$$PhCN + PhO^- \rightarrow CNPhO^- + PhH \qquad (7.63)$$

ambos medidos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Os resultados deste estudo são apresentados na tabela 7.54 nas colunas designadas por $\Delta_{acid}E_{fenol}$ e $\Delta_{acid}E_{anião}$, respectivamente.

Tabela 7.54- Efeito do substituinte ciano no fenol e no anião fenóxido ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E_{fenol}$ | | $\Delta_{acid}E_{anião}$ | |
|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP |
| 2-CNPhOH | -9.7 | -8.3 | -75.4 | -80.2 |
| 3-CNPhOH | -0.7 | 0.7 | -64.3 | -64.2 |
| 4-CNPhOH | -4.9 | -4.1 | -89.3 | -91.9 |

Os resultados apresentados nesta tabela mostram que o efeito global do substituinte no aumento da acidez é largamente determinado pelo efeito energético estabilizador do grupo ciano no anião fenóxido e apenas ligeiramente pelo efeito exercido no fenol correspondente. O efeito estabilizador do substituinte ciano no fenol é de apenas cerca de 10 $kJ \cdot mol^{-1}$, enquanto que no anião fenóxido o intervalo de estabilização energética é consideravelmente superior, variando de cerca de 64 a 90 $kJ \cdot mol^{-1}$. A introdução do grupo ciano, um forte aceitador $\pi$, estabiliza consideravelmente o anião fenóxido por deslocalização da carga negativa no oxigénio sobre o sistema aromático $\pi$, sendo este efeito mais significativo nas posições *orto* e *para*. O efeito é máximo na posição *para*.

## 7.5- Clorofenóis

Para a melhor compreensão da energética dos isómeros cloronitrofenol, assim como do efeito da introdução simultânea do átomo de cloro e do grupo nitro, em diferentes posições no anel fenólico, na energia de dissociação da ligação O–H realizou-se um estudo termoquímico teórico prévio dos fenóis monossubstituídos, ou seja, dos isómeros clorofenol e nitrofenol.

### 7.5.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis dos três isómeros clorofenol: 2-, 3- e 4-clorofenol, assim como as dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa de geometrias usando os métodos RHF e ROHF, respectivamente, para os sistemas de camada fechada e para os sistemas de camada aberta, em conjunto com as bases de funções 3-21G* e 6-31G*. Para contabilizar, pelo menos parcialmente, a correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, usando as geometrias 6-31G* e os métodos de cálculo MP2 e B3LYP, para os três isómeros clorofenol. Para os respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido usou-se apenas o método de cálculo B3LYP. As energias electrónicas totais, assim como as energias vibracionais do ponto-zero, obtidas são apresentadas nas tabelas 7.55, 7.56 e 7.57, respectivamente, para os isómeros clorofenol, radicais clorofenoxilo e aniões clorofenóxido.

### 7.5.2- Geometrias de equilíbrio

As geometrias óptimas obtidas ao nível RHF/6-31G* (ver figura 7.4 onde se encontra indicada a numeração atribuída aos átomos e a tabela 7.58 para os comprimentos e os ângulos das ligações) indicam que os três isómeros clorofenol são moléculas planares com a ligação O–H coplanar com o anel aromático.

Tabela 7.55- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos isómeros clorofenol.

| Fenol substituído [c] | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a] | $S_{total}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-ClPhOH (*cis*) | -760.68316237 | -764.45868234 | -765.52287323 | -767.06007605 | 244.0994 | 261.588 | 341.359 |
| 2-ClPhOH (*trans*) | -760.67856103 | -764.45416108 | -765.51833133 | -767.05522710 | – | – | – |
| 2-ClPhOH (perpendicular) | – | – | – | -767.04873592 | – | – | – |
| 3-ClPhOH (*cis*) | -760.68133138 | -764.45795632 | -765.52144220 | -767.05842155 | 242.3363 | 260.091 | 343.793 |
| 3-ClPhOH (perpendicular) | – | – | – | -767.05026757 | – | – | – |
| 4-ClPhOH | -760.68121275 | -764.45747140 | -765.52060941 | -767.05783763 | 243.0018 | 260.656 | 343.011 |
| 4-ClPhOH (perpendicular) | – | – | – | -767.05008901 | – | – | – |
| PhCl | -686.24123250 | -689.60334512 | -690.48936305 | -691.84325310 | 233.3469 | 247.669 | – |

[a] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\ K}^{298.15\ K} E_{vib}$ ; [b] ver capítulo 6- secção 6.7.2; [c] A energia calculada para o fenol na conformação perpendicular é $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*} = -307.45504952 E_h$.

Tabela 7.56- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos radicais clorofenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2-ClPhO$^{\cdot}$ | -760.07037571 | -763.83631820 | -766.41391358 | 212.9304 | 229.233 |
| 3-ClPhO$^{\cdot}$ | -760.07193706 | -763.83876507 | -766.41349972 | 212.8833 | 229.264 |
| 4-ClPhO$^{\cdot}$ | -760.07253298 | -763.83961163 | -766.41582198 | 212.8366 | 229.237 |

Tabela 7.57- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos aniões clorofenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-ClPhO$^{-}$ | -760.09859395 | -763.88281201 | -766.49144824 | 210.1694 | 226.774 | 337.013 |
| 3-ClPhO$^{-}$ | -760.09779646 | -763.88457248 | -766.49315242 | 209.7459 | 226.416 | 337.696 |
| 4-ClPhO$^{-}$ | -760.09706922 | -763.88293349 | -766.49074013 | 210.1288 | 226.908 | 338.611 |

Tal facto, também observado no fenol e em vários fenóis substituídos, revela, como foi mencionado anteriormente, a importância da estabilização energética por deslocalização electrónica entre o grupo hidroxilo e a nuvem electrónica $\pi$ do anel, que é máxima quando a ligação O–H se encontra no plano do anel aromático.

Na conformação mais estável do isómero 2-clorofenol a ligação O–H adopta uma conformação *cis* relativamente ao átomo de cloro, que parece ser resultado de uma ligação de hidrogénio intramolecular entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de cloro, O–H···Cl (a distância entre o átomo de hidrogénio e o átomo de cloro é de 2.475 Å, no isómero 2-clorofenol). A ocorrência de ambos os efeitos estabilizadores, deslocalização electrónica $\pi$ e interacção entre os átomos de hidrogénio e cloro, implica uma restrição energética à rotação da ligação O–H em torno do eixo da ligação $C_1$–$O_7$(H).

Para analisar a altura de tal barreira energética realizaram-se cálculos de energia B3LYP, para os três isómeros clorofenol, com as respectivas ligações O–H perpendiculares ao plano do anel, ou seja, o ângulo diedro $C_2$–$C_1$–$O_7$–$H_8$ fixo em 90°, e com todos os restantes parâmetros geométricos fixos nos valores óptimos obtidos para as conformações mais estáveis ao nível 6-31G*.

Tabela 7.58- Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) nos isómeros clorofenol referentes às conformações mais estáveis.

| | 2-ClPhOH | 3-ClPhOH | 4-ClPhOH |
|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.387 | 1.385 | 1.385 |
| 2-3 | 1.385 | 1.385 | 1.386 |
| 3-4 | 1.380 | 1.379 | 1.379 |
| 4-5 | 1.389 | 1.389 | 1.386 |
| 5-6 | 1.379 | 1.380 | 1.380 |
| 6-1 | 1.391 | 1.389 | 1.389 |
| 1-7 | 1.342 | 1.349 | 1.350 |
| 7-8 | 0.948 | 0.947 | 0.947 |
| $C_b$-9 | 1.750 | 1.744 | 1.746 |
| 1-2-3 | 121.1 | 118.9 | 120.1 |
| 2-3-4 | 119.9 | 121.9 | 119.8 |
| 3-4-5 | 119.4 | 118.2 | 120.4 |
| 4-5-6 | 120.6 | 121.3 | 119.9 |
| 5-6-1 | 120.4 | 119.4 | 120.0 |
| 6-1-2 | 118.6 | 120.4 | 119.9 |
| 1-7-8 | 111.3 | 111.0 | 110.9 |
| 2-1-7 | 123.8 | 122.2 | 122.7 |
| $C_b$-$C_b$-9 | 119.5 | 119.5 | 119.7 |
| 2-1-7-8 | -0.0 | 0.0 | 0.0 |

Os parâmetros geométricos relativos aos átomos de hidrogénio foram omitidos; o símbolo $C_b$ designa um átomo de carbono do anel aromático; no ângulo $C_b$-$C_b$-9 o primeiro átomo de carbono do anel tem uma numeração superior à do segundo.

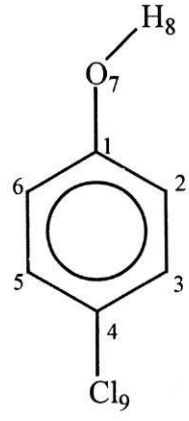



Figura 7.4- Esquema de numeração dos átomos nos isómeros clorofenol.

Com base nas energias das conformações perpendiculares e das conformações planares mais estáveis, ambas apresentadas na tabela 7.55, estimaram-se as barreiras energéticas para a rotação da ligação O–H: 29.8 $kJ \cdot mol^{-1}$ (2-clorofenol), 21.4 $kJ \cdot mol^{-1}$ (3-clorofenol), 20.3 $kJ \cdot mol^{-1}$ (4-clorofenol). O valor experimental obtido por espectroscopia de infra-vermelho, em fase gasosa, para a barreira de rotação no isómero 2-clorofenol é de $22.8 \pm 0.1$ $kJ \cdot mol^{-1}$.[28]

As barreiras previstas para os isómeros 3- e 4-clorofenol são muito semelhantes ao valor obtido para o fenol (20.7 $kJ \cdot mol^{-1}$), o que é consistente com facto de o átomo de cloro ser um dador $\pi$ relativamente fraco e portanto os efeitos de conjugação entre o grupo hidroxilo e o átomo de cloro não serem muito significativos. No entanto, o valor obtido para a barreira no isómero 2-clorofenol é superior à dos restantes isómeros o que poderá, pelo menos em parte, ser consequência de uma ligação de hidrogénio intramolecular. A barreira para a rotação em torno da ligação O–H do isómero 2-clorofenol na conformação *trans* é de apenas 17.0 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Na estimativa da barreira energética para rotação da ligação O–H, nos isómeros clorofenol, as conformações perpendiculares não foram optimizadas. O erro cometido usando este procedimento, em vez da optimização completa de geometria (tal como foi feito em estudos da barreira nos isómeros *terc*-butil, metoxi e cianofenol) não é, no entanto, significativo como se pode verificar do valor estimado para a barreira O–H no fenol: 17.1 $kJ \cdot mol^{-1}$, com optimização da geometria da conformação perpendicular, e 20.7 $kJ \cdot mol^{-1}$, não fazendo a optimização de geometria.

A diferença entre as energias das conformações *cis* e *trans* (ver tabela 7.55) do isómero 2-clorofenol permitiu estimar o valor da energia da ligação de hidrogénio intramolecular: 12.7 $kJ \cdot mol^{-1}$ (B3LYP/6-31G*) que é concordante com o valor experimental obtido por espectroscopia de infra-vermelho, em fase gasosa $6.8 \pm 0.3$ $kJ \cdot mol^{-1}$.[28]

Os valores calculados para o comprimentos das ligações $C_1$–$O_7$(H) e $C_b$–$Cl_9$ nos três isómeros clorofenol, são próximos, respectivamente, do comprimento da ligação $C_1$–$O_7$(H) no fenol (1.353 Å) e do comprimento da ligação $C_b$–Cl no clorobenzeno (1.745 Å) podendo-se, também daqui, concluir que os efeitos de conjugação entre o grupo hidroxilo e o átomo de cloro não são muito significativos.

Ao longo da série de isómeros clorofenol, radical clorofenoxilo e anião clorofenóxido verifica-se uma diminuição do valor calculado para o comprimento da ligação $C_1$–$O_7$, 1.342-1.350 Å, 1.322-1.330 Å, 1.237-1.243 Å, respectivamente. Este facto, já observado noutros

fenóis substituídos, é resultado do aumento do carácter de ligação dupla da ligação $C_1$–$O_7$, explicado em termos das estruturas de ressonância para os fenóis, radicais e aniões.

### 7.5.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estabilidade relativa dos isómeros clorofenol pode ser avaliada através da variação de energia (ou entalpia) associada às reacções isodésmicas de separação de ligações:

$$C_6H_5ClO + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3OH + CH_3Cl \qquad (7.64)$$

As energias de todas as espécies auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.5.1, para os isómeros clorofenol (ver secção 7.1.3- tabela 7.5).

A variação de energia associada às reacções de separação de ligações (BSE), a $T = 0$ K, e as variações de entalpias de separação de ligações (BSH), a $T = 298.15$ K, para os clorofenóis são apresentadas na tabela 7.59 e podem ser comparados com os resultados experimentais apresentados na última coluna da mesma tabela. São apenas conhecidos os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão dos isómeros 3-clorofenol[29,30] e 4-clorofenol,[30,31] em fase gasosa, a $T = 298.15$ K (ver tabela 7.61). Não se encontrou na literatura qualquer valor experimental para a entalpia de formação padrão do isómero 2-clorofenol, em fase gasosa. Os valores das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, para todas as espécies auxiliares estão reunidas na tabela 7.7 (ver secção 7.1.3).

De acordo com os resultados teóricos apresentados na tabela 7.59 o isómero 2-clorofenol é o mais estável e o isómero 4-clorofenol o menos estável. Comparando as estimativas teóricas de BSH com os resultados experimentais pode verificar-se que apesar da descrição correcta da estabilidade termoquímica relativa dos isómeros 3- e 4-clorofenol ambos os métodos de cálculo, MP2 e B3LYP, sobrestimam significativamente os resultados experimentais. No entanto, os resultados B3LYP são mais concordantes com os resultados experimentais do que os resultados MP2.

Tabela 7.59- Energias, BSE, a $T$ = 0 K, e entalpias, BSH, a $T$ = 298.15 K, das reacções de separação de ligações para os isómeros clorofenol (kJ·mol$^{-1}$).

| | BSE | | BSH | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | Exp. |
| PhOH | 352.6 | 331.5 | 369.1 | 347.9 | 321.8 ± 3.2 [3] |
| 2-ClPhOH | 384.9 | 352.0 | 425.8 | 392.9 | – |
| 3-ClPhOH | 381.2 | 347.7 | 423.6 | 390.1 | 354.2 ± 4.4 [29,30] |
| 4-ClPhOH | 379.0 | 346.1 | 420.8 | 388.0 | 346.1 ± 9.3 [30,31] |

Considerando um outro tipo de reacções isodésmicas

$$C_6H_5ClO + CH_4 \rightarrow C_6H_6O + CH_3Cl \qquad (7.65)$$

(correspondendo à diferença entre a reacção de separação de ligações para os clorofenóis e a reacção de separação de ligações para o fenol) cuja variação energética representa o efeito energético da introdução do átomo de cloro no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no metano. As energias, a $T$ = 0 K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T$ = 298.15 K, $\Delta_r H°$, associadas às reacções anteriores, estimadas usando cálculos MP2 e B3LYP, assim como os valores experimentais são apresentados na tabela 7.60.

Tabela 7.60- Efeito energético do átomo de cloro no anel fenólico relativamente ao efeito no metano (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0$ K) | | $\Delta_r H°(T = 298.15$ K) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | Exp. |
| 2-ClPhOH | 32.3 | 20.5 | 56.7 | 45.0 | – |
| 3-ClPhOH | 28.6 | 16.2 | 54.5 | 42.2 | 32.4 ± 2.9 [29,30] |
| 4-ClPhOH | 26.4 | 14.6 | 51.7 | 40.1 | 24.3 ± 8.7 [30,31] |

Os erros das estimativas teóricas relativamente aos valores experimentais diminuem consideravelmente usando este tipo de reacção, como se observa da tabela 7.60.

Consideraram-se ainda as reacções isodésmicas:

$$C_6H_5OCl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Cl + C_6H_6O \qquad (7.66)$$

cuja variação energética representa o efeito energético da introdução do átomo de cloro no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no anel benzénico e são, portanto, um medida da interacção, estabilizadora ou destabilizadora, entre os grupos substituintes no anel benzénico. Realizaram-se cálculos de energia para o clorobenzeno usando o procedimento descrito na secção 7.5.1 (tabela 7.55).

As energias, a $T = 0$ K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r H°$, calculadas a partir dos métodos MP2 e B3LYP assim como os valores experimentais correspondentes são apresentados na tabela 7.61.

Tabela 7.61- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos clorofenóis, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0$ K) | | $\Delta_r H°(T = 298.15$ K) | | | $\Delta_f H°_m$(g) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | B3LYP | MP2 | B3LYP | Exp. | MP2 | B3LYP | Exp. |
| 2-ClPhOH | 3.4 | 3.6 | 2.2 | 2.3 | – | -129.2 | -129.3 | – |
| 3-ClPhOH | -0.3 | -0.8 | -0.1 | -0.5 | 9.3 ± 3.2 | -126.9 | -126.5 | -(136.3 ± 2.7) [29,30] |
| 4-ClPhOH | -2.5 | -2.3 | -2.8 | -2.6 | 1.2 ± 8.8 | -124.2 | -124.4 | -(128.2 ± 8.6) [30,31] |

Os erros das estimativas teóricas para as entalpias de reacção são inferiores a 10 kJ·mol$^{-1}$. Assim, dado que as entalpias de formação de todas as outras espécies envolvidas na reacção (benzeno, fenol e o clorobenzeno) são bem conhecidas experimentalmente (ver tabela 7.7) é possível obter estimativas razoáveis de $\Delta_f H°_m$(g), a $T = 298.15$ K, para todos isómeros clorofenol incluindo o 2-clorofenol. O valor obtido para este isómero apresenta provavelmente um erro inferior a 10 kJ·mol$^{-1}$.

A estabilidade relativa dos radicais clorofenoxilo pode, tal como para os isómeros clorofenol, ser estimada através da variação de energia associada às reacções de separação de ligações:

$$C_6H_4ClO^{\bullet} + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3O^{\bullet} + CH_3Cl \qquad (7.67)$$

Na tabela 7.62 são apresentadas as energias associadas às reacções (7.67), BSE, a $T = 0$ K, para os três radicais clorofenoxilo, obtidas com base nos cálculos de energia B3LYP para todas as espécies envolvidas na reacção.

Tabela 7.62- Energias, BSE, das reacções de separação de ligações para os radicais clorofenoxilo, a $T = 0$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Radical | BSE |
|---|---|
| $PhO^{\bullet}$ | 378.5 |
| 2-$ClPhO^{\bullet}$ | 397.9 |
| 3-$ClPhO^{\bullet}$ | 396.8 |
| 4-$ClPhO^{\bullet}$ | 402.9 |

Todos os radicais clorofenoxilo apresentam valores de BSE positivos. Tal facto, é uma medida da estabilização energética por deslocalização electrónica nos radicais relativamente a espécies em que tal não é possível e, comparando com as estimativas teóricas de BSE para os isómeros clorofenol, apresentadas na tabela 7.59, pode verificar-se que o fenol é mais estabilizado que o radical fenoxilo pela introdução do átomo de cloro na posição 2-, ao contrário do que acontece nos isómeros 3- e 4- em que o radical fenoxilo é mais estabilizado que o fenol. Sendo assim, é de esperar um aumento da energia de dissociação homolítica O–H no 2-clorofenol e uma diminuição na energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros 3- e 4-clorofenol, relativamente à do fenol.

### 7.5.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia da dissociação homolítica da ligação O–H para os isómeros clorofenol, $D_e$(O–H), e a entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H), são definidas como a variação de energia e de entalpia associadas à reacção de ruptura homolítica da ligação O–H:

$$ClPhO–H \rightarrow ClPhO^{\bullet} + H^{\bullet} \qquad (7.68)$$

Os resultados dos cálculos B3LYP são apresentados na tabela 7.63.

Tabela 7.63- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros clorofenol (kJ·mol$^{-1}$).

| Composto | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) [9] | $\Delta D_e$(O–H)$_{fenol}$ | $\Delta D_e$(O–H)$_{rad}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 381.8 | 356.8 | 0.0 | 0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-ClPhOH | 383.0 | 356.9 | 0.1 | -3 ± 4 | -3.6 | -2.3 |
| 3-ClPhOH | 379.8 | 355.1 | -1.7 | 5 ± 4 | 0.8 | -1.2 |
| 4-ClPhOH | 372.1 | 346.9 | -9.9 | -1 ± 4 | 2.3 | -7.3 |

Pode observar-se da tabela 7.63 que o efeito do átomo de cloro na energia de dissociação homolítica da ligação O–H depende da posição em que é introduzido no anel fenólico, não sendo muito significativo quando ocupa as posições *orto* e *meta*. A introdução do átomo de cloro na posição 4- conduz a uma diminuição da energia de dissociação O–H em cerca de 10 kJ·mol$^{-1}$. O efeito global da introdução do átomo de cloro na entalpia de dissociação O–H pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção isodésmica:

$$ClPhO–H + PhO^{\bullet} \rightarrow ClPhO^{\bullet} + PhO–H \qquad (7.69)$$

que corresponde à diferença entre a entalpia de dissociação O–H no clorofenol e a entalpia de dissociação O–H no fenol. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.63, nas colunas

designadas por $\Delta D_h$(O–H), onde também se encontram registados, para comparação, os valores médios de $\Delta D_h$(O–H) publicados recentemente por Santos e Simões.[9] Pode concluir-se daquela tabela que as estimativas teóricas são concordantes com os valores médios recomendados.

O efeito do substituinte cloro na energia de dissociação homolítica da ligação O–H é resultado do efeito quer na estabilidade do fenol quer na estabilidade da respectiva espécie radicalar. A análise quantitativa de cada um destes efeitos pode ser realizada a partir da variação de energia associada às reacções isodésmicas:

$$PhCl + PhOH \rightarrow ClPhOH + PhH \qquad (7.70)$$

$$PhCl + PhO^{\cdot} \rightarrow ClPhO^{\cdot} + PhH \qquad (7.71)$$

que representam, respectivamente, o efeito do átomo de cloro no fenol e no radical fenoxilo, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno. Os resultados desta análise do efeito do substituinte são, também, apresentados na tabela 7.63, nas colunas designadas por $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ e $\Delta D_e(O–H)_{rad}$, respectivamente.

Pode facilmente verificar-se que o fenol substituído na posição 4- é ligeiramente destabilizado, enquanto a introdução na posição *orto* é estabilizadora. No isómero 3-clorofenol não se verifica qualquer efeito. Por outro lado, o radical fenoxilo é sempre estabilizado pelo átomo de cloro (dador $\pi$) por deslocalização do electrão não emparelhado no oxigénio, sendo o efeito mais significativo na posição *para*. O efeito dominante na energia de dissociação O–H, nos isómeros 3- e 4-clorofenol é a estabilização do radical fenoxilo, enquanto que, no isómero 2-clorofenol o aumento da energia da dissociação é resultado, em grande parte, da estabilização do fenol pelo substituinte.

A estabilidade relativa dos aniões clorofenóxido, tal como para os clorofenóis e radicais fenoxilo, pode ser estimada através da variação de energia associada às reacção de separação de ligações:

$$C_6H_4ClO^{-} + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3O^{-} + CH_3Cl \qquad (7.72)$$

A variação de energia associada às reacções de separação de ligações para os aniões clorofenóxido, BSE, a $T = 0$ K, obtida com base nos cálculos B3LYP, é apresentada na tabela 7.64.

Tabela 7.64- Energias, BSE, das reacções de separação de ligações para os aniões clorofenóxido, a $T = 0$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Anião | BSE |
|---|---|
| $PhO^-$ | 493.6 |
| 2-$ClPhO^-$ | 545.7 |
| 3-$ClPhO^-$ | 550.2 |
| 4-$ClPhO^-$ | 543.8 |

Comparando os valores de BSE desta tabela e da tabela 7.59 pode concluir-se que os aniões são mais estabilizados pelo átomo de cloro que os respectivos fenóis, o que tem como consequência um aumento da acidez dos clorofenóis relativamente ao fenol.

### 7.5.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa dos isómeros clorofenol é definida pela variação da função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H:

$$ClPhO{-}H \rightarrow ClPhO^- + H^+ \qquad (7.73)$$

Os resultados obtidos para a acidez absoluta dos clorofenóis em fase gasosa são apresentados na tabela 7.65.

Tabela 7.65- Acidez em fase gasosa dos isómeros clorofenol ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E$ | $\Delta_{acid}G°$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)_{exp}$ | | $\Delta_{acid}E_{fenol}$ | $\Delta_{acid}E_{anião}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 1524.5 | 1465.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-ClPhOH | 1492.9 | 1433.1 | -32.2 | – | -26.4 [26] | -3.6 | -35.1 |
| 3-ClPhOH | 1484.1 | 1426.0 | -39.4 | -29.7 [10] | -33.1 [26] | 0.8 | -39.6 |
| 4-ClPhOH | 1488.9 | 1430.2 | -35.2 | -24.7 [10] | -27.6 [26] | 2.3 | -33.3 |

Pode observar-se desta tabela que a introdução do átomo de cloro no anel fenólico conduz a um aumento da acidez relativamente ao fenol, conforme previsto com base na comparação das energias das reacções de separação de ligações para os fenóis e os aniões.

O efeito global do átomo de cloro na acidez do fenol pode ser determinado quantitativamente com base na variação da função de Gibbs associada à reacção seguinte:

$$ClPhO{-}H + PhO^- \rightarrow ClPhO^- + PhO{-}H \qquad (7.74)$$

Os resultados obtidos, com base nos cálculos B3LYP, para a acidez relativa dos clorofenóis, $\Delta(\Delta_{acid}G°)$, são apresentados na tabela 7.65 onde também se encontram registados, para comparação, valores experimentais de acidez relativa, em fase gasosa.[10,26] A introdução do átomo de cloro provoca um aumento da acidez de cerca de 32 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o 2-clorofenol até cerca de 39 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o 3-clorofenol. As estimativas teóricas da acidez relativa são, em geral, concordantes com os valores experimentais.

O efeito global do átomo de cloro no aumento da acidez dos clorofenóis relativamente ao fenol é resultado de um balanço entre o efeito do átomo de cloro no fenol e no anião fenóxido. A importância de cada um destes efeitos pode ser avaliada com base na variação de energia associada às reacções isodésmicas:

$$PhCl + PhOH \rightarrow ClPhOH + PhH \qquad (7.75)$$

$$PhCl + PhO^- \rightarrow ClPhO^- + PhH \qquad (7.76)$$

que representam, respectivamente, o efeito da introdução do átomo de cloro no fenol e no anião fenóxido, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno. Os resultados deste estudo também são apresentados na tabela 7.65 nas colunas designadas por $\Delta_{acid}E_{fenol}$ e $\Delta_{acid}E_{anião}$, respectivamente. Os resultados mostram que o efeito global do substituinte no aumento da acidez é largamente determinado pelo efeito estabilizador do átomo de cloro no anião fenóxido, que varia entre 33 a 40 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, e apenas ligeiramente pelo efeito exercido no fenol correspondente.

## 7.6- Nitrofenóis

### 7.6.1- Cálculos teóricos efectuados

As geometrias de equilíbrio dos três isómeros nitrofenol, assim como as dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa das geometrias ao nível RHF e ROHF, respectivamente, para os sistemas de camada fechada e para os sistemas de camada aberta, usando as bases de funções de dupla valência 3-21G* e 6-31G*.

A conformação mais estável prevista ao nível 3-21G* para o radical 2-nitrofenoxilo consiste numa geometria planar enquanto que a conformação obtida ao nível 6-31G* é não planar, conforme evidenciado do ângulo diedro $C_3–C_2–N_8–O_{10}$ (ver figura 7.5) de -38°. Assim, a optimização de geometria ao nível 6-31G* foi seguida da construção da matriz hessiana 6-31G* para caracterização como mínimo.

Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela da energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando os métodos MP2/6-31G*, BP e B3LYP/6-31G*, para os três isómeros nitrofenol. Para os respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido usaram-se apenas os métodos de cálculo DFT.

As energias electrónicas totais, assim como, as energias vibracionais do ponto-zero resultantes são apresentadas nas tabelas 7.66, 7.67 e 7.68, respectivamente, para os isómeros nitrofenol, radicais nitrofenoxilo e aniões nitrofenóxido.

As geometrias de equilíbrio dos isómeros nitrofenol e respectivos radicais fenoxilo foram, também, obtidas usando a teoria de funcionais de densidade, com o funcional híbrido B3LYP e as bases de funções 3-21G* e 6-31G*. As geometrias B3LYP/3-21G* foram caracterizadas como mínimos por construção e diagonalização das matrizes hessianas 3-21G*. As energias electrónicas totais assim como as energias vibracionais do ponto-zero são apresentadas na tabela 7.69 onde estão, também, incluídos os resultados de cálculos análogos para o fenol e respectivo radical fenoxilo.

Tabela 7.66- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero (kJ·mol$^{-1}$) dos isómeros nitrofenol.

| Molécula [a)] | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [b)] | $S_{total}$ [c)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-($NO_2$)PhOH (*cis*) | -506.16268712 | -509.03466974 | -510.49694270 | -512.15646018 | -511.96862586 | 273.3523 | 293.238 | 361.892 |
| 2-($NO_2$)PhOH (*trans*) | – | -509.01846198 | – | -512.13856864 | -511.95260439 | – | – | – |
| 2-($NO_2$)PhOH (perp.) [d)] | – | – | – | -512.12973323 | -511.94190149 | – | – | – |
| 3-($NO_2$)PhOH (*cis*) | -506.15153527 | -509.02881721 | -510.49283088 | -512.14826493 | -511.96045029 | 270.8651 | 292.038 | 371.778 |
| 3-($NO_2$)PhOH (perp.) [d)] | – | – | – | -512.13914540 | -511.95166225 | – | – | – |
| 4-($NO_2$)PhOH | -506.15494309 | -509.03250304 | -510.49275705 | -512.15038083 | -511.96266661 | 271.4737 | 292.462 | 370.242 |
| 4-($NO_2$)PhOH (perp.) [d)] | – | – | – | -512.14001303 | -511.95260439 | – | – | – |
| Ph($NO_2$) | -431.71216173 | -434.17523227 | – | -436.89550388 | -436.74504543 | 261.4971 | 279.378 | – |

[a)] A energia do fenol na conformação perpendicular é $E_{BP}$ = -307.54702190$E_h$; $E_{B3LYP}$ = -307.45504952$E_h$. [b)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ ; [c)] ver capítulo 6- secção 6.7.2. [d)] conformação perpendicular da ligação O–H.

Tabela 7.67- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero (kJ·mol$^{-1}$) dos radicais nitrofenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | -505.52933884 | -508.39723291 | -511.48902832 | -511.30240769 | 242.3909 | 262.839 |
| 3-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | -505.54133306 | -508.40918093 | -511.49769743 | -511.31239987 | 240.6784 | 260.654 |
| 4-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | -505.54029898 | -508.40808069 | -511.49726373 | -511.29169105 | 240.6084 | 260.636 |

Tabela 7.68- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos aniões nitrofenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-$(NO_2)PhO^-$ | -505.58820038 | -508.46986443 | -511.61224266 | -511.40742481 | 238.0698 | 258.248 | 366.389 |
| 3-$(NO_2)PhO^-$ | -505.57945581 | -508.46592384 | -511.61287863 | -511.40620049 | 238.0846 | 258.287 | 367.880 |
| 4-$(NO_2)PhO^-$ | -505.60472753 | -508.48723180 | -511.63117942 | -511.42450481 | 239.5125 | 259.515 | 363.118 |

Tabela 7.69- Energia electrónica total, $E_{B3LYP}$, (hartree) e energia vibracional do ponto zero (B3LYP/3-21G*) ($kJ \cdot mol^{-1}$) do fenol, dos isómeros nitrofenol e respectivos radicais fenoxilo.[a)]

| | molécula | | | | radical | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{B3LYP/3\text{-}21G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP/3\text{-}21G^*}$ | $E_{total}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP/3\text{-}21G^*}$ | $E_{total}$ |
| PhOH | -305.97994700 | -307.46484004 | 274.3279 | 288.704 | -305.34392973 | -306.82771794 | 240.3037 | 254.128 |
| 2-$(NO_2)PhOH$ | -509.46446852 | -511.97602316 | 282.2831 | 302.791 | -508.80041178 | -511.31556208 | 246.2419 | 266.701 |
| 3-$(NO_2)PhOH$ | -509.44868185 | -511.96676797 | 281.5342 | 302.120 | -508.80824910 | -511.32402220 | 246.6067 | 266.788 |
| 4-$(NO_2)PhOH$ | -509.45040828 | -511.96897361 | 281.5380 | 302.440 | -508.80871075 | -511.32424869 | 247.4549 | 267.802 |

[a)] $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//B3LYP/6\text{-}31G^*}$(benzeno)= $-232.24864186 E_h$; $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//B3LYP/6\text{-}31G^*}$(nitrobenzeno)= $-436.75054273 E_h$

### 7.6.2- Geometrias de equilíbrio

Neste trabalho, o estudo teórico da energética dos três isómeros nitrofenol envolveu a optimização completa das geometrias ao nível RHF/6-31G*. No entanto, já se encontram publicados na literatura os resultados destes mesmos cálculos. Num estudo experimental e teórico de Borisenko *et al.*[32] a geometria do isómero 2-nitrofenol foi obtida por difracção electrónica, em fase gasosa, e por cálculos teóricos *ab initio* aos níveis RHF/6-31G*, RHF/6-31G** e MP2/6-31G*. As geometrias experimentais e calculadas são consistentes no que se refere à planaridade da molécula e a ocorrência de um forte ligação de hidrogénio intramolecular entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e um dos átomos de oxigénio do grupo nitro, O–H···O.

Num estudo *ab initio* da energética dos isómeros 2-, 3- e 4-nitrofenol Chen *et. al.*[33] realizaram optimizações de geometria, usando o método RHF e a base de funções 6-31G* e caracterizaram as geometrias obtidas como mínimos por construção da matriz hessiana 6-31G*.

Os parâmetros geométricos óptimos obtidos, neste trabalho, aos níveis RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G* para o fenol e para os isómeros nitrofenol encontram-se registados na tabela 7.70. Nesta tabela também são incluídas as geometrias experimentais do fenol (obtida por espectroscopia de microondas, em fase gasosa)[2] e do 2-nitrofenol (obtida por difracção electrónica, em fase gasosa).[32] Na figura 7.5 encontra-se indicada a numeração atribuída aos átomos.

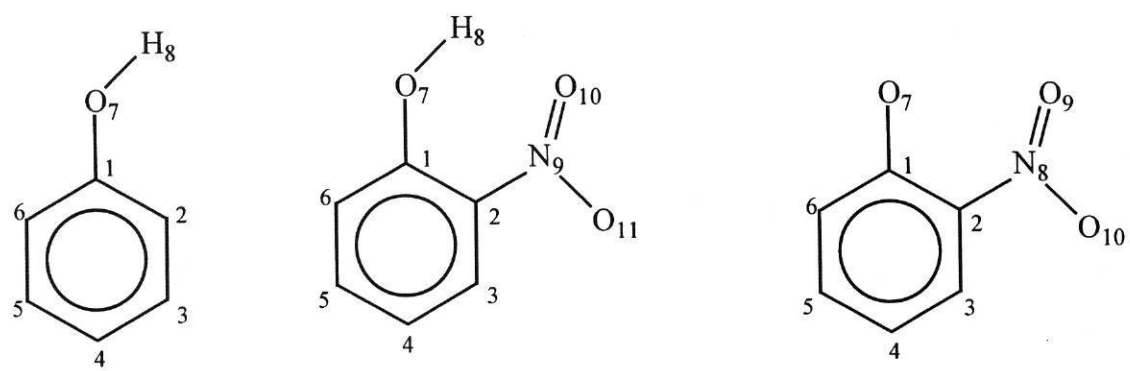



Figura 7.5- Esquema de numeração dos átomos no fenol, nos nitrofenóis e nos radicais nitrofenoxilo.

Tabela 7.70- Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) do fenol e dos isómeros nitrofenol. [a)]

| | PhOH | | | $2\text{-}NO_2PhOH$ | | | $3\text{-}NO_2PhOH$ | | $4\text{-}NO_2PhOH$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | RHF | B3LYP | Exp.[(2)] | RHF | B3LYP | Exp.[(32)] | RHF | B3LYP | RHF | B3LYP |
| 1-2 | 1.385 | 1.399 | 1.3912 | 1.398 | 1.417 | 1.411 ± 0.012 | 1.381 | 1.395 | 1.390 | 1.403 |
| 2-3 | 1.387 | 1.397 | 1.3944 | 1.399 | 1.404 | 1.402 ± 0.016 | 1.386 | 1.394 | 1.381 | 1.389 |
| 3-4 | 1.383 | 1.395 | 1.3954 | 1.369 | 1.383 | 1.387 ± 0.020 | 1.377 | 1.391 | 1.382 | 1.394 |
| 4-5 | 1.389 | 1.398 | 1.3954 | 1.398 | 1.406 | 1.399 ± 0.027 | 1.388 | 1.396 | 1.388 | 1.397 |
| 5-6 | 1.381 | 1.392 | 1.3922 | 1.371 | 1.385 | 1.388 ± 0.021 | 1.379 | 1.392 | 1.376 | 1.386 |
| 6-1 | 1.389 | 1.399 | 1.3912 | 1.399 | 1.407 | 1.406 ± 0.013 | 1.391 | 1.403 | 1.392 | 1.403 |
| 1-7 | 1.353 | 1.368 | 1.3745 | 1.324 | 1.338 | 1.359 ± 0.009 | 1.348 | 1.363 | 1.341 | 1.358 |
| 7-8 | 0.947 | 0.969 | 0.9574 | 0.954 | 0.988 | 0.969 ± 0.012 | 0.947 | 0.970 | 0.948 | 0.970 |
| $C_b$-9 | – | – | – | 1.444 | 1.448 | 1.464 ± 0.009 | 1.461 | 1.473 | 1.450 | 1.462 |
| 9-10 | – | – | – | 1.208 | 1.253 | 1.241 ± 0.009 | 1.194 | 1.232 | 1.195 | 1.233 |
| 9-11 | – | – | – | 1.188 | 1.226 | 1.225 ± 0.009 | 1.193 | 1.230 | 1.195 | 1.232 |
| 1-2-3 | 119.7 | 119.7 | 119.43 | 121.1 | 121.0 | 121.4 ± 0.5 | 118.3 | 118.3 | 119.8 | 119.9 |
| 2-3-4 | 120.7 | 120.5 | 120.48 | 120.3 | 120.2 | 119.0 ± 0.8 | 123.0 | 122.9 | 119.2 | 119.1 |
| 3-4-5 | 119.1 | 119.3 | 119.24 | 119.0 | 119.4 | 119.3 ± 0.8 | 117.6 | 117.8 | 121.3 | 121.6 |
| 4-5-6 | 120.8 | 120.7 | 120.79 | 121.2 | 120.9 | 122.9 ± 0.9 | 121.0 | 120.9 | 119.4 | 119.3 |
| 5-6-1 | 119.6 | 119.6 | 119.22 | 120.8 | 120.8 | 118.1 ± 1.6 | 120.1 | 120.1 | 119.7 | 119.8 |
| 6-1-2 | 120.1 | 120.1 | 120.85 | 117.6 | 117.7 | 119.4 ± 0.8 | 120.1 | 120.1 | 120.4 | 120.4 |
| 2-1-7 | 122.4 | 122.8 | 122.14 | 125.8 | 124.6 | 123.9 ± 0.8 | 122.6 | 122.7 | 122.4 | 122.6 |
| 1-7-8 | 110.7 | 108.6 | 108.77 | 110.3 | 106.8 | 104.4 ± 2.2 | 111.2 | 109.4 | 111.4 | 109.6 |
| $C_b$-$C_b$-9 | – | – | – | 117.6 | 118.0 | 117.8 ± 0.7 | 118.9 | 119.0 | 119.3 | 119.2 |
| $C_b$-9-10 | – | – | – | 118.2 | 118.2 | 118.2 ± 1.0 | 117.6 | 117.7 | 117.8 | 117.9 |
| $C_b$-9-11 | – | – | – | 118.6 | 119.2 | 118.6 ± 0.8 | 117.7 | 117.7 | 117.8 | 117.8 |
| 10-9-11 | – | – | – | 123.2 | 122.6 | 123.3 ± 0.4 | 124.7 | 124.6 | 124.5 | 124.3 |
| 2-1-7-8 | – | – | – | -0.0 | 0.0 | – | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $C_b$-$C_b$-9-10 | – | – | – | -180.0 | -180.0 | 7.3 ± 5.7 | -180.0 | -180.0 | 180.0 | -180.0 |

[a)] Os parâmetros geométricos relativos às ligações C–H foram omitidos; O símbolo $C_b$ designa um átomo de carbono do anel benzénico; nos ângulos $C_b$-$C_b$-9 e $C_b$-$C_b$-9-10 o primeiro átomo de carbono do anel tem uma numeração superior à do segundo.

Comparando os valores dos comprimentos das ligações RHF/6-31G* e experimentais, para o fenol e 2-nitrofenol, verifica-se que os valores calculados são sistematicamente inferiores aos valores experimentais. O desvio máximo observado para o fenol é de 0.022 Å (ligação $C_1$–$O_7$) e para o 2-nitrofenol é de 0.037 Å (ligação $N_9$–$O_{11}$). Observa-se uma maior concordância entre os valores calculados ao nível B3LYP/6-31G* e os valores experimentais sendo o desvio máximo de 0.012 Å (ligação $O_7$–$H_8$) para o fenol e de 0.021 Å (ligação $C_1$–$O_7$) para o 2-nitrofenol.

Pode concluir-se, dos ângulos diedros que definem a orientação dos grupos hidroxilo e nitro, que independentemente da posição do grupo nitro, ambos os grupos são coplanares com o anel benzénico. Este facto, também se verifica para os benzenos monossubstituídos, fenol e nitrobenzeno, e revela a importância da deslocalização electrónica $\pi$ entre os grupos substituintes hidroxilo e nitro, respectivamente, dador e aceitador $\pi$, com consequente estabilização energética.

Os valores B3LYP/6-31G* calculados para os comprimentos das ligações $C_1$–$O_7$(H) e $C_b$–$N_9$ nos isómeros 2-nitrofenol (1.338 Å; 1.448 Å) e 4-nitrofenol (1.358 Å; 1.462 Å) são inferiores aos valores observados para o comprimento das respectivas ligações no fenol (1.368 Å) e no nitrobenzeno (1.472 Å). No isómero 3-nitrofenol o comprimento da ligação $C_1$–$O_7$(H), 1.363 Å, e o comprimento da ligação $C_3$–$N_9$, 1.473 Å, são próximos dos comprimentos das respectivas ligações no fenol e nitrobenzeno. Estes valores são consistentes com o facto de a deslocalização electrónica entre os grupos hidroxilo e nitro através da nuvem electrónica $\pi$ do anel aromático ser mais significativa quando o grupo nitro ocupa as posições *orto* e *para*. Os valores ainda menores observados para o 2-nitrofenol (comparativamente com o 4-nitrofenol) são resultado da formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular. Na verdade, na conformação mais estável do isómero 2-nitrofenol a ligação O–H adopta uma conformação *cis* relativamente ao grupo nitro. A distância H···O (RHF/6-31G*: 1.826 Å, B3LYP/6-31G*: 1.724 Å, Exp.: 1.72 ± 0.02 Å[32]) é consideravelmente inferior à observada no 2-metoxifenol (RHF/6-31G*: 2.119 Å) podendo daqui concluir-se que a ligação de hidrogénio é mais forte. A optimização da geometria da conformação *trans* do isómero 2-nitrofenol ao nível RHF/6-31G* e os cálculos de energia com os funcionais BP e B3LYP/6-31G* permitiram obter as seguintes estimativas para a energia da ligação de hidrogénio intramolecular naquele isómero: 47.0 kJ·mol$^{-1}$ e 42.1 kJ·mol$^{-1}$, respectivamente. Estes valores são superiores aos obtidos para a ligação de hidrogénio intramolecular no isómero 2-metoxifenol (18.7 kJ·mol$^{-1}$ (BP//RHF/6-31G*), 19.4 kJ·mol$^{-1}$ (B3LYP//RHF/6-31G*)) o que

corrobora a afirmação anterior de uma ligação de hidrogénio intramolecular mais forte para o 2-nitrofenol.

Os efeitos de conjugação entre os grupos hidroxilo e nitro através do anel aromático determinam os ângulos de torsão de ambos os grupos. A barreira energética associada à rotação da ligação O–H em torno do eixo da ligação $C_1$–$O_7$(H), para os três isómeros nitrofenol, foi estimada a partir dos cálculos de energia BP e B3LYP para as conformações perpendiculares (o ângulo diedro $C_2$–$C_1$–$O_7$–$H_8$ fixo em 90° e restantes parâmetros geométricos fixos nos valores óptimos 6-31G*, ver tabela 7.66) e para as conformações planares mais estáveis. Os resultados obtidos são apresentadas na tabela 7.71 assim como os valores relativos ao fenol.

Tabela 7.71- Barreira energética para rotação da ligação O–H nos isómeros nitrofenol ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{rot}E$ | | $\Delta(\Delta_{rot}E)$ | |
|---|---|---|---|---|
| | BP | B3LYP | BP | B3LYP |
| PhOH | 21.4 | 20.7 | 0.0 | 0.0 |
| 2-($NO_2$)PhOH | 70.2 | 70.2 | 48.8 | 49.5 |
| 3-($NO_2$)PhOH | 23.9 | 23.1 | 2.5 | 2.4 |
| 4-($NO_2$)PhOH | 27.2 | 26.4 | 5.8 | 5.7 |

Tal como para os isómeros metoxifenol, cianofenol e clorofenol a barreira energética para a rotação da ligação O–H do fenol substituído na posição *orto* é superior à dos restantes isómeros o que indica claramente a ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular nesta posição. Os resultados BP e B3LYP para a barreira de rotação relativa do 4-nitrofenol são concordantes com o valor experimental 4.1 $kJ \cdot mol^{-1}$ obtido por espectroscopia de infra-vermelho em ciclohexano.[27]

Os radicais 3- e 4-nitrofenoxilo apresentam geometrias planares, ao nível ROHF/6-31G* sendo o grupo nitro coplanar com o anel aromático. No isómero 2-nitrofenoxilo o ângulo diedro $C_3$–$C_2$–$N_8$–$O_{10}$ de -38° evidencia a não planaridade do grupo nitro. Este facto parece, pelo menos em parte, resultar de efeitos de repulsão estereoquímica destabilizadores entre o

grupo nitro e o oxigénio radicalar, em posição *orto*, que são minimizados numa conformação não planar daquele grupo.

Todos os aniões nitrofenóxido apresentam geometrias planares ao nível RHF/6-31G*. Este facto revela a importância da estabilização energética por deslocalização electrónica da carga negativa no oxigénio do anião fenóxido que é, nestes casos, reforçada pois o grupo nitro é um forte aceitador de eletrões π. No caso do isómero 2-nitrofenóxido esta interacção é mesmo superior às repulsões esteroquímicas entre o oxigénio e o grupo nitro, pois este grupo, encontra-se no plano do anel aromático.

As geometrias B3LYP/6-31G* dos isómeros nitrofenol são planares tal como as geometrias obtidas ao nível RHF/6-31G*. Os radicais 2- (ângulo diedro $C_3$–$C_2$–$N_8$–$O_{10}$ de -39.4°) e 4-nitrofenoxilo (ângulo diedro $C_5$–$C_4$–$N_8$–$O_{10}$ de 16.7°) apresentam geometrias B3LYP/6-31G* não planares. O efeito electrónico destabilizador que representa a entrada do grupo nitro (aceitador π) na posição *para* relativamente ao oxigénio radicalar (aceitador π) parece ser a explicação para a não planaridade do grupo nitro no radical 4-nitrofenoxilo (que será mais relevante no cálculo B3LYP do que no cálculo ROHF).

### 7.6.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estabilidade relativa dos isómeros nitrofenol pode ser avaliada através da variação de energia associada às reacções de separação de ligações seguidamente apresentadas:

$$C_6H_5NO_3 + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3OH + CH_3NO_2 \qquad (7.77)$$

As energias de todas as moléculas auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.6.1 para os isómeros nitrofenol (ver secção 7.1.3- tabela 7.5). Com base nas energias obtidas para todas as espécies envolvidas na reacção foi possível o cálculo da variação de energia, BSE, a $T = 0$ K, e entalpia, BSH, a $T = 298.15$ K associada às reacções de separação de ligações. Os resultados obtidos, MP2/6-31G*//RHF/6-31G*,

BP//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*, são apresentados na tabela 7.72 e podem ser comparados com os valores de BSH experimentais apresentados na última coluna da mesma tabela. Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para todas as moléculas auxiliares (tabela 7.7) e para os isómeros nitrofenol encontram-se na literatura[34-36] (ver tabela 7.74).

Tabela 7.72- Energias, BSE, a $T$ = 0 K, e entalpias, BSH, a $T$ = 298.15 K, das reacções de separação de ligações, para os nitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| PhOH | 352.6 | 324.3 | 331.5 | 369.1 | 340.8 | 347.9 | 321.8 ± 3.2 [3] |
| 2-($NO_2$)PhOH | 395.8 | 367.8 | 381.5 | 414.0 | 386.0 | 399.7 | 357.8 ± 3.8 [34] |
| | | | | | | | 354.3 ± 3.8 [35] |
| 3-($NO_2$)PhOH | 385.0 | 346.3 | 360.0 | 404.4 | 365.7 | 379.4 | 334.8 ± 3.9 [34] |
| | | | | | | | 331.0 ± 3.7 [36] |
| 4-($NO_2$)PhOH | 384.8 | 351.8 | 365.8 | 403.8 | 370.8 | 384.8 | 340.2 ± 3.7 [34] |
| | | | | | | | 343.2 ± 4.0 [35] |

Pode observar-se dos resultados apresentados na tabela 7.72 que os cálculos teóricos DFT reproduzem correctamente a estabilidade termoquímica relativa experimental. Tal não se verifica com os resultados MP2 pelo que não foram utilizados nos estudos seguintes da estabilidade energética dos isómeros nitrofenol.

O isómero 2-nitrofenol é previsto ser o mais estável e o isómero 3-nitrofenol o menos estável, em concordância com o determinado experimentalmente.

A estabilidade relativa dos isómeros nitrofenol é consequência da estabilização energética por deslocalização electrónica, entre os grupos hidroxilo e nitro através do anel aromático ser mais significativa, quando o grupo nitro ocupa as posições *orto* e *para*. A maior estabilidade do 2-nitrofenol relativamente ao 4-nitrofenol resulta da ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular naquele isómero. Apesar da descrição correcta da estabilidade relativa dos isómeros nitrofenol, os resultados BP e B3LYP sobrestimam

significativamente os valores de BSH experimentais. Os melhores resultados foram obtidos a partir dos cálculos de energia BP que apresentam, no entanto, um afastamento dos resultados experimentais de cerca de 30 $kJ \cdot mol^{-1}$. Consideraram-se, também, as reacções isodésmicas:

$$C_6H_5NO_3 + CH_4 \rightarrow C_6H_6O + CH_3NO_2 \qquad (7.78)$$

cuja energia associada representa o efeito estabilizador ou destabilizador da introdução do grupo nitro no anel fenólico relativamente ao mesmo efeito no metano. As estimativas BP//RHF/6-31G* e B3LYP//RHF/6-31G* das energias, a $T = 0$ K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r H°$, associadas às reacções anteriores assim como os valores experimentais são apresentados na tabela 7.73.

Tabela 7.73- Efeito energético do grupo nitro no anel fenólico relativamente ao efeito no metano ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-($NO_2$)PhOH | 43.5 | 50.0 | 45.2 | 51.8 | $36.0 \pm 1.8$ [34] |
| | | | | | $32.5 \pm 2.0$ [35] |
| 3-($NO_2$)PhOH | 22.0 | 28.5 | 24.9 | 31.5 | $13.0 \pm 1.6$ [34] |
| | | | | | $9.2 \pm 2.1$ [36] |
| 4-($NO_2$)PhOH | 27.5 | 34.3 | 30.0 | 36.9 | $18.4 \pm 1.7$ [34] |
| | | | | | $21.4 \pm 2.3$ [35] |

Como se pode concluir desta tabela os erros diminuem consideravelmente usando este tipo de reacção relativamente aos observados para as reacções de separação de ligações. No entanto, considerando, ainda, de modo análogo ao efectuado em estudos anteriores as reacções isodésmicas:

$$C_6H_5NO_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2 + C_6H_6O \qquad (7.79)$$

que traduzem o efeito da substituição do grupo nitro no anel fenólico relativamente ao efeito no anel benzénico, os erros das estimativas teóricas para as entalpias de reacção são ainda menores. Realizaram-se cálculos de energia para o nitrobenzeno, análogos aos descritos na secção 7.6.1, para os nitrofenóis (tabela 7.66). As energias, a $T$ = 0 K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T$ = 298.15 K, $\Delta_r H°$, associadas às reacções anteriores estimadas usando os métodos de cálculo BP//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* são apresentados na tabela 7.74. Como as entalpias de formação do benzeno, nitrobenzeno e fenol são bem conhecidas experimentalmente (secção 7.1.3- tabela 7.7) estimaram-se as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, dos três isómeros nitrofenol, a $T$ = 298.15 K. Os resultados também são apresentados na tabela 7.74 e podem ser comparados com os valores experimentais registados na última coluna da mesma tabela.

Tabela 7.74- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos nitrofenóis, a $T$ = 298.15 K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | $\Delta_f H°_m(g)$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-($NO_2$)PhOH | 22.3 | 21.3 | 21.2 | 20.1 | -132.7 | -131.6 | -(132.3 ± 1.4) [34] |
| | | | | | | | -(128.8 ± 1.6) [35] |
| 3-($NO_2$)PhOH | 0.8 | -0.2 | 0.8 | -0.1 | -112.3 | -111.4 | -(109.3 ± 1.1) [34] |
| | | | | | | | -(105.5 ± 1.8) [36] |
| 4-($NO_2$)PhOH | 6.4 | 5.7 | 6.0 | 5.3 | -117.5 | -116.8 | -(114.7 ± 1.2) [34] |
| | | | | | | | -(117.7 ± 2.0) [35] |

As estimativas teóricas de entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos isómeros nitrofenol são bastante concordantes com os valores experimentais. Tal como se concluiu em estudos anteriores, estas reacções, cuja variação entálpica é próxima de zero, permitem obter as melhores estimativas de entalpias de formação padrão, em fase gasosa.

A estabilidade energética relativa dos radicais nitrofenoxilo pode ser estimada, de modo semelhante ao que foi feito para os isómeros nitrofenol, através da variação de energia associada às reacções de separação de ligações:

$$C_6H_4NO_3^{\cdot} + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3O^{\cdot} + CH_3NO_2 \quad (7.80)$$

Na tabela 7.75 são apresentadas as energias associadas às reacções, BSE, a $T = 0$ K, para os três radicais nitrofenoxilo, obtidas com base nos cálculos de energia BP//RHF/6-31G*, B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* para todas as espécies envolvidas na reacção.

Tabela 7.75- BSE, a $T = 0$ K, para os radicais nitrofenoxilo (kJ·mol$^{-1}$).

| Radical | BSE | | |
|---|---|---|---|
| | BP//RHF/6-31G* [a)] | B3LYP/6-31G* //RHF/6-31G* [a)] | B3LYP/6-31G* //B3LYP/6-31G* |
| PhO$^{\cdot}$ | 380.9 | 378.5 | 399.7 |
| 2-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | 372.5 | 374.7 | 391.6 |
| 3-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | 395.3 | 400.9 | 413.8 |
| 4-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | 394.1 | 346.5 | 414.4 |

[a)] ROHF para os radicais.

Os três métodos de cálculo prevêem valores de BSE positivos que são uma medida da estabilização energética por deslocalização electrónica nos radicais fenoxilo relativamente às espécies do lado direito da equação. De acordo com os resultados BP//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* a introdução do grupo nitro no radical fenoxilo conduz a um aumento da energia BSE excepto para o isómero 2-nitrofenoxilo em que se observa uma diminuição relativamente ao valor para o radical fenoxilo. O método B3LYP//RHF/6-31G* prevê, também, uma significativa destabilização do radical 4-nitrofenoxilo contrariamente ao observado nos outros dois métodos (ver secção 7.6.4). Comparando as estimativas de BSE para os radicais e respectivos isómeros nitrofenol (tabela 7.72) pode verificar-se que estes são mais estabilizados pela introdução do grupo nitro que os radicais fenoxilo o que conduz necessariamente a um aumento da energia de dissociação homolítica da ligação O–H relativamente à do fenol.

### 7.6.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia da dissociação homolítica da ligação O–H para os nitrofenóis, $D_e$(O–H), e a entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H), são definidas, respectivamente, como a energia e a entalpia associadas à reacção de ruptura homolítica da ligação O–H seguidamente representada:

$$(NO_2)PhO–H \rightarrow (NO_2)PhO^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (7.81)$$

Os resultados dos cálculos DFT são apresentados na tabela 7.76.

O valor B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* da entalpia de dissociação O–H no fenol, 330.9 kJ·mol$^{-1}$, é inferior em 26 kJ·mol$^{-1}$ ao valor B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* e em 40 kJ·mol$^{-1}$ ao valor experimental recomendado 371.3 ± 2.3 kJ·mol$^{-1}$.[9]

A introdução do grupo nitro conduz a um aumento da energia de dissociação O–H, de acordo com o anteriormente previsto com base nas energias das reacções de separação de ligações para os radicais fenoxilo e para os respectivos fenóis. O efeito global da introdução do grupo nitro na energia de dissociação O–H pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção:

$$(NO_2)PhO–H + PhO^{\cdot} \rightarrow (NO_2)PhO^{\cdot} + PhO–H \qquad (7.82)$$

Os resultados obtidos são apresentados na mesma tabela nas colunas designadas por $\Delta D_h$(O–H). A introdução do grupo nitro representa um aumento da entalpia de dissociação O–H de cerca de 8 kJ·mol$^{-1}$ (para o 3-nitrofenol) até cerca de 53 kJ·mol$^{-1}$ (para o 2-nitrofenol), usando o método BP, e de cerca de 15 kJ·mol$^{-1}$ (para o 3-nitrofenol) até cerca de 60 kJ·mol$^{-1}$ (para o 2-nitrofenol), usando o método B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*.

Na tabela 7.76 também se encontram registados, para comparação, os valores médios de $\Delta D_h$(O–H) publicados recentemente por Santos e Simões.[9]

Tabela 7.76- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros nitrofenol ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BP//RHF/6-31G* [b] | | | B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* [b] | | | B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* | | | Ref. (9) [a] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) |
| PhOH | 391.9 | 366.9 | 0.0 | 381.8 | 356.8 | 0.0 | 359.3 | 330.9 | 0.0 | 0 |
| 2-($NO_2$)PhOH | 443.8 | 419.6 | 52.7 | 435.7 | 411.5 | 54.7 | 420.6 | 391.5 | 60.6 | -5 ± 8 |
| 3-($NO_2$)PhOH | 399.6 | 374.4 | 7.5 | 388.0 | 362.8 | 6.0 | 374.1 | 345.9 | 15.0 | 19 ± 8 |
| 4-($NO_2$)PhOH | 406.3 | 380.6 | 13.7 | 448.2 | 422.6 | 65.8 | 379.3 | 350.7 | 19.8 | 25 ± 8 |

[a] $D_h(PhO–H)_{exp.} = 371.3 \pm 2.3\ kJ \cdot mol^{-1}$ (9); [b] ROHF para as espécies radicalares.

As estimativas teóricas BP//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//B3LYP//6-31G* da energia de dissociação O–H relativa são concordantes quantitativamente com os valores recomendados excepto no caso do isómero 2-nitrofenol. Verifica-se, no entanto, que o valor recomendado neste caso se baseia em dois valores (um valor experimental, -5.4 $kJ \cdot mol^{-1}$,[17] (*very low pressure pyrolysis*) e um valor teórico obtido por um cálculo semiempírico AM1, 10.9 $kJ \cdot mol^{-1}$)[17] que se referem não à $\Delta D_h$(O–H) do 2-nitrofenol, mas à $\Delta D_h$(O–$CH_3$) do 1-metoxi-2-nitrobenzeno. Assim, o valor obtido neste trabalho para o 2-nitrofenol não é comparável ao valor recomendado, pois a ocorrência de uma forte ligação de hidrogénio intramolecular neste isómero estabiliza consideravelmente a espécie molecular, o que não se verifica no 1-metoxi-2-nitrobenzeno. Não foi encontrado na literatura qualquer valor experimental.

O valor de $\Delta D_h$(O–H) obtido para o 4-nitrofenol usando o método B3LYP//RHF/6-31G* é bastante diferente do obtido usando o método B3LYP/6-31G*//B3LYP//6-31G* e do valor recomendado.[9] Uma explicação para este resultado parece ser o facto de a geometria do radical ao nível ROHF/6-31G* (planar) ser diferente da geometria ao nível B3LYP/6-31G* (não-planar) (ver secção 7.6.2). Assim, o estudo seguinte do efeito do grupo nitro no fenol e no radical foi realizado usando apenas os métodos BP//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//B3LYP//6-31G*.

O efeito global do substituinte nitro no aumento da energia de dissociação homolítica da ligação O–H é resultado do efeito do substituinte na estabilidade energética do fenol e do respectivo radical fenoxilo. A análise qualitativa e quantitativa de cada um destes efeitos pode ser realizada a partir das energias associadas às reacções isodésmicas:

$$Ph(NO_2) + PhOH \rightarrow (NO_2)PhOH + PhH \qquad (7.83)$$

$$Ph(NO_2) + PhO^{\cdot} \rightarrow (NO_2)PhO^{\cdot} + PhH \qquad (7.84)$$

que representam, respectivamente, o efeito do substituinte nitro no fenol e no radical fenoxilo, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno. Os resultados desta análise do efeito do substituinte são apresentados na tabela 7.77 nas colunas designadas por $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ e $\Delta D_e(O–H)_{rad}$, respectivamente.

Tabela 7.77- Efeito energético do grupo nitro no fenol e no radical fenoxilo ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ | | $\Delta D_e(O–H)_{rad}$ | |
|---|---|---|---|---|
| Composto | BP//RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* | BP//RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* |
| PhOH | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-($NO_2$)PhOH | -22.3 | -24.4 | 29.6 | 36.9 |
| 3-($NO_2$)PhOH | -0.8 | -0.1 | 6.8 | 14.7 |
| 4-($NO_2$)PhOH | -6.4 | -5.9 | 7.9 | 14.1 |

Como se pode inferir dos resultados obtidos o aumento da energia de dissociação O–H parece resultar do efeito combinado de estabilização do fenol e de destabilização do radical pela introdução do substituinte nitro, ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo substituinte no benzeno. O fenol é estabilizado quando substituído nas posições *orto* e *para*, enquanto que na posição *meta* não se verifica qualquer efeito. Por outro lado, dado que o átomo de oxigénio no radical fenoxilo é um forte aceitador π o radical fenoxilo é sempre destabilizado pelo grupo nitro que também é um forte aceitador π. No radical 2-nitrofenoxilo as repulsões estereoquímicas entre o oxigénio e o grupo nitro contribuem para uma destabilização superior. Este efeito de destabilização do radical é dominante no aumento da energia de dissociação O–H.

A estabilidade relativa dos aniões nitrofenóxido pode, tal como para os nitrofenóis e radicais fenoxilo, ser estimada através da variação de energia associada às reacção de separação de ligações:

$$C_6H_4NO_3^- + 8CH_4 \rightarrow 3C_2H_6 + 3C_2H_4 + CH_3O^- + CH_3NO_2 \qquad (7.85)$$

As variações de energia associadas às reacções de separação de ligações para os aniões nitrofenóxido, BSE, a $T = 0$ K, obtidas com base nos cálculos de energia BP//RHF/6-31G* e B3LYP//RHF/6-31G*, são apresentadas na tabela 7.78.

Comparando os valores de BSE para os aniões fenóxido e para os fenóis, apresentados respectivamente nas tabelas 7.78 e 7.72 pode-se concluir que o anião fenóxido é mais estabilizado pelo substituinte nitro do que o fenol, o que tem como consequência um aumento da acidez dos nitrofenóis relativamente ao fenol.

Tabela 7.78- BSE, a $T = 0$ K, para os aniões nitrofenóxido ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | |
|---|---|---|
| Anião | BP//RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* |
| $PhO^-$ | 485.6 | 493.6 |
| $2\text{-}(NO_2)PhO^-$ | 696.0 | 650.4 |
| $3\text{-}(NO_2)PhO^-$ | 697.7 | 647.2 |
| $4\text{-}(NO_2)PhO^-$ | 745.7 | 695.2 |

### 7.6.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa dos nitrofenóis é definida pela variação da função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H:

$$(NO_2)PhO\text{–}H \rightarrow (NO_2)PhO^- + H^+ \qquad (7.86)$$

Os resultados obtidos usando os métodos BP//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*, são apresentados na tabela 7.79.

Tabela 7.79- Acidez absoluta e relativa, em fase gasosa, dos nitrofenóis, a $T = 298.15$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E$ | | $\Delta_{acid}G°$ | | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP | BP | B3LYP | Exp. | |
| | | | | | | | Ref. (26) | Ref. (10) |
| PhOH | 1475.0 | 1524.5 | 1415.9 | 1465.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| $2\text{-}(NO_2)PhOH$ | 1428.8 | 1473.4 | 1366.2 | 1410.8 | -49.7 | -54.5 | -58.2 | – |
| $3\text{-}(NO_2)PhOH$ | 1405.7 | 1455.2 | 1346.8 | 1396.3 | -69.1 | -69.0 | -65.7 | -60.2 |
| $4\text{-}(NO_2)PhOH$ | 1363.2 | 1412.9 | 1306.1 | 1355.8 | -109.8 | -109.5 | -107.9 | -87.4 |

Pode observar-se desta tabela que a introdução do grupo nitro no anel fenólico conduz a um aumento da acidez relativamente ao fenol, conforme previsto com base nas energias das reacções de separação de ligações para os fenóis e os aniões.

O efeito global do substituinte nitro na acidez do fenol pode ser determinado quantitativamente com base na variação da função de Gibbs associada à reacção

$$(NO_2)PhO{-}H + PhO^- \rightarrow (NO_2)PhO^- + PhO{-}H \qquad (7.87)$$

Os resultados obtidos para a acidez relativa dos nitrofenóis, com base nos cálculos de energia BP e B3LYP, são igualmente apresentados na tabela 7.79 onde também se encontram registados, para comparação, valores experimentais de acidez relativa, em fase gasosa.[10,26] Apesar de as estimativas teóricas BP e B3LYP para a acidez absoluta dos nitrofenóis serem quantitativamente diferentes as estimativas para a acidez relativa não diferem em mais de 5 $kJ{\cdot}mol^{-1}$. A introdução do grupo nitro provoca um aumento da acidez de cerca de 50 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o 3-nitrofenol até cerca de 110 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o 4-nitrofenol, usando o método de cálculo BP, e de cerca de 54 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o 3-nitrofenol até cerca de 110 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ para o 4-nitrofenol, usando o método de cálculo B3LYP.

Pode, também, observar-se da tabela 7.81 que as estimativas teóricas da acidez relativa em fase gasosa são, em geral, concordantes com os valores experimentais. No caso do 4-nitrofenol verifica-se uma diferença de 20 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ entre os valores experimentais. No entanto, as estimativas teóricas são concordantes com o valor experimental, -107.9 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, publicado por McMahon *et al.*[26]

O efeito global do substituinte nitro no aumento da acidez dos nitrofenóis relativamente ao fenol pode ser separado em duas componentes. Uma componente relativa ao efeito do grupo nitro no fenol

$$Ph(NO_2) + PhOH \rightarrow (NO_2)PhOH + PhH \qquad (7.88)$$

e outra componente relativa ao efeito do grupo nitro no anião fenóxido

$$Ph(NO_2) + PhO^- \rightarrow (NO_2)PhO^- + PhH \qquad (7.89)$$

ambos medidos relativamente ao efeito do mesmo grupo no benzeno. Os resultados deste estudo são apresentados na tabela 7.80 nas colunas designadas por $\Delta_{acid}E_{fenol}$ e $\Delta_{acid}E_{anião}$, respectivamente.

Tabela 7.80- Efeito do substituinte nitro no fenol e no anião fenóxido ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E_{fenol}$ | | $\Delta_{acid}E_{anião}$ | |
|---|---|---|---|---|
| Composto | BP | B3LYP | BP | B3LYP |
| 2-($NO_2$)PhOH | -22.3 | -21.3 | -68.5 | -72.4 |
| 3-($NO_2$)PhOH | -0.8 | 0.2 | -70.2 | -69.2 |
| 4-($NO_2$)PhOH | -6.4 | -5.7 | -118.2 | -117.2 |

Os resultados apresentados na tabela 7.80 mostram que o efeito global do substituinte no aumento da acidez é fundamentalmente determinado pelo efeito estabilizador no anião fenóxido e apenas ligeiramente pelo efeito exercido no fenol correspondente, tal como se verifica para os isómeros ciano e clorofenol. O efeito estabilizador do substituinte nitro no fenol é de apenas cerca de 22 $kJ \cdot mol^{-1}$ enquanto que no anião fenóxido o intervalo de estabilização é consideravelmente superior variando entre 68 a 118 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método BP (e entre 69 a 117 $kJ \cdot mol^{-1}$, usando o método B3LYP). A introdução do grupo nitro, um forte aceitador $\pi$, estabiliza consideravelmente o anião fenóxido por deslocalização da carga negativa no oxigénio sobre o sistema aromático $\pi$, e contribui significativamente para o aumento da acidez do fenol.

## 7.7- Cloronitrofenóis

### 7.7.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis de todos os isómeros cloronitrofenol assim como as dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa das geometrias usando os métodos RHF e ROHF, respectivamente, para os sistemas de camada fechada e para os sistemas de camada aberta, em conjunto com as bases de funções 3-21G* e 6-31G*. No caso do radical 4-cloro-2-nitrofenoxilo a conformação prevista ao nível 6-31G* é não planar e portanto, qualitativamente diferente da previsão planar obtida ao nível 3-21G*. Assim, foi necessário a construção da matriz hessiana 6-31G* para este isómero. Para incluir, pelo menos parcialmente, a correlação electrónica nos resultados 6-31G* realizaram-se cálculos de energia com o funcional B3LYP e a base de funções 6-31G*, para todos os isómeros cloronitrofenol, radicais fenoxilo e aniões fenóxido.

As energias electrónicas totais, 3-21G*, 6-31G* e B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* assim como as energias vibracionais do ponto-zero resultantes são apresentadas nas tabelas 7.81, 7.82 e 7.83, respectivamente, para todos os isómeros cloronitrofenol, radicais cloronitrofenoxilo e aniões cloronitrofenóxido.

### 7.7.2- Geometrias de equilíbrio

Na figura 7.6 encontra-se indicada a numeração atribuída aos átomos nos isómeros cloronitrofenol.

À excepção do isómero 3-cloro-2-nitrofenol, a ligação O–H de todos os isómeros cloronitrofenol é coplanar com o anel aromático. Este facto também observado nos isómeros monossubstituídos, clorofenol e nitrofenol, conduz a estabilização energética por deslocalização electrónica $\pi$ entre os electrões não emparelhados do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo e a nuvem electrónica $\pi$ do anel.

Tabela 7.81- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos isómeros cloronitrofenol.

| Fenol | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a] | $S_{total}$ [b] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-Cl-3-$NO_2$PhOH | -962.95625651 | -967.91231785 | -971.54281143 | 246.5683 | 270.761 | 399.104 |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH | -962.97411928 | -967.92936818 | -971.55682699 | 247.5498 | 271.588 | 398.215 |
| 2-Cl-5-$NO_2$PhOH | -962.97056748 | -967.92598404 | -971.55471984 | 247.8419 | 272.075 | 400.091 |
| 2-Cl-6-$NO_2$PhOH | -962.97723269 | -967.92676640 | -971.55803503 | 249.1412 | 272.165 | 390.769 |
| 3-Cl-2-$NO_2$PhOH | -962.96428888 | -967.91516938 | -971.54667529 | 248.3045 | 271.442 | 392.065 |
| 3-Cl-4-$NO_2$PhOH | -962.95841024 | -967.91452702 | -971.54302515 | 246.8032 | 271.024 | 402.766 |
| 3-Cl-5-$NO_2$PhOH | -962.96852626 | -967.92472314 | -971.55270197 | 246.1937 | 270.575 | 401.271 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | -962.97977961 | -967.93029691 | -971.56041864 | 249.9958 | 272.730 | 388.249 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | -962.95524474 | -967.91145513 | -971.54066383 | 247.8523 | 271.955 | 399.588 |
| 5-Cl-2-$NO_2$PhOH | -962.98101741 | -967.93207757 | -971.56229609 | 248.8100 | 271.884 | 391.484 |

[a] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ ; [b] ver capítulo 6- secção 6.7.2.

Tabela 7.82- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos radicais cloronitrofenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2-Cl-3-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.34193895 | -967.28058849 | -970.88884353 | 215.7281 | 238.910 |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.35473951 | -967.30015038 | -970.87991589 | 216.5580 | 239.662 |
| 2-Cl-5-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.35696856 | -967.30253811 | -970.90478808 | 216.4928 | 239.562 |
| 2-Cl-6-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.34244521 | -967.28910304 | -970.89407111 | 216.0092 | 239.256 |
| 3-Cl-2-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.32777945 | -967.28486150 | -970.88921518 | 215.8905 | 239.085 |
| 3-Cl-4-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.34257378 | -967.28966121 | -970.89162014 | 215.8330 | 239.050 |
| 3-Cl-5-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.35703485 | -967.30340895 | -970.90292367 | 216.0236 | 239.219 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.34561484 | -967.29248122 | -970.89579601 | 216.1824 | 239.842 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.34409165 | -967.29093979 | -970.89410414 | 216.0231 | 239.263 |
| 5-Cl-2-$NO_2$PhO$^{\bullet}$ | -962.34652682 | -967.29489917 | -970.88853157 | 215.4901 | 238.821 |

Tabela 7.83- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos aniões cloronitrofenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ //RHF/6-31G* | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-Cl-3-$NO_2$PhO$^-$ | -962.39592507 | -967.36020904 | -970.99543081 | 213.9223 | 237.343 | 395.103 |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhO$^-$ | -962.43546565 | -967.39415128 | -971.02725328 | 215.8996 | 239.102 | 392.767 |
| 2-Cl-5-$NO_2$PhO$^-$ | -962.41346265 | -967.37563831 | -971.01173044 | 214.6132 | 238.027 | 397.328 |
| 2-Cl-6-$NO_2$PhO$^-$ | -962.41881681 | -967.37659720 | -971.01038098 | 214.7499 | 238.085 | 396.126 |
| 3-Cl-2-$NO_2$PhO$^-$ | -962.39805068 | -967.36329510 | -970.99619362 | 213.6456 | 237.183 | 396.009 |
| 3-Cl-4-$NO_2$PhO$^-$ | -962.41867410 | -967.37866014 | -971.01364546 | 215.5738 | 238.761 | 394.510 |
| 3-Cl-5-$NO_2$PhO$^-$ | -962.41134735 | -967.37593857 | -971.01158191 | 215.9971 | 238.954 | 393.746 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhO$^-$ | -962.41894972 | -967.37820539 | -971.01067627 | 214.6024 | 238.121 | 397.378 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhO$^-$ | -962.39550762 | -967.36102725 | -970.99562265 | 214.2772 | 237.790 | 396.482 |
| 5-Cl-2-$NO_2$PhO$^-$ | -962.42030820 | -967.38049865 | -971.01353322 | 214.3950 | 237.850 | 396.859 |

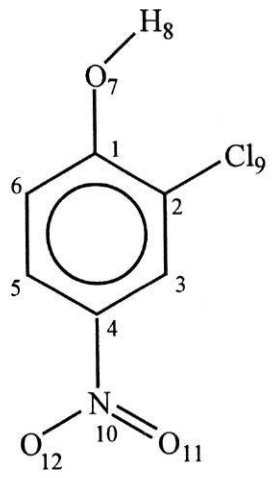



Figura 7.6- Esquema de numeração dos átomos nos cloronitrofenóis.

No isómero 3-cloro-2-nitrofenol o desvio da planaridade da ligação O–H (o ângulo diedro $C_2$–$C_1$–$O_7$–$H_8$ é de -15.2°) é devido provavelmente a repulsões estereoquímicas entre o grupo nitro e o átomo de cloro que se encontram situados em posições *orto* recíprocas e próximas do grupo hidroxilo.

O grupo nitro também se encontra no plano do anel aromático, excepto nos isómeros em que ocupa uma posição *orto* relativamente ao átomo de cloro. Nestes casos, que se referem aos isómeros 2-cloro-3-nitrofenol (ângulo diedro $C_4$–$C_3$–$N_{10}$–$O_{12}$ de 42.3°), 3-cloro-2-nitrofenol (ângulo diedro $C_3$–$C_2$–$N_{10}$–$O_{12}$ de 35.8°), 3-cloro-4-nitrofenol (ângulo diedro $C_5$–$C_4$–$N_{10}$–$O_{12}$ de 31.1°) e 4-cloro-3-nitrofenol (ângulo diedro $C_4$–$C_3$–$N_{10}$–$O_{12}$ de 41.2°), as repulsões estereoquímicas são minimizadas pelo arranjo do grupo nitro numa conformação fora do plano do anel aromático. Tal facto reflecte-se numa menor estabilidade termoquímica destes isómeros (ver tabela 7.85) relativamente aos restantes isómeros cloronitrofenol.

Nas conformações mais estáveis dos fenóis substituídos na posição *orto* a ligação O–H adopta uma conformação *cis* relativamente ao átomo de cloro ou ao grupo nitro favorecendo assim a formação de um ligação de hidrogénio intramolecular, O–H···Cl ou O–H···O, que contribuiu para uma maior estabilização energética destes compostos (ver tabela 7.85). No caso do isómero 2-cloro-6-nitrofenol a ligação O–H adopta a conformação *cis* relativamente ao grupo nitro que resulta da formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular mais forte e portanto energeticamente mais estabilizadora. A energia B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* da ligação de hidrogénio intramolecular no 2-nitrofenol é de 42.1 $kJ \cdot mol^{-1}$ e no 2-clorofenol é de apenas 12.7 $kJ \cdot mol^{-1}$. A distância entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o

átomo de oxigénio do grupo nitro varia entre 1.808 e 1.870 Å, para o grupo de isómeros estudado, e é inferior à distância entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de cloro, que varia entre 2.431 e 2.484 Å.

Para a estimativa teórica da barreira energética para rotação da ligação O–H, realizaram-se cálculos de energia B3LYP/6-31G* para todos os cloronitrofenóis, com as respectivas ligações O–H fixas num plano perpendicular ao plano do anel e com todos os restantes parâmetros geométricos fixos nos valores óptimos das conformações planares 6-31G*. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.84. Nesta tabela também se apresentam os valores das barreiras energéticas para a rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$(H), $\Delta_{rot}E$, estimados a partir das energias B3LYP/6-31G*, obtidas para as conformações perpendiculares (tabela 7.84) e planares (tabela 7.81), e os valores da barreira energética relativa, $\Delta(\Delta_{rot}E)$.

Tabela 7.84- Energia electrónica total (hartree) da conformação perpendicular e barreira energética para rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$(H) nos cloronitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | Conf. perpendicular | | |
|---|---|---|---|
| | $E_{B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*}$ | $\Delta_{rot}E$ [a)] | $\Delta(\Delta_{rot}E)$ [b)] |
| PhOH | -307.45504952 | 20.7 | 0.0 |
| 2-Cl-3-($NO_2$)PhOH | -971.53056489 | 32.2 | 11.5 |
| 2-Cl-4-($NO_2$)PhOH | -971.54350869 | 35.0 | 14.3 |
| 2-Cl-5-($NO_2$)PhOH | -971.54359823 | 29.2 | 8.5 |
| 2-Cl-6-($NO_2$)PhOH | -971.53267236 | 66.6 | 45.9 |
| 3-Cl-2-($NO_2$)PhOH | -971.52686673 | 52.0 | 31.3 |
| 3-Cl-4-($NO_2$)PhOH | -971.53326927 | 25.6 | 4.9 |
| 3-Cl-5-($NO_2$)PhOH | -971.54387412 | 23.2 | 2.5 |
| 4-Cl-2-($NO_2$)PhOH | -971.53402200 | 69.3 | 48.6 |
| 4-Cl-3-($NO_2$)PhOH | -971.53211344 | 22.4 | 1.7 |
| 5-Cl-2-($NO_2$)PhOH | -971.53552594 | 70.3 | 49.6 |

Os resultados obtidos para os fenóis substituídos na posição *orto* são superiores aos obtidos para o fenol e restantes isómeros, o que confirma a ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular. No entanto, a barreira nos isómeros cloronitrofenol, em que o grupo nitro ocupa a posição *orto*, é superior à dos isómeros em que o átomo de cloro ocupa a posição *orto*, o que se deve em grande parte ao facto de a ligação de hidrogénio intramolecular O–H···O ser mais forte do que a O–H···Cl.

Não foram encontrados na literatura quaisquer valores experimentais para estas barreiras.

### 7.7.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estimativa teórica exacta de entalpias de formação padrão requer o uso de reacções em que ocorra o mais possível, o cancelamento dos erros devidos à parcela da energia de correlação electrónica. No estudo da energética dos isómeros clorofenol e nitrofenol concluiu-se que as reacções que medem as interacções entre substituintes no anel benzénico, às quais corresponde a variação entálpica mais próxima de zero, permitem obter as melhores estimativas teóricas. Portanto, para os cloronitrofenóis consideraram-se apenas as seguintes reacções isodésmicas:

$$C_6H_4NO_3Cl + 2C_6H_6 \rightarrow C_6H_6O + C_6H_5NO_2 + C_6H_5Cl \qquad (7.90)$$

A variação energética associada a esta reacção é uma medida das interacções entre os grupos substituintes, hidroxilo, cloro e nitro, no anel benzénico e como as entalpias de formação padrão do fenol, nitrobenzeno, clorobenzeno e benzeno são bem conhecidas experimentalmente (encontram-se reunidas na tabela 7.7- secção 7.1.3) é possível estimar as entalpias de formação padrão, em fase gasosa, de todos os cloronitrofenóis, a $T = 298.15$ K. As energias de todas as espécies auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito para os cloronitrofenóis na secção 7.7.1 (resultados para o benzeno (secção 7.2.1-tabela 7.14), resultados para o nitrobenzeno (secção 7.6.1-tabela 7.66) e resultados para o clorobenzeno (secção 7.5.1-tabela 7.55).

As energias, a $T = 0$ K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T = 298.15$ K, $\Delta_r H°$, de reacção assim como as estimativas das entalpias molares de formação padrão, a $T = 298.15$ K, são apresentadas na tabela 7.85 onde também foram incluídos os valores experimentais de $\Delta_f H°_m(g)$ (ver capítulo 5- tabela 5.7).

Tabela 7.85- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos cloronitrofenóis, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | $\Delta_f H°_m(g)$ | $\Delta_f H°_m(g)_{exp.}$ |
|---|---|---|---|---|
| 2-Cl-3-$NO_2$PhOH | -35.4 | -34.9 | -107.2 | – |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH | 1.4 | 1.0 | -143.1 | -(139.0 ± 2.8) |
| 2-Cl-5-$NO_2$PhOH | -4.1 | -5.0 | -137.1 | – |
| 2-Cl-6-$NO_2$PhOH | 4.6 | 3.6 | -145.7 | – |
| 3-Cl-2-$NO_2$PhOH | -25.2 | -26.5 | -115.6 | – |
| 3-Cl-4-$NO_2$PhOH | -34.8 | -34.7 | -107.4 | – |
| 3-Cl-5-$NO_2$PhOH | -9.4 | -8.8 | -133.3 | – |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | 10.9 | 9.3 | -151.4 | -(149.2 ± 1.8) |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | -41.0 | -41.8 | -100.3 | -(108.8 ± 3.7) |
| 5-Cl-2-$NO_2$PhOH | 15.8 | 15.1 | -157.2 | – |

Como se pode observar da tabela as estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão são concordantes com os valores experimentais com um erro inferior a 8 kJ·mol$^{-1}$. Assim, admitindo uniformidade do conjunto de resultados é lícito supor que as estimativas B3LYP/6-31G* para os compostos não estudados experimentalmente são razoáveis e apresentam um erro que não excederá 8 kJ·mol$^{-1}$.

### 7.7.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia da dissociação homolítica da ligação O–H para os isómeros cloronitrofenol, $D_e$(O–H), e a entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H), são definidas, respectivamente, como a energia e a entalpia associadas à reacção de ruptura homolítica da ligação O–H:

$$Cl(NO_2)PhO–H \rightarrow Cl(NO_2)PhO^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (7.91)$$

Os resultados dos cálculos B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* referentes à energética da dissociação homolítica da ligação O–H são apresentados na tabela 7.86, onde também são apresentados os resultados B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* para as energias de dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros clorofenol e nitrofenol.

Conforme se concluiu para o 4-nitrofenol (em que o valor B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* de $\Delta D_h$(O–H) é consideravelmente superior ao valor recomendado) o resultado B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* para o 2-cloro-4-nitrofenol parece ser muito elevado. Assim, as geometrias de equilíbrio deste isómero e respectivo radical fenoxilo, também, foram obtidas usando a teoria de funcionais de densidade, com o funcional híbrido B3LYP e as bases de funções 6-31G*. As geometrias B3LYP/6-31G* foram caracterizadas como mínimos por construção e diagonalização das matrizes hessianas 6-31G*. As energias electrónicas totais, assim como as energias vibracionais do ponto-zero, são apresentadas na tabela 7.87.

Tabela 7.87- Energia electrónica total, $E_{B3LYP/6-31G*}$, (hartree) e energia vibracional do ponto zero (kJ·mol$^{-1}$) do 2-cloro-4-nitrofenol e respectivo radical fenoxilo. [a)]

| | $E_{B3LYP/6-31G*}$ | $E_{ZP/B3LYP/6-31G*}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|
| 2-Cl-4-($NO_2$)PhOH | -971.56343642 | 271.9652 | 294.254 |
| 2-Cl-4-($NO_2$)PhO$^{\cdot}$ | -970.91740568 | 236.4790 | 257.908 |
| PhH | -232.24864186 | – | – |
| PhCl | -691.84449481 | – | – |
| Ph($NO_2$) | -436.75054273 | – | – |

[a)] O 2-cloro-4-nitrofenol e o radical apresentam geometrias planares ao nível B3LYP/6-31G*.

Tabela 7.86- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos cloronitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Composto | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_e$(O–H)$_{fenol}$ | $\Delta D_e$(O–H)$_{rad}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 381.8 | 356.8 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-ClPhOH | 383.0 | 356.9 | 0.1 | -3.6 | -2.3 |
| 3-ClPhOH | 379.8 | 355.1 | -1.7 | 0.8 | -1.2 |
| 4-ClPhOH | 372.1 | 346.9 | -9.9 | 2.3 | -7.3 |
| 2-$NO_2$PhOH | 435.7 | 411.5 | 54.7 | -21.3 | 32.6 |
| 3-$NO_2$PhOH | 388.0 | 362.8 | 6.0 | 0.2 | 6.3 |
| 4-$NO_2$PhOH (B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*) | 448.2 | 422.6 | 65.8 | – | – |
| 4-$NO_2$PhOH (B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*) | 379.3 | 350.7 | 19.8 | -5.9 | 14.1 |
| 2-Cl-3-$NO_2$PhOH | 403.5 | 377.9 | 21.1 | 35.4 | 57.1 |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH (B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*) | 463.8 | 438.0 | 81.2 | – | – |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH (B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*) | 382.7 | 352.5 | 21.6 | -2.2 | 21.2 |
| 2-Cl-5-$NO_2$PhOH | 392.9 | 366.6 | 9.8 | 4.1 | 15.2 |
| 2-Cl-6-$NO_2$PhOH | 429.8 | 403.1 | 46.3 | -4.6 | 43.4 |
| 3-Cl-2-$NO_2$PhOH | 412.7 | 385.5 | 28.7 | 25.2 | 56.1 |
| 3-Cl-4-$NO_2$PhOH | 396.8 | 371.0 | 14.2 | 34.8 | 49.8 |
| 3-Cl-5-$NO_2$PhOH | 392.5 | 367.4 | 10.6 | 9.4 | 20.1 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | 431.5 | 404.8 | 48.0 | -10.9 | 38.8 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | 384.1 | 357.6 | 0.8 | 41.0 | 43.3 |
| 5-Cl-2-$NO_2$PhOH | 455.5 | 428.6 | 71.9 | -15.8 | 57.9 |

O resultado da $\Delta D_h$(O–H) B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* para o 2-cloro-4-nitrofenol, 21.6 kJ·mol$^{-1}$, sendo próximo do valor obtido ao mesmo nível para o 4-nitrofenol, 20.3 kJ·mol$^{-1}$, (concordante com o valor recomendado) parece ser mais fiável do que o resultado B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*. Esta diferença de resultados deve-se provavelmente ao facto de a geometria de a espécie radicalar descrita ao nível ROHF/6-31G* ser diferente da descrita ao nível B3LYP/6-31G*.

O efeito global da introdução simultânea do átomo de cloro e do grupo nitro na energia de dissociação homolítica da ligação O–H pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção:

$$Cl(NO_2)PhO–H + PhO^{\cdot} \rightarrow Cl(NO_2)PhO–H\ PhO^{\cdot} + PhOH \qquad (7.92)$$

Os resultados obtidos são apresentados na mesma tabela, na coluna designada por $\Delta D_h$(O–H). A introdução simultânea do átomo de cloro e do grupo nitro conduz a um aumento da energia de dissociação O–H, conforme o esperado com base no efeito isolado dos grupos substituintes na energia de dissociação O–H, de cerca de 1 (4-cloro-3-nitrofenol) a 72 kJ·mol$^{-1}$ (5-cloro-2-nitrofenol). Não se encontraram na literatura quaisquer valores experimentais de $\Delta D_h$(O–H) para os cloronitrofenóis.

A energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos cloronitrofenóis é resultado do efeito dos substituintes quer na estabilidade do fenol quer na estabilidade da respectiva espécie radicalar. A análise quantitativa de cada um destes efeitos pode ser realizada a partir das energias associadas às reacções isodésmicas:

$$PhCl + Ph(NO_2) + PhOH \rightarrow Cl(NO_2)PhOH + 2PhH \qquad (7.93)$$

$$PhCl + Ph(NO_2) + PhO^{\cdot} \rightarrow Cl(NO_2)PhO^{\cdot} + 2PhH \qquad (7.94)$$

que representam, respectivamente, o efeito da introdução simultânea dos substituintes cloro e nitro no fenol e no radical, relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Os resultados desta análise do efeito do substituinte são, também, apresentados na tabela 7.86 nas colunas designadas por $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ e $\Delta D_e(O–H)_{rad}$, respectivamente.

Pode-se facilmente verificar que, dependendo da posição dos grupos substituintes, o fenol é ou estabilizado (entre cerca de 3 a 16 kJ·mol$^{-1}$) ou destabilizado (entre cerca de 4 a 41

$kJ \cdot mol^{-1}$) pelos dois substituintes. Por outro lado, os respectivos radicais são sempre destabilizados pelos substituintes (entre cerca de 15 a 58 $kJ \cdot mol^{-1}$), tal como se verifica nos radicais nitrofenoxilo. O efeito dominante no aumento da energia de dissociação O–H é em todos os isómeros a destabilização do radical fenoxilo.

### 7.7.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa dos cloronitrofenóis pode estimar-se a partir da variação da função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H:

$$Cl(NO_2)PhO{-}H \rightarrow Cl(NO_2)PhO^- + H^+ \qquad (7.95)$$

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.88.

A introdução simultânea do átomo de cloro e do grupo nitro no anel fenólico conduz a um aumento da acidez relativamente ao fenol, tal como se observa para os fenóis monossubstituídos. A estimativa teórica da acidez absoluta para o isómero 2-cloro-4-nitrofenol, 1333.2 $kJ \cdot mol^{-1}$, é concordante com um valor experimental existente numa compilação de Lias *et al.*,[13] $1322 \pm 8.4$ $kJ \cdot mol^{-1}$.

O efeito global dos substituintes na acidez do fenol pode ser determinado quantitativamente por cálculo da variação da função de Gibbs para a reacção

$$Cl(NO_2)PhO{-}H + PhO^- \rightarrow Cl(NO_2)PhO^- + PhO{-}H \qquad (7.96)$$

que corresponde à diferença entre a função de Gibbs associada à reacção (7.96) para o cloronitrofenol e a função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H no fenol. Os resultados obtidos também são apresentados na tabela 7.88.

Tabela 7.88- Acidez em fase gasosa dos cloronitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E$ | $\Delta_{acid}G°$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | $\Delta_{acid}E_{fenol}$ | $\Delta_{acid}E_{anião}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 1524.5 | 1465.3 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-ClPhOH | 1492.9 | 1433.1 | -32.2 | -3.6 | -35.1 |
| 3-ClPhOH | 1484.1 | 1426.0 | -39.4 | 0.8 | -39.6 |
| 4-ClPhOH | 1488.9 | 1430.2 | -35.2 | 2.3 | -33.3 |
| 2-$NO_2$PhOH | 1473.4 | 1410.8 | -54.5 | -21.3 | -72.4 |
| 3-$NO_2$PhOH | 1455.2 | 1396.3 | -69.0 | 0.2 | -69.2 |
| 4-$NO_2$PhOH | 1412.9 | 1355.8 | -109.5 | -5.7 | -117.2 |
| 2-Cl-3-$NO_2$PhOH | 1437.1 | 1378.6 | -86.7 | 35.4 | -12.4 |
| 2-Cl-4-$NO_2$PhOH | 1390.4 | 1333.2 | -132.1 | -1.4 | -32.3 |
| 2-Cl-5-$NO_2$PhOH | 1425.6 | 1366.1 | -99.2 | 4.1 | -22.6 |
| 2-Cl-6-$NO_2$PhOH | 1437.9 | 1375.9 | -89.4 | -4.6 | -21.7 |
| 3-Cl-2-$NO_2$PhOH | 1445.3 | 1382.6 | -82.7 | 25.2 | -12.9 |
| 3-Cl-4-$NO_2$PhOH | 1389.9 | 1333.8 | -131.5 | 34.8 | -23.8 |
| 3-Cl-5-$NO_2$PhOH | 1420.7 | 1365.0 | -100.3 | 9.4 | -22.5 |
| 4-Cl-2-$NO_2$PhOH | 1443.3 | 1379.7 | -85.6 | -10.9 | -21.9 |
| 4-Cl-3-$NO_2$PhOH | 1431.0 | 1371.5 | -93.8 | 41.0 | -12.5 |
| 5-Cl-2-$NO_2$PhOH | 1440.8 | 1378.9 | -86.4 | -15.8 | -23.7 |

Pode observar-se desta tabela que a introdução dos substituintes provoca um aumento da acidez de cerca de 83 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para o 3-cloro-2-nitrofenol) até cerca de 132 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para o 2-cloro-4-nitrofenol e o 3-cloro-4-nitrofenol). Este efeito é consideravelmente superior ao observado para os fenóis monossubstituídos: entre 32 a 39 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para os clorofenóis) e entre 54 a 109 $kJ \cdot mol^{-1}$ (para os nitrofenóis).

O efeito global dos substituintes no aumento da acidez relativamente ao fenol é resultado do efeito daqueles no fenol e no respectivo anião fenóxido. A importância de cada um destes efeitos pode ser avaliada com base na energia das reacções:

$$PhCl + Ph(NO_2) + PhOH \rightarrow Cl(NO_2)PhOH + 2PhH \qquad (7.97)$$

$$PhCl + Ph(NO_2) + PhO^- \rightarrow Cl(NO_2)PhO^- + 2PhH \quad (7.98)$$

que representam, respectivamente, o efeito dos substituintes no fenol e no anião, ambos medidos relativamente ao mesmo efeito no benzeno. Os resultados deste estudo também são apresentados na tabela 7.88, nas colunas designadas por $\Delta_{acid}E_{fenol}$ e $\Delta_{acid}E_{anião}$, respectivamente.

O aumento da acidez resulta da combinação dos efeitos de destabilização no fenol (excepto em alguns isómeros que são ligeiramente estabilizados) e da estabilização do anião fenóxido correspondente. Verifica-se que ocorre sempre estabilização do anião pelos substituintes: aproximadamente de 12 a 32 $kJ \cdot mol^{-1}$. Por outro lado, o fenol é quase sempre destabilizado pelos substituintes, com excepção dos isómeros 2-cloro-4-nitrofenol, 2-cloro-6-nitrofenol, 4-cloro-2-nitrofenol e 5-cloro-2-nitrofenol que são estabilizados em cerca de 3 a 16 $kJ \cdot mol^{-1}$. A destabilização das moléculas varia entre 4 e 41 $kJ \cdot mol^{-1}$. O efeito dominante é a estabilização do anião (tal como se verifica para os fenóis monossubstituídos), excepto nos isómeros 2-cloro-3-nitrofenol, 3-cloro-2-nitrofenol, 3-cloro-4-nitrofenol e 4-cloro-3-nitrofenol em que o efeito dominante é a destabilização do fenol. Nestes isómeros, as repulsões estereoquímicas entre o átomo de cloro e o grupo nitro são a contribuição maioritária para a destabilização da molécula.

## 7.8- Metoxinitrofenóis

### 7.8.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis de todos os isómeros metoxinitrofenol assim como as dos respectivos radicais fenoxilo e aniões fenóxido foram obtidas por optimização completa de geometrias usando os métodos RHF e ROHF, respectivamente, para os sistemas de camada fechada e para os sistemas de camada aberta, em conjunto com as bases de funções 3-21G* e 6-31G*. Para ter em conta, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela da energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando os métodos de cálculo BP e B3LYP, para todos os isómeros metoxinitrofenol. Para os radicais fenoxilo e aniões fenóxido usou-se apenas o método de cálculo BP.

As energias electrónicas totais, assim como as energias vibracionais do ponto-zero resultantes, são apresentadas nas tabelas 7.89, 7.90 e 7.91, respectivamente, para todos isómeros metoxinitrofenol, radicais metoxinitrofenoxilo e aniões metoxinitrofenóxido.

### 7.8.2- Geometrias de equilíbrio

Na figura 7.7 encontra-se indicada a numeração dos átomos.

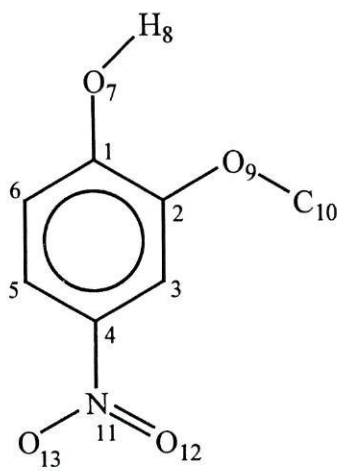



Figura 7.7- Esquema de numeração dos átomos nos metoxinitrofenóis.

Tabela 7.89- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) para os metoxinitrofenóis.

| Fenol | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a)] | $S_{total}$ [b)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-MeO-3-$NO_2$PhOH | -619.39857585 | -622.89959808 | -626.70398960 | -626.47213070 | 354.2466 | 382.158 | 425.753 |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH | -619.41200780 | -622.91372497 | -626.71985239 | -626.48716614 | 355.1715 | 382.956 | 425.096 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH | -619.40943977 | -622.91166684 | -626.71787906 | -626.48518722 | 354.7994 | 382.818 | 426.663 |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhOH | -619.40954153 | -622.90749261 | -626.71334863 | -626.48217930 | 354.9678 | 382.340 | 421.347 |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhOH | -619.40448920 | -622.90301925 | -626.70696091 | -626.47598180 | 354.5489 | 381.854 | 419.301 |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhOH | -619.39738935 | -622.90305803 | -626.70707341 | -626.47472358 | 354.0872 | 382.255 | 430.698 |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhOH | -619.40462279 | -622.90941012 | -626.71486820 | -626.48267339 | 353.4358 | 381.740 | 428.339 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH | -619.41312704 | -622.91187360 | -626.72117596 | -626.48880210 | 355.4491 | 382.670 | 420.393 |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhOH | -619.38991166 | -622.89553888 | -626.70242182 | -626.46847730 | 353.0222 | 381.209 | 422.994 |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhOH | -619.42148519 | -622.92056082 | -626.72640502 | -626.49481682 | 356.2890 | 383.134 | 415.561 |

[a)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ ; [b)] ver capítulo 6- secção 6.7.2.

Tabela 7.90- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) para os radicais metoxinitrofenoxilo.

| Radical | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2-MeO-3-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.78375484 | -622.27804523 | -626.05568125 | 321.7437 | 349.397 |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.79021388 | -622.28578357 | -626.06947177 | 323.4295 | 350.513 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.79877053 | -622.29109210 | -626.07400349 | 323.8124 | 350.833 |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.78137606 | -622.27579242 | -626.06462623 | 323.4271 | 350.471 |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.77435250 | -622.27121463 | -626.04942003 | 321.4117 | 349.059 |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.78091779 | -622.27737207 | -626.05768259 | 322.6992 | 350.045 |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.79316221 | -622.28776472 | -626.06406016 | 323.3763 | 350.204 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.78290191 | -622.27963644 | -626.06519379 | 322.6403 | 349.896 |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.78389556 | -622.28079389 | -626.06330963 | 322.7293 | 350.087 |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhO$^\bullet$ | -618.78648397 | -622.28340551 | -626.05374077 | 322.6625 | 349.812 |

Tabela 7.91- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) para os aniões metoxinitrofenóxido.

| Anião | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ | $S_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-MeO-3-$NO_2$PhO$^-$ | -618.82318970 | -622.33609621 | -626.16682802 | 320.1319 | 347.367 | 418.663 |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhO$^-$ | -618.85637107 | -622.36418508 | -626.19337477 | 322.8707 | 349.088 | 408.783 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhO$^-$ | -618.83610300 | -622.34619578 | -626.19337477 | 321.4878 | 348.127 | 414.115 |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhO$^-$ | -618.84150612 | -622.34802821 | -626.17173558 | 320.7955 | 347.961 | 421.994 |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhO$^-$ | -618.82956097 | -622.34085706 | -626.16576408 | 320.0027 | 347.421 | 421.099 |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhO$^-$ | -618.85045538 | -622.35785934 | -626.18481657 | 322.2634 | 349.274 | 419.962 |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhO$^-$ | -618.83522174 | -622.34873698 | -626.17862863 | 320.2396 | 347.661 | 425.383 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhO$^-$ | -618.83720079 | -622.34579558 | -626.17272261 | 319.6248 | 347.365 | 427.993 |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhO$^-$ | -618.82022978 | -622.33332195 | -626.16397249 | 320.0193 | 347.354 | 420.681 |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhO$^-$ | -618.84751060 | -622.35642217 | -626.18094176 | 321.2167 | 348.444 | 422.035 |

As geometrias obtidas para os isómeros metoxinitrofenol indicam que a orientação dos grupos hidroxilo, metoxilo e nitro são determinadas pelo balanço de duas interacções: (1) a estabilização por deslocalização electrónica entre o sistema aromático π e os três grupos substituintes: hidroxilo (dador π), grupo metoxilo (dador π) e o grupo nitro (aceitador π) e (2) interacções repulsivas entre grupos em posições adjacentes que contribuem para a não planaridade de um ou mais dos grupos substituintes.

Os efeitos deste balanço são evidentes nos ângulos diedros que definem a orientação dos grupos metoxilo e nitro.

No caso dos isómeros 2-metoxi-4-nitro-, 2-metoxi-5-nitro-, 3-metoxi-5-nitro-, 4-metoxi-2-nitro- e 5-metoxi-2-nitrofenol as repulsões estereoquímicas entre grupos em posição *orto* não são significativas e a geometria óptima é consequentemente planar, na qual a estabilização por deslocalização electrónica electrónica π entre os grupos substituintes e o anel aromático é máxima.

As repulsões estereoquímicas entre grupos adjacentes nos isómeros 2-metoxi-3-nitro- (ângulos diedros: $C_2$–$C_1$–$O_7$–$H_8$ 15.8°; $C_3$–$C_2$–$O_9$–$C_{10}$ -94.9°; $C_4$–$C_3$–$N_{11}$–$O_{13}$ 32.2°) e 3-metoxi-2-nitrofenol (ângulos diedros: $C_2$–$C_1$–$O_7$–$H_8$ -13.9°; $C_4$–$C_3$–$O_9$–$C_{10}$ 77.5°; $C_3$–$C_2$–$N_{11}$–$O_{13}$ 32.6°) são minimizadas pelo arranjo não planar dos três grupos substituintes, enquanto que nos isómeros 3-metoxi-4-nitro- (ângulo diedro $C_5$–$C_4$–$N_{11}$–$O_{13}$ 27.1°) e 4-metoxi-3-nitrofenol (ângulo diedro $C_4$–$C_3$–$N_{11}$–$O_{13}$ -37.7°) pelo arranjo não planar do grupo nitro e no isómero 2-metoxi-6-nitrofenol pelo arranjo não planar do grupo metoxilo (ângulo diedro $C_1$–$C_6$–$O_9$–$C_{10}$ 79.3°).

Pode também observar-se que nos fenóis substituídos na posição *orto* o grupo hidroxilo adopta uma conformação *cis* relativamente ao grupo metoxilo ou ao grupo nitro, favorecendo assim a formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular que representa uma maior estabilização energética do isómero substituído naquela posição. No isómero 2-metoxi-6-nitrofenol a ligação O–H adopta uma conformação *cis* relativamente ao grupo nitro que é consequência da formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular mais forte (energia da ligação de hidrogénio intramolecular no 2-nitrofenol: 47.0 $kJ \cdot mol^{-1}$ (BP//RHF/6-31G*) e 42.1 $kJ \cdot mol^{-1}$, (B3LYP//RHF/6-31G*); no 2-metoxifenol (18.7 $kJ \cdot mol^{-1}$ (BP//RHF/6-31G*) e 19.4 $kJ \cdot mol^{-1}$ (B3LYP//RHF/6-31G*)). A distância entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de oxigénio do grupo nitro, 1.814-1.863 Å, é inferior à distância entre o átomo de hidrogénio do grupo hidroxilo e o átomo de oxigénio do grupo metoxilo, 2.206-2.129 Å.

Para a estimativa teórica da barreira energética de rotação da ligação O–H realizaram-se cálculos de energia B3LYP/6-31G*, para todos os metoxinitrofenóis, com as respectivas ligações O–H fixas num plano perpendicular ao plano do anel e com todos os restantes parâmetros geométricos fixos nos valores óptimos das conformações planares 6-31G*. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 7.92. Nesta tabela também se apresentam os valores das barreiras energéticas para a rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$(H) nos metoxinitrofenóis, $\Delta_{rot}E$, estimados a partir das energias B3LYP/6-31G* obtidas para as conformações perpendiculares (tabela 7.92) e planares (tabela 7.89), e ainda os valores da barreira energética dos fenóis substituídos relativamente à do fenol, $\Delta(\Delta_{rot}E)$.

Tabela 7.92- Energia electrónica total (hartree) da conformação perpendicular e barreira energética para rotação em torno da ligação $C_1$–$O_7$(H) nos metoxinitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | Conf. perpendicular | | |
|---|---|---|---|
| | $E_{B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*}$ | $\Delta_{rot}E$ [a)] | $\Delta(\Delta_{rot}E)$ [b)] |
| PhOH | -307.45504952 | 20.7 | 0.0 |
| 2-MeO-3-$NO_2$PhOH | -626.45748167 | 38.5 | 17.8 |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH | -626.47179111 | 40.4 | 19.7 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH | -626.47272997 | 32.7 | 12.0 |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhOH | -626.45408391 | 73.8 | 53.1 |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhOH | -626.45515491 | 54.7 | 34.0 |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhOH | -626.46451580 | 26.8 | 6.1 |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhOH | -626.47391750 | 23.0 | 2.3 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH | -626.46342792 | 66.6 | 45.9 |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhOH | -626.46073429 | 20.3 | -0.4 |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhOH | -626.46634840 | 74.7 | 54.0 |

Os resultados obtidos para os fenóis substituídos na posição *orto* são superiores, aos obtidos para o fenol e para os restantes isómeros, o que confirma a existência de uma ligação

de hidrogénio intramolecular. No entanto, a barreira rotacional nos isómeros metoxinitrofenol, nos quais o grupo nitro ocupa a posição *orto*, é superior à barreira dos isómeros, nos quais aquela posição é ocupada pelo grupo metoxilo, o que se deve em grande parte à formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular O–H···O mais forte.

Não foram encontrados na literatura quaisquer valores experimentais para estas barreiras.

### 7.8.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

Considerando as seguintes reacções isodésmicas para os metoxinitrofenóis:

$$C_7H_7NO_4 + 2C_6H_6 \rightarrow C_6H_6O + C_6H_5NO_2 + C_6H_5OCH_3 \qquad (7.99)$$

Estas reacções são uma medida das interacções entre grupos substituintes no anel benzénico e, dado que as entalpias de formação padrão do fenol, nitrobenzeno, metoxibenzeno e benzeno são bem conhecidas experimentalmente (ver secção 7.1.3- tabela 7.7), é possível estimar as entalpias de formação padrão, em fase gasosa, de todos os isómeros metoxinitrofenol, a $T$ = 298.15 K. As energias de todas as espécies auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.8.1 para os metoxinitrofenóis (resultados para o benzeno e metoxibenzeno (secção 7.2.1-tabela 7.14) e resultados para o nitrobenzeno (secção 7.6.1-tabela 7.66)). As energias, $\Delta_r E$, e as entalpias, $\Delta_r H^\circ$, de reacção, respectivamente, a $T$ = 0 K e a $T$ = 298.15 K, assim como as estimativas das entalpias de formação padrão são apresentadas na tabela 7.93 em conjunto com os valores experimentais existentes (ver capítulo 5- tabela 5.6).

Tabela 7.93- Estimativa teórica das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, dos metoxinitrofenóis, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ \text{K})$ | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ \text{K})$ | | $\Delta_f H°_m$ | | $\Delta_f H°_m(g)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | BP | B3LYP | BP | B3LYP | BP | B3LYP | exp. |
| 2-MeO-3-$NO_2$PhOH | -24.0 | -26.6 | -24.3 | -26.9 | -237.7 | -235.1 | – |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH | 17.6 | 12.9 | 16.5 | 11.8 | -278.5 | -273.8 | -(277.6 ± 2.7) |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH | 12.5 | 7.7 | 11.5 | 6.7 | -273.5 | -268.7 | -(267.9 ± 2.7) |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhOH | 0.6 | -0.2 | 0.1 | -0.7 | -262.1 | -261.3 | – |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhOH | -16.2 | -16.5 | -16.2 | -16.5 | -245.8 | -245.5 | – |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhOH | -15.9 | -19.8 | -16.3 | -20.2 | -245.7 | -241.8 | – |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhOH | 4.5 | 1.1 | 4.7 | 1.2 | -266.7 | -263.2 | – |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH | 21.1 | 17.2 | 20.3 | 16.4 | -282.3 | -278.4 | -(273.5 ± 2.2) |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhOH | -28.1 | -36.2 | -27.5 | -35.5 | -234.5 | -226.5 | – |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhOH | 34.8 | 33.0 | 33.6 | 31.7 | -295.6 | -293.7 | – |

As estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão são concordantes com os valores experimentais, com um desvio inferior a 9 kJ·mol$^{-1}$ usando o método BP e com um desvio inferior a 5 kJ·mol$^{-1}$ usando o método B3LYP. Desta forma, pode concluir-se que as estimativas teóricas para os compostos metoxinitrofenol não estudados experimentalmente são bastante confiáveis.

### 7.8.4- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H

A energia da dissociação homolítica da ligação O–H nos isómeros metoxinitrofenol, $D_e$(O–H), e a entalpia da dissociação, a $T$ = 298.15 K, $D_h$(O–H), são definidas, respectivamente, como a energia e a entalpia associadas à reacção de ruptura homolítica da ligação O–H:

$$(OCH_3)(NO_2)PhO{-}H \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhO^{\cdot} + H^{\cdot} \qquad (7.100)$$

Os resultados dos cálculos são apresentados na tabela 7.94 onde, também, são apresentados os resultados para as energias de dissociação homolítica da ligação O–H nos fenóis monossubstituídos, metoxi- e nitrofenol.

Tabela 7.94- Energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos metoxinitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Composto | $D_e$(O–H) | $D_h$(O–H) | $\Delta D_h$(O–H) | $\Delta D_e(O–H)_{fenol}$ | $\Delta D_e(O–H)_{rad}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 391.9 | 366.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-MeOPhOH | 369.0 | 343.1 | -23.8 | -5.8 | -28.7 |
| 3-MeOPhOH | 378.4 | 353.4 | -13.5 | -1.8 | -15.3 |
| 4-MeOPhOH | 354.9 | 330.3 | -36.6 | 6.3 | -30.7 |
| 2-$NO_2$PhOH | 443.8 | 419.6 | 52.7 | -22.3 | 29.6 |
| 3-$NO_2$PhOH | 399.6 | 374.4 | 7.5 | -0.8 | 6.8 |
| 4-$NO_2$PhOH | 406.3 | 380.6 | 13.7 | -6.4 | 7.9 |
| 2-MeO-3-$NO_2$PhOH | 393.6 | 367.1 | 0.2 | 24.0 | 25.7 |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH | 399.1 | 372.8 | 5.9 | -17.6 | -10.5 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH | 382.0 | 356.2 | -10.7 | -12.5 | -22.4 |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhOH | 394.7 | 369.0 | 2.1 | -0.6 | 2.2 |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhOH | 417.9 | 391.3 | 24.4 | 16.2 | 42.1 |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhOH | 396.5 | 371.5 | 4.6 | 15.9 | 20.4 |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhOH | 400.2 | 374.9 | 8.0 | -4.5 | 3.7 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH | 413.8 | 387.2 | 20.3 | -21.1 | 0.7 |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhOH | 369.5 | 344.6 | -22.3 | 28.1 | 5.7 |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhOH | 457.6 | 430.4 | 63.5 | -34.8 | 30.8 |

A introdução simultânea dos grupos metoxilo e nitro conduz a um aumento da energia de dissociação homolítica da ligação O–H, excepto nos isómeros 2-metoxi-5-nitrofenol e 4-metoxi-3-nitrofenol.

O efeito global da introdução simultânea dos grupos metoxilo e nitro na energia de dissociação O–H pode ser determinado quantitativamente a partir da variação de entalpia associada à reacção:

$$(OCH_3)(NO_2)PhO{-}H + PhO^{\cdot} \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhO^{\cdot} + PhOH \qquad (7.101)$$

Os resultados obtidos $\Delta D_h$(O–H) são apresentados na mesma tabela. A introdução simultânea dos grupos metoxilo e nitro conduz a um aumento da energia de dissociação O–H, de 2 a 64 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, excepto para os isómeros 2-metoxi-5-nitro- e 4-metoxi-3-nitrofenol, em que se verifica uma diminuição da energia de dissociação O–H. Não se encontraram na literatura quaisquer valores experimentais de $\Delta D_h$(O–H) para os metoxinitrofenóis.

A energia de dissociação homolítica da ligação O–H nos metoxinitrofenóis é resultado do efeito dos substituintes quer na estabilidade do fenol quer na estabilidade da respectiva espécie radicalar. A análise quantitativa de cada um destes efeitos pode ser realizada a partir do cálculo das energias associadas às reacções isodésmicas:

$$PhOCH_3 + Ph(NO_2) + PhOH \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhOH + 2PhH \qquad (7.102)$$

$$PhOCH_3 + Ph(NO_2) + PhO^{\cdot} \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhO^{\cdot} + 2PhH \qquad (7.103)$$

que representam, respectivamente, o efeito dos substituintes metoxilo e nitro no fenol e no radical, relativamente ao efeito dos substituintes no benzeno. Os resultados desta análise do efeito do substituinte são, também, apresentados na tabela 7.94 nas colunas designadas por $\Delta D_e(O{-}H)_{fenol}$ e $\Delta D_e(O{-}H)_{rad}$, respectivamente.

Pode-se facilmente verificar que, dependendo da posição dos grupos substituintes, o fenol e o respectivo radical fenoxilo são ou estabilizados ou destabilizados pelos substituintes. Verifica-se, no entanto, que as espécies radicalares são mais destabilizadas que as moléculas (excepto nos isómeros 2-metoxi-5-nitro- e 4-metoxi-3-nitrofenol em que se observa o contrário). O efeito dominante na energia de dissociação O–H é, na maioria dos isómeros, a destabilização do radical fenoxilo.

### 7.8.5- Acidez em fase gasosa

A acidez absoluta em fase gasosa dos metoxinitrofenóis pode ser estimada através da variação da função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H:

$$(OCH_3)(NO_2)PhO{-}H \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhO^- + H^+ \qquad (7.104)$$

Os resultados obtidos para a acidez absoluta dos metoxinitrofenóis são apresentados na tabela 7.95.

A introdução simultânea dos grupos metoxilo e nitro no anel fenólico conduz a um aumento da acidez relativamente ao fenol, tal como se observa para os fenóis monossubstituídos.

O efeito global dos substituintes na acidez do fenol pode ser determinado quantitativamente com base na variação da função de Gibbs para a reacção

$$(OCH_3)(NO_2)PhO{-}H + PhO^- \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhO^- + PhO{-}H \qquad (7.105)$$

que corresponde à diferença entre a função de Gibbs associada à reacção (7.105) para o metoxinitrofenol e a função de Gibbs associada à reacção de ruptura heterolítica da ligação O–H no fenol. Os resultados obtidos, com base nos cálculos BP, para a acidez relativa são apresentados na tabela 7.95.

Pode observar-se desta tabela que a introdução dos grupos substituintes provoca um aumento da acidez de 40 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (para o 4-metoxi-2-nitrofenol) a 100 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ (para o 3-metoxi-4-nitrofenol). Este efeito é próximo do observado para os nitrofenóis (entre 50 e 110 $kJ{\cdot}mol^{-1}$) dado que o efeito do grupo metoxilo é pequeno como se concluiu para os isómeros metoxifenol.

O efeito global dos substituintes no aumento da acidez relativamente ao fenol é resultado do efeito daqueles no fenol e no respectivo anião fenóxido. A importância de cada um destes efeitos pode ser avaliada por cálculo das energias das reacções:

$$PhOCH_3 + Ph(NO_2) + PhOH \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhOH + 2PhH \qquad (7.106)$$

$$PhOCH_3 + Ph(NO_2) + PhO^- \rightarrow (OCH_3)(NO_2)PhO^- + 2PhH \qquad (7.107)$$

Tabela 7.95- Acidez em fase gasosa dos metoxinitrofenóis ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{acid}E$ | $\Delta_{acid}G°$ | $\Delta(\Delta_{acid}G°)$ | $\Delta_{acid}E_{fenol}$ | $\Delta_{acid}E_{anião}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| PhOH | 1475.0 | 1415.9 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 2-MeOPhOH | 1480.9 | 1423.1 | 7.2 | -5.8 | 0.1 |
| 3-MeOPhOH | 1471.2 | 1412.0 | -3.9 | -1.8 | -5.6 |
| 4-MeOPhOH | 1479.7 | 1419.2 | 3.3 | 6.3 | 11.0 |
| 2-$NO_2$PhOH | 1428.8 | 1366.2 | -49.7 | -22.3 | -68.5 |
| 3-$NO_2$PhOH | 1405.7 | 1346.8 | -69.1 | -0.8 | -70.2 |
| 4-$NO_2$PhOH | 1363.2 | 1306.1 | -109.8 | -6.4 | -118.2 |
| 2-MeO-3-$NO_2$PhOH | 1410.3 | 1351.4 | -64.5 | 24.0 | -40.7 |
| 2-MeO-4-$NO_2$PhOH | 1382.3 | 1327.0 | -88.9 | -17.6 | -110.4 |
| 2-MeO-5-$NO_2$PhOH | 1377.1 | 1319.8 | -96.0 | -12.5 | -110.4 |
| 2-MeO-6-$NO_2$PhOH | 1422.0 | 1360.5 | -55.4 | -0.6 | -53.6 |
| 3-MeO-2-$NO_2$PhOH | 1420.9 | 1359.7 | -56.2 | 16.2 | -37.9 |
| 3-MeO-4-$NO_2$PhOH | 1371.2 | 1316.2 | -99.7 | 15.9 | -87.9 |
| 3-MeO-5-$NO_2$PhOH | 1407.9 | 1348.4 | -67.5 | -4.5 | -71.7 |
| 4-MeO-2-$NO_2$PhOH | 1440.0 | 1376.1 | -39.8 | -21.1 | -56.2 |
| 4-MeO-3-$NO_2$PhOH | 1413.7 | 1354.2 | -61.6 | 28.1 | -33.2 |
| 5-MeO-2-$NO_2$PhOH | 1432.1 | 1369.2 | -46.7 | -34.8 | -77.8 |

que representam, respectivamente, o efeito dos substituintes no fenol e no anião fenóxido, ambos medidos relativamente ao efeito dos mesmos substituintes no benzeno. Os resultados deste estudo também são apresentados na tabela 7.95 nas colunas designadas por $\Delta_{acid}E_{fenol}$ e $\Delta_{acid}E_{anião}$, respectivamente. Pode-se facilmente verificar que, dependendo da posição dos grupos substituintes, o fenol é ou estabilizado (entre 1 a 35 $kJ \cdot mol^{-1}$) ou destabilizado (entre 16 a 28 $kJ \cdot mol^{-1}$) pelos substituintes. Por outro lado, os respectivos aniões são sempre estabilizados pelos substituintes (entre 33 a 110 $kJ \cdot mol^{-1}$), tal como se verifica nos aniões nitrofenóxido. O efeito dominante no aumento da acidez do fenol é, em todos os isómeros, a estabilização do anião fenóxido.

## 7.9- Etilpiridinas

### 7.9.1- Cálculos teóricos efectuados

As conformações mais estáveis dos três isómeros etilpiridina foram obtidas por optimização completa das geometrias usando dois métodos de cálculo teóricos diferentes: o método RHF e o método DFT. Nos cálculos RHF usaram-se dois conjuntos de funções de base de dupla valência: 3-21G* e 6-31G*. Nos cálculos DFT usou-se o funcional híbrido B3LYP e a base de funções 6-31G*. As energias vibracionais do ponto-zero e as correcções energéticas para a estimativa de energias a $T$ = 298.15 K foram obtidas por construção e diagonalização da matriz hessiana RHF/3-21G*.

Para incluir, pelo menos parcialmente, os efeitos da correlação electrónica calcularam-se energias usando o método MP2/6-31G* e os métodos DFT: BP, B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311G**. As energias obtidas, RHF/3-21G*, RHF/6-31G*, MP2/6-31G*//RHF/6-31G*, BP//RHF/6-31G*, B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*, B3LYP/6-311G**//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, são apresentadas na tabela 7.96 onde também são incluídos os resultados de cálculos análogos para a piridina.

### 7.9.2- Geometrias de equilíbrio

É um facto bem documentado[37] que o método RHF/6-31G* permite obter geometrias que são bastante concordantes com as geometrias experimentais (desvios entre 0.01-0.02 Å para os comprimentos de ligação e desvios entre 1-2° para os ângulos de ligação). No estudo da energética das etilpiridinas procedeu-se à optimização de geometrias usando dois métodos de cálculo diferentes RHF/6-31G* e DFT/B3LYP/6-31G*. Pretendeu-se desta forma, comparando as geometrias de equilíbrio resultantes, verificar se as diferenças nos parâmetros geométricos são suficientemente pequenas de modo a justificar a utilização do método RHF/6-31G*, que envolve um menor custo computacional.

Tabela 7.96- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) das etilpiridinas.

| Composto | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*}$ //RHF/6-31G* | $E_{BP}$ //RHF/6-31G* | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ //RHF/6-31G* | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ //B3LYP/6-31G* | $E_{B3LYP/6\text{-}311G^{**}}$ //RHF/6-31G* | $E_{ZP/3\text{-}21G^*}$ | $E_{total/3\text{-}21G^*}$ [a] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Py | -245.31200629 | -246.69581991 | -247.48036081 | -248.35065710 | -248.28328199 | -248.28494244 | -248.34879483 | 227.6821 | 238.748 |
| 2-EtPy | -322.95739985 | -324.77127548 | -325.82046548 | -327.00430267 | -326.91766919 | -326.91960128 | -327.00522928 | 370.1746 | 389.015 |
| 3-EtPy | -322.95336901 | -324.76773433 | -325.81804138 | -327.00148787 | -326.91512231 | -326.91708330 | -327.00190884 | 369.9245 | 388.895 |
| 4-EtPy | -322.95425286 | -324.76925948 | -325.81843157 | -327.00284185 | -326.91582000 | -326.91778453 | -327.00264370 | 370.2835 | 389.162 |

[a] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\ K}^{298.15\ K} E_{vib.}$

As geometrias de equilíbrio da piridina e dos três isómeros etilpiridina obtidas com base nos métodos RHF/6-31G* e DFT/B3LYP/6-31G* são apresentadas na tabela 7.97. Nesta tabela encontram-se registados os valores calculados para os comprimentos e os ângulos de ligação, tendo-se, no entanto, omitido os parâmetros geométricos relativos às ligações C–H. Na figura 7.8 encontra-se indicada a numeração dos átomos.

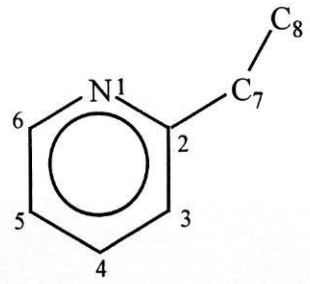



Figura 7.8- Esquema de numeração dos átomos nas etilpiridinas.

Como se pode observar da tabela 7.97 os parâmetros geométricos calculados pelos dois métodos são muito semelhantes. Os cálculos B3LYP/6-31G* prevêem comprimentos de ligação sistematicamente maiores do que os cálculos RHF/6-31G*, mas as diferenças são, no entanto, pequenas. As maiores diferenças, de 0.018 Å, verificam-se nos valores calculados para o comprimento da ligação N–C do anel piridínico. Os valores calculados pelos dois métodos para os ângulos de ligação não diferem de mais de 0.9°. A maior diferença verifica-se para o ângulo C–N–C do anel pirídínico.

Uma concordância semelhante entre os parâmetros geométricos RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G* foi, também, observada num estudo teórico da energética de fenilpiridinas.[38] Na tabela 7.97, também, se encontra registado o ângulo diedro θ que define a orientação do grupo etilo relativamente ao anel piridínico nos três isómeros etilpiridina.

Pode concluir-se de uma análise dos valores deste ângulo que em todos os isómeros o grupo etilo se encontra fora do plano do anel piridínico, numa conformação perpendicular nos isómeros 3- e 4-etilpiridina (ângulos diedros de -94 e 89°, respectivamente), enquanto que, no isómero 2-etilpiridina há um desvio do grupo etilo de cerca de 20° da conformação perpendicular, sendo o ângulo diedro $N_1$-$C_2$-$C_7$-$C_8$ de 70°.

Tabela 7.97- Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) da piridina e das etilpiridinas.

| | Py | | 2-EtPy | | 3-EtPy | | 4-EtPy | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | RHF | B3LYP | RHF | B3LYP | RHF | B3LYP | RHF | B3LYP |
| 1-2 | 1.321 | 1.339 | 1.326 | 1.344 | 1.320 | 1.337 | 1.321 | 1.339 |
| 2-3 | 1.385 | 1.397 | 1.390 | 1.401 | 1.389 | 1.401 | 1.384 | 1.394 |
| 3-4 | 1.384 | 1.395 | 1.383 | 1.394 | 1.388 | 1.398 | 1.389 | 1.399 |
| 4-5 | 1.384 | 1.395 | 1.383 | 1.394 | 1.383 | 1.393 | 1.389 | 1.399 |
| 5-6 | 1.385 | 1.397 | 1.385 | 1.396 | 1.384 | 1.396 | 1.384 | 1.394 |
| 6-1 | 1.321 | 1.339 | 1.319 | 1.336 | 1.320 | 1.338 | 1.321 | 1.339 |
| $C_b$-7 | – | – | 1.511 | 1.511 | 1.513 | 1.509 | 1.512 | 1.510 |
| 7-8 | – | – | 1.532 | 1.537 | 1.533 | 1.538 | 1.534 | 1.539 |
| 1-2-3 | 123.6 | 123.9 | 121.9 | 122.2 | 124.5 | 124.8 | 123.8 | 124.0 |
| 2-3-4 | 118.2 | 118.4 | 119.0 | 119.2 | 116.6 | 116.9 | 119.2 | 119.4 |
| 3-4-5 | 118.6 | 118.4 | 118.9 | 118.7 | 119.6 | 119.4 | 116.8 | 116.8 |
| 4-5-6 | 118.2 | 118.4 | 117.7 | 118.1 | 118.3 | 118.5 | 119.2 | 119.4 |
| 5-6-1 | 123.6 | 123.9 | 123.8 | 123.8 | 123.1 | 123.4 | 123.8 | 124.0 |
| 6-1-2 | 117.7 | 116.9 | 118.8 | 118.1 | 117.9 | 117.0 | 117.0 | 116.5 |
| $\alpha^{a)}$ | – | – | 116.4 | 116.1 | 121.3 | 121.2 | 121.6 | 121.7 |
| $C_b$-7-8 | – | – | 112.4 | 112.2 | 113.0 | 112.7 | 112.4 | 112.2 |
| $\theta^{b)}$ | – | – | 70.1 | 69.9 | -93.9 | -93.9 | 89.3 | 89.2 |

$C_b$ designa um átomo de carbono do anel piridínico; [a] $\alpha$ representa o ângulo 1-2-7, 2-3-7 e 3-4-7, respectivamente, para a 2-, 3- e 4-etilpiridina; [b] $\theta$ representa o ângulo diedro 1-2-7-8, 2-3-7-8 e 3-4-7-8 para a 2-, 3- e 4-etilpiridina, respectivamente

Estudos experimentais de espectroscopia em fase gasosa (*supersonic molecular jet spectroscopy*)[39] e estudos empíricos de mecânica molecular[39] e *ab initio* STO-3G,[40] indicam que na conformação mais estável do etilbenzeno a ligação $C_\alpha$-$C_\beta$ do grupo etilo é perpendicular ao plano do anel aromático. Os autores argumentaram que a preferência por uma conformação perpendicular no etilbenzeno resulta de interacções estereoquímicas desfavoráveis entre o grupo metilo e o átomo de hidrogénio *orto* do anel aromático, na conformação planar. Nos isómeros 3- e 4-etilpiridina os ângulos diedros indicam que, tal como no etilbenzeno, o grupo etilo é perfeitamente perpendicular ao plano do anel. No

entanto, no isómero 2-etilpiridina o ângulo diedro de 70° revela um desvio da conformação perfeitamente perpendicular que parece ser resultado de uma interacção estabilizadora entre um dos átomos de hidrogénio do grupo metilo e o par de electrões não compartilhado do átomo de azoto do anel piridínico. Este facto também é observado nas fenilpiridinas[38] em que o ângulo diedro (RHF/6-31G*) que define a orientação do grupo fenilo relativamente ao anel piridínico no isómero 2-fenilpiridina, de 27.9°, é inferior ao observado nos isómeros 3- e 4-fenilpiridina, de 45.6° e 43.5°, respectivamente.

### 7.9.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estabilidade relativa dos isómeros etilpiridina pode ser avaliada com base na variação de energia associada às reacções isodésmicas de separação de ligações, descritas pela seguinte equação química:

$$C_7H_9N + 7CH_4 + NH_3 \rightarrow 4C_2H_6 + 2C_2H_4 + CH_3NH_2 + CH_2NH \qquad (7.108)$$

A reacção isodésmica de separação de ligações para a piridina é descrita pela seguinte equação química:

$$C_5H_5N + 5CH_4 + NH_3 \rightarrow 2C_2H_6 + 2C_2H_4 + CH_3NH_2 + CH_2NH \qquad (7.109)$$

As energias de todas as moléculas auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.9.1 para as etilpiridinas (secção 7.1.3- tabela 7.5). Com base nos cálculos de energia efectuados para todas as espécies envolvidas nas reacções anteriores calculou-se a variação de energia, BSE, a $T = 0$ K, para os três isómeros, que são apresentadas na tabela 7.98. Os valores de BSE não incluem as energias vibracionais do ponto-zero. Como se pode observar daquela tabela, os valores de BSE obtidos são positivos e a introdução do grupo etilo conduz a um aumento dos valores de BSE.

Tabela 7.98- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as etilpiridinas.

| | BSE | | | | | BSH | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* //RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* //B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** //RHF/6-31G* | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* //RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* //B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** //RHF/6-31G* | Exp. |
| Py | 313.4 | 293.5 | 286.9 | 285.4 | 275.7 | 326.5 | 306.6 | 300.0 | 298.5 | 288.8 | 278.7 ± 7.0 [a] |
| 2-EtPy | 355.3 | 321.3 | 315.0 | 313.2 | 303.6 | 373.0 | 339.0 | 332.7 | 330.9 | 321.3 | 320.8 ± 7.8 |
| 3-EtPy | 349.0 | 313.9 | 308.3 | 306.6 | 294.9 | 366.8 | 331.7 | 326.1 | 324.4 | 312.7 | – |
| 4-EtPy | 350.0 | 317.4 | 310.2 | 308.4 | 296.8 | 367.5 | 335.0 | 327.7 | 325.9 | 314.3 | 319.3 ± 8.1 |

[a] $\Delta_f H^\circ_m$ (Piridina, g)$_{exp.}$ = 140.4 ± 0.7 kJ·mol$^{-1}$ [3]

Os valores de BSE para os isómeros 3- e 4-etilpiridina são aproximadamente iguais, ao passo que, o isómero 2-etilpiridina apresenta um valor ligeiramente superior, donde se conclui ser o isómero mais estável. Esta maior estabilidade deve-se provavelmente à interacção entre um dos átomos de hidrogénio do grupo metilo e o par de electrões não compartilhado do átomo de azoto do anel piridínico, mencionada na secção anterior.

As variações de entalpia associadas às reacções de separação de ligações, BSH, a $T$ = 298.15 K, foram calculadas a partir dos valores de BSE, $T$ = 0 K e das frequências vibracionais obtidas por cálculo e diagonalização da matriz hessiana RHF/3-21G*. Os valores obtidos que, também, são apresentadas na tabela 7.98, podem ser comparados com os resultados de BSH experimentais que se encontram na última coluna da mesma tabela.

Os valores de BSH experimentais foram calculados a partir dos valores das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, de todas as espécies envolvidas nas reacções; os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para a 2- e 4-etilpiridina encontram-se no capítulo 5 deste trabalho na tabela 5.9. Os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para todas as moléculas auxiliares são conhecidos com elevada precisão e exactidão, (foram retirados da literatura e estão reunidos na secção 7.1.3- tabela 7.7), excepto o valor experimental da entalpia de formação padrão da espécie $CH_2NH$ que apresenta uma incerteza bastante grande. Numa compilação de Afeefy *et al.*[41] encontram-se três valores experimentais para a entalpia molar de formação padrão da espécie $CH_2NH$, em fase gasosa: 69 ± 8 kJ·mol$^{-1}$,[42] 110 ± 8 kJ·mol$^{-1}$,[43] 110 ± 13 kJ·mol$^{-1}$.[44] Quer a diferença entre estes valores quer a incerteza associada implicam um elevada incerteza nos valores de BSH experimentais.

O método de cálculo teórico Gaussian-2 (G2) desenvolvido por Curtiss *et al.*,[45] foi testado para o cálculo de entalpias de formação padrão, a $T$ = 298 K, num conjunto de 148 espécies (possuindo até seis átomos, não incluindo os átomos de hidrogénio) designado por "*G2 neutral test set*".[46] Este conjunto consta de espécies com valores experimentais de entalpias de formação padrão conhecidos com elevada precisão.

Na tabela 7.99 encontram-se as estimativas G2[46] e os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, a $T$ = 298.15 K, de todas as moléculas auxiliares envolvidas nas reacções isodésmicas estudadas neste trabalho e que fazem parte do conjunto de 148 moléculas do conjunto teste G2.

Tabela 7.99- Estimativas G2 das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das espécies "auxiliares", a $T = 298.15$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| Composto | $\Delta_f H^\circ_m$ (g) | |
|---|---|---|
| | G2 [46] | Exp.[a] |
| $CH_4$ | -77.8 | -(74.4 ± 0.4) |
| $C_2H_4$ | 53.6 | 52.5 ± 0.3 |
| $C_2H_6$ | -86.2 | -(83.8 ± 0.3) |
| $CH_3OH$ | -205.8 | -(201.5 ± 0.2) |
| $CH_3OCH_3$ | -192.5 | -(184.1 ± 0.5) |
| $NH_3$ | -45.2 | -(45.94 ± 0.35) [4] |
| $CH_3NH_2$ | -23.0 | -(23.4 ± 1.0) |
| $CH_3CN$ | 75.7 | 74.04 ± 0.37 [5] |
| $CH_3Cl$ | -85.8 | -(81.9 ± 0.5) |
| $CH_3NO_2$ | -85.8 | -(74.3 ± 0.6) |
| $CH_2NH$ | 87.2 [b] | – |

[a] Valores retirados de Peddley[3] excepto nos casos devidamente assinalados; [b] valor calculado por outro investigador do grupo a que pertence o autor deste trabalho.

O desvio médio absoluto obtido para as 148 estimativas G2 de entalpias de formação padrão, a $T = 298$ K, é de 6.6 $kJ \cdot mol^{-1}$, sendo o desvio máximo de 34 $kJ \cdot mol^{-1}$ (que ocorre para moléculas substituídas com vários átomos de halogéneo).[46] Dada a concordância entre os valores de entalpias de formação padrão G2 e os experimentais utilizou-se a estimativa G2 para a entalpia de formação padrão da espécie $CH_2NH$, 87.2 $kJ \cdot mol^{-1}$, no cálculo dos valores de BSH experimentais para todos os compostos aromáticos heterocíclicos estudados neste trabalho. Este valor é concordante com as estimativas de 24 métodos DFT,[47] obtidas usando a reacção isodésmica $CH_2NH + C_2H_6 \rightarrow CH_3NH_2 + C_2H_4$, que variam entre 76.1 e 92.0 $kJ \cdot mol^{-1}$, em particular com a estimativa B3LYP/6-31G* de 83.7 $kJ \cdot mol^{-1}$.

No cálculo do intervalo de incerteza associado aos valores de BSH experimentais considerou-se que o erro associado ao valor da entalpia molar de formação padrão da espécie $CH_2NH$ é de 6.6 $kJ \cdot mol^{-1}$ (desvio médio absoluto do "*G2 neutral test set*").

Pode verificar-se dos resultados apresentados na tabela 7.98 que todos os métodos de cálculo fazem uma descrição correcta da estabilidade termoquímica relativa observada experimentalmente para os isómeros 2- e 4-etilpiridina. Os resultados DFT de BSH são, no entanto, mais concordantes com os valores de BSH experimentais.

As estimativas obtidas usando os cálculos de energia B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* e B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* são muito semelhantes, não diferindo em mais de 2 $kJ \cdot mol^{-1}$. Os resultados que apresentam um menor desvio dos valores experimentais são os resultados B3LYP/6-311G**. A estimativa para a piridina apresenta um desvio de 10 $kJ \cdot mol^{-1}$ e o desvio máximo para as etilpiridinas é de 5 $kJ \cdot mol^{-1}$. O valor estimado para a entalpia molar de formação padrão da piridina, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, com base na reacção isodésmica de separação de ligações e usando o método B3LYP/6-311G**//RHF/6-31G*, é de 130.3 $kJ \cdot mol^{-1}$ (valor experimental $\Delta_f H^\circ_m(g) = 140.4 \pm 0.7$ $kJ \cdot mol^{-1}$).[3]

Consideraram-se ainda as reacções isodésmicas:

$$C_7H_9N + 2CH_4 \rightarrow C_5H_5N + 2C_2H_6 \qquad (7.110)$$

cuja energia associada corresponde à diferença entre o valor de BSE para a etilpiridina e o valor de BSE para a piridina. Os resultados teóricos para as energias, a $T$ = 0 K, $\Delta_r E$, e as entalpias, a $T$ = 298.15 K, $\Delta_r H°$, da reacção assim como os resultados experimentais são apresentados na tabela 7.100. Pode observar-se desta tabela que os erros das estimativas teóricas diminuem consideravelmente, sendo o desvio máximo dos resultados MP2 de apenas 4 $kJ \cdot mol^{-1}$, dos resultados BP e B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* de 12 $kJ \cdot mol^{-1}$ e dos resultados B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G* de 13 $kJ \cdot mol^{-1}$. Os desvios observados para os resultados B3LYP/6-311G**, usando este tipo de reacção, são, no entanto, maiores do que os obtidos usando as reacções de separação de ligações, sendo o desvio máximo de 15 $kJ \cdot mol^{-1}$ para a 4-etilpiridina. Na tabela 7.101 são apresentadas as estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpiridinas, a $T$ = 298.15 K, obtidas com base na reacção isodésmica (7.110) e nos valores experimentais das entalpias de formação padrão, em fase gasosa, de todas as outras espécies envolvidas na reacção, a $T$ = 298.15 K.

Tabela 7.100- Efeito energético do grupo etilo no anel piridínico relativamente ao efeito no metano ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E$ ($T = 0$ K) | | | | | $\Delta_r H°$($T = 298.15$ K) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* //RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* //B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** //RHF/6-31G* | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* //RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* //B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** //RHF/6-31G* | Exp. |
| 2-EtPy | 41.9 | 27.8 | 28.1 | 27.8 | 27.9 | 46.5 | 32.4 | 32.7 | 32.4 | 32.5 | 42.1 ± 2.9 |
| 3-EtPy | 35.6 | 20.4 | 21.4 | 21.2 | 19.2 | 40.3 | 25.1 | 26.1 | 25.9 | 23.9 | – |
| 4-EtPy | 36.6 | 23.9 | 23.3 | 23.0 | 21.1 | 41.0 | 28.4 | 27.7 | 27.4 | 25.5 | 40.6 ± 3.6 |

Tabela 7.101- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpiridinas, a $T = 298.15$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_f H_m^\circ(g)$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* //RHF/6-31G* | B3LYP/6-31G* //B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** //RHF/6-31G* | Exp. |
| 2-EtPy | 75.1 | 90.3 | 88.9 | 89.2 | 89.1 | 79.4 ± 2.6 |
| 3-EtPy | 81.3 | 97.5 | 95.5 | 95.7 | 97.7 | – |
| 4-EtPy | 80.6 | 94.3 | 93.9 | 94.1 | 96.1 | 81.0 ± 3.4 |

## 7.10- Mono- e dihidroxipiridinas

As hidroxipiridinas em que o grupo hidroxilo ocupa as posições 2- e 4- no anel piridínico apresentam um equilíbrio tautomérico entre as formas cetónica e enólica. Estudos de difracção raios X[48] confirmam que, na fase cristalina, as hidroxipiridinas existem predominantemente na forma cetónica. Na fase gasosa, no entanto, o equilíbrio favorece predominantemente a forma enólica, conforme revelam estudos de espectroscopia ultravioleta e infra-vermelho publicados na literatura por Beak *et al.*.[49] Cook *et al.*[50] verificaram por espectroscopia fotoelectrónica que, em fase gasosa, a 4-hidroxipiridina existe predominantemente na forma enólica, numa composição superior a 95%.

### 7.10.1- Cálculos teóricos efectuados

Realizaram-se cálculos teóricos *ab initio* ao nível RHF, para a obtenção das geometrias de todas as mono- e dihidroxipiridinas, usando dois conjuntos de funções de base de dupla valência: 3-21G* e 6-31G*. Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela da energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando os métodos MP2/6-31G*, BP e B3LYP/6-31G*. As energias electrónicas totais, 3-21G*, 6-31G*, MP2/6-31G*, BP e B3LYP/6-31G*, assim como as energias vibracionais do ponto-zero obtidas para todos os isómeros mono- e dihidroxipiridina, são apresentadas na tabela 7.102.

Tabela 7.102- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) das mono- e dihidroxipiridinas.

| Composto | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2-OHPy | -319.76815030 | -321.56710551 | -322.52698677 | -323.61750803 | -323.51332714 | 238.4538 | 252.151 |
| 3-OHPy | -319.75129373 | -321.54833270 | -322.51227679 | -323.60246776 | -323.49815550 | 236.6903 | 250.921 |
| 4-OHPy | -319.75513077 | -321.55463222 | -322.51479451 | -323.60581476 | -323.50169603 | 237.3151 | 251.357 |
| 2,3-D(OH)Py | -394.21020633 | -396.41982490 | -397.56069521 | -398.87086701 | -398.72895330 | 248.2510 | 264.988 |
| 2,4-D(OH)Py | -394.21295291 | -396.42768280 | -397.56182179 | -398.87259078 | -398.73215617 | 248.3005 | 264.964 |
| 2,5-D(OH)Py | -394.20421168 | -396.41599838 | -397.55592076 | -398.86594648 | -398.72457205 | 246.8427 | 264.095 |
| 2,6-D(OH)Py | -394.22380036 | -396.43789031 | -397.57179043 | -398.88233705 | -398.74188287 | 248.6526 | 265.117 |
| 3,4-D(OH)Py | -394.19711517 | -396.40716341 | -397.54799009 | -398.85858733 | -398.71681887 | 247.0457 | 264.442 |
| 3,5-D(OH)Py | -394.19141881 | -396.40223642 | -397.54377569 | -398.85438000 | -398.71315325 | 246.4120 | 263.791 |

[a)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib.}$

### 7.10.2- Geometrias de equilíbrio

Os valores dos parâmetros geométricos, comprimentos e ângulos de ligação, resultantes da optimização de geometria de todos os isómeros mono- e dihidroxipiridina ao nível RHF com as funções de base de dupla valência 6-31G* encontram-se registados na tabela 7.103. Na figura 7.9 encontra-se indicada a numeração atribuída aos átomos nestes isómeros.

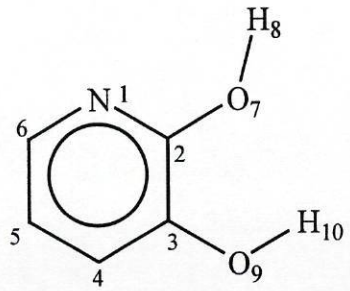



Figura 7.9- Esquema de numeração dos átomos nas mono- e dihidroxipiridinas.

Naquela tabela são também apresentados os valores dos ângulos diedros que definem a orientação das ligações O–H relativamente ao anel piridínico (A-B-7-8 e A-B-9-10). Os valores calculados para estes ângulos indicam claramente que todas as piridinas mono- e dissubstituídas são moléculas planares, sendo o grupo hidroxilo em todos os casos coplanar com o anel aromático piridínico. Um comportamento idêntico é observado quer no fenol[1] quer em fenóis substituídos e, tal como já foi mencionado, conduz a estabilização energética por deslocalização electrónica π. No caso das hidroxipiridinas a deslocalização electrónica π entre o sistema aromático π e o grupo hidroxilo, dador de electrões π, é ainda reforçada, pois o anel piridínico é deficiente em electrões π relativamente ao anel benzénico (devido à maior electronegatividade do átomo de azoto relativamente ao átomo de carbono).

Num estudo termoquímico experimental e teórico de algumas hidroxiquinoxalinas, nomeadamente, da 2-hidroxiquinoxalina, da 2,3-dihidroxiquinoxalina e da 2-hidroxi-3-metilquinoxalina, publicado recentemente por Ribeiro da Silva *et al.*,[51] os cálculos teóricos realizados, usando a teoria de funcionais de densidade, o funcional híbrido B3LYP e a base de funções 6-311G** evidenciam, também, a coplanaridade da ligação O–H com o anel da quinoxalina.

Tabela 7.103- Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação nas mono- e dihidroxipiridinas.

| | 2-OHPy | 3-OHPy | 4-OHPy | 2,3-D(OH)Py | 2,4-D(OH)Py | 2,5-D(OH)Py | 2,6-D(OH)Py | 3,4-D(OH)Py | 3,5-D(OH)Py |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.307 | 1.320 | 1.318 | 1.296 | 1.309 | 1.300 | 1.318 | 1.324 | 1.315 |
| 2-3 | 1.396 | 1.385 | 1.384 | 1.400 | 1.393 | 1.399 | 1.386 | 1.375 | 1.390 |
| 3-4 | 1.373 | 1.385 | 1.386 | 1.369 | 1.378 | 1.368 | 1.383 | 1.392 | 1.381 |
| 4-5 | 1.395 | 1.380 | 1.388 | 1.397 | 1.398 | 1.397 | 1.383 | 1.379 | 1.381 |
| 5-6 | 1.374 | 1.388 | 1.379 | 1.371 | 1.370 | 1.370 | 1.386 | 1.387 | 1.390 |
| 6-1 | 1.330 | 1.317 | 1.325 | 1.334 | 1.332 | 1.334 | 1.318 | 1.316 | 1.315 |
| B-7 | 1.336 | 1.351 | 1.341 | 1.346 | 1.333 | 1.341 | 1.333 | 1.362 | 1.347 |
| 7-8 | 0.950 | 0.947 | 0.948 | 0.950 | 0.951 | 0.950 | 0.950 | 0.947 | 0.947 |
| B-9 | – | – | – | 1.349 | 1.338 | 1.357 | 1.333 | 1.338 | 1.347 |
| 9-10 | – | – | – | 0.949 | 0.948 | 0.947 | 0.950 | 0.950 | 0.948 |
| 1-2-3 | 124.0 | 123.2 | 124.3 | 124.4 | 124.6 | 123.3 | 123.9 | 123.5 | 122.2 |
| 2-3-4 | 117.2 | 118.5 | 118.0 | 117.3 | 117.1 | 117.8 | 116.6 | 118.8 | 119.1 |
| 3-4-5 | 119.7 | 118.2 | 118.6 | 119.0 | 119.5 | 119.3 | 120.9 | 118.0 | 117.9 |
| 4-5-6 | 117.5 | 119.0 | 117.9 | 118.6 | 117.2 | 117.9 | 116.6 | 118.3 | 119.1 |
| 5-6-1 | 123.7 | 122.7 | 124.4 | 122.6 | 124.5 | 123.1 | 123.9 | 123.8 | 122.2 |
| 6-1-2 | 117.9 | 118.5 | 116.8 | 118.3 | 117.0 | 118.6 | 118.1 | 117.6 | 119.4 |
| A-B-7 | 117.8 | 123.0 | 123.1 | 119.5 | 117.6 | 118.5 | 117.0 | 124.9 | 122.6 |
| B-7-8 | 108.0 | 110.8 | 111.0 | 108.4 | 107.8 | 108.0 | 108.4 | 111.3 | 110.8 |
| A-B-9 | – | – | – | 121.4 | 122.8 | 118.0 | 119.0 | 121.2 | 118.3 |
| B-9-10 | – | – | – | 109.7 | 111.0 | 110.7 | 108.4 | 109.8 | 110.8 |
| A-B-7-8 | -0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | -0.0 | -0.0 | -0.0 |
| A-B-9-10 | – | – | – | -0.0 | 0.0 | 180.0 | -180.0 | 0.0 | -180.0 |

Os parâmetros geométricos relativos às ligações C–H foram omitidos; as letras A e B designam átomos do anel piridínico; A tem uma numeração inferior a B.

Em paralelo com os cálculos teóricos o estudo termoquímico envolveu a determinação experimental das entalpias molares de formação padrão, em fase cristalina, e das entalpias molares de sublimação padrão, das três hidroxiquinoxalinas, que permitiram o cálculo das respectivas entalpias molares de formação, em fase gasosa. Os resultados experimentais obtidos para a 2-hidroxi-3-metilquinoxalina são apresentados, no capítulo 5 deste trabalho na tabela 5.10.

Considerando os valores calculados para os comprimentos da ligação $C_b$–O(H) (B-7 e B-9 na tabela 7.103) pode concluir-se que a deslocalização electrónica $\pi$ entre o anel piridínico e o grupo hidroxilo é mais significativa quando este ocupa as posições *orto* e *para*, relativamente ao átomo de azoto piridínico. Nestes casos o valor calculado para o comprimento da ligação $C_b$–O(H) é inferior ao valor calculado, quando o grupo hidroxilo ocupa a posição *meta*.

Nas geometrias obtidas para as piridinas *orto* substituídas a ligação O–H adopta uma conformação *cis* relativamente à ligação N–C do anel aromático, deste modo favorecendo a formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular N···H–O, que contribui para a maior estabilidade energética das piridinas substituídas nesta posição (ver tabela 7.106). A distância N···H varia entre 2.247-2.296 Å para os dois grupos de isómeros, mono- e dissubstituídos. Uma ligação da mesma natureza O···H–O ocorre nos isómeros dissubstituídos quando ambos os grupos hidroxilo se encontram situados em posições adjacentes. A distância O···H é de 2.212 Å no isómero 2,3-dihidroxipiridina e de 2.193 Å no isómero 3,4-dihidroxipiridina.

A estabilização por deslocalização electrónica $\pi$ nas mono- e dihidroxipiridinas impõe restrições à rotação em torno da ligação O–H. De modo a analisar a barreira energética para a rotação da ligação O–H em torno do eixo da ligação $C_b$–O, realizaram-se cálculos de energia B3LYP/6-31G* para todas as piridinas substituídas, mantendo a ligação O–H perpendicular ao plano do anel, tendo os restantes parâmetros geométricos os valores óptimos RHF/6-31G*. Os valores obtidos são apresentados na tabela 7.104. Os valores das barreiras energéticas para a rotação em torno da ligação O–H que são apresentados na tabela 7.105.

Tabela 7.104- Energias B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G* (hartree) das conformações perpendiculares das mono- e dihidroxipiridinas.

| | conformação perpendicular | | |
|---|---|---|---|
| | $E_{B3LYP/6-31G*//RHF/6-31G*}$ | | |
| Composto | $(O–H)_{orto}$ | $(O–H)_{meta}$ | $(O–H)_{para}$ |
| 2-OHPy | -323.49767168 | – | – |
| 3-OHPy | – | -323.49141210 | – |
| 4-OHPy | – | – | -323.49310609 |
| 2,3-D(OH)Py | -398.71641263 | -398.71832303 | – |
| 2,4-D(OH)Py | -398.71610260 | – | -398.72299937 |
| 2,5-D(OH)Py | -398.71102570 | -398.71986075 | – |
| 2,6-D(OH)Py | -398.72746638 | – | – |
| 3,4-D(OH)Py | – | -398.71275258 | -398.70453627 |
| 3,5-D(OH)Py | – | -398.70614162 | – |

Tabela 7.105- Barreira energética para rotação em torno da ligação O–H nas mono- e dihidroxipiridinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_{rot}E$ | | |
|---|---|---|---|
| Composto | $(O–H)_{orto}$ | $(O–H)_{meta}$ | $(O–H)_{para}$ |
| 2-OHPy | 41.1 | – | – |
| 3-OHPy | – | 17.7 | – |
| 4-OHPy | – | – | 22.6 |
| 2,3-D(OH)Py | 32.9 | 27.9 | – |
| 2,4-D(OH)Py | 42.1 | – | 24.0 |
| 2,5-D(OH)Py | 35.6 | 12.4 | – |
| 2,6-D(OH)Py | 37.8 | – | – |
| 3,4-D(OH)Py | – | 10.7 | 32.2 |
| 3,5-D(OH)Py | – | 18.4 | – |

A barreira energética para a rotação da ligação O–H é maior quando o grupo hidroxilo ocupa a posição *orto* o que confirma a ocorrência de uma ligação de hidrogénio intramolecular. O resultado obtido para a 2-hidroxipiridina é semelhante ao obtido para as hidroxiquinoxalinas, usando o funcional híbrido B3LYP/6-311G*:[51] 43.1 $kJ \cdot mol^{-1}$ para a 2-hidroxiquinoxalina, 39.9 $kJ \cdot mol^{-1}$ para a 2,3-dihidroxiquinoxalina e 44.7 $kJ \cdot mol^{-1}$ para a 2-hidroxi-3-metilquinoxalina.

### 7.10.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A estabilidade relativa das mono- e das dihidroxipiridinas pode ser estabelecida através da variação de energia associada às reacções de separação de ligações seguidamente apresentadas:

$$C_5H_5NO + 6CH_4 + NH_3 \rightarrow 2C_2H_6 + 2C_2H_4 + CH_3NH_2 + CH_2NH + CH_3OH \quad (7.111)$$

$$C_5H_5NO_2 + 7CH_4 + NH_3 \rightarrow 2C_2H_6 + 2C_2H_4 + CH_3NH_2 + CH_2NH + 2CH_3OH \quad (7.112)$$

As energias de todas as moléculas auxiliares foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito para as piridinas mono- e dissubstituídas na secção 7.10.1 e os valores resultantes encontram-se registados na secção 7.1.3- tabela 7.5.

As variações de energia associadas às reacções isodésmicas de separação de ligações, BSE, a $T = 0$ K, não incluem energias do ponto-zero, e são apresentadas na tabela 7.106.

Pode concluir-se dos resultados teóricos apresentados naquela tabela que os três métodos de cálculo, MP2/6-31G*, BP e B3LYP, estimam valores de BSE positivos para todos os isómeros mono- e dihidroxipiridina. Tal facto, reflecte a ocorrência de estabilização energética por deslocalização electrónica nos compostos aromáticos heterocíclicos em estudo, relativamente às moléculas mais pequenas com ligações localizadas incluídas nas reacções isodésmicas.

Tabela 7.106- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as mono- e dihidroxipiridinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| Py | 313.4 | 293.5 | 286.9 | 326.5 | 306.6 | 300.0 | $278.7 \pm 2.5$ [3] |
| 2-OHPy | 403.0 | 377.9 | 378.7 | 419.3 | 394.1 | 395.0 | $371.7 \pm 3.1$ [52] |
| 3-OHPy | 364.4 | 338.4 | 338.9 | 381.9 | 355.8 | 356.4 | $335.7 \pm 3.2$ [52] |
| 4-OHPy | 371.0 | 347.2 | 348.2 | 388.0 | 364.2 | 365.2 | $332.8 \pm 3.5$ [52] |
| | | | | | | | $322.3 \pm 6.0$ [53] |
| 2,3-D(OH)Py | 458.7 | 426.8 | 432.7 | 478.6 | 446.7 | 452.6 | $428.8 \pm 5.6$ |
| 2,4-D(OH)Py | 461.7 | 431.3 | 441.1 | 481.6 | 451.3 | 461.0 | – |
| 2,5-D(OH)Py | 446.2 | 413.9 | 421.2 | 467.0 | 434.7 | 442.0 | – |
| 2,6-D(OH)Py | 487.9 | 456.9 | 466.6 | 507.6 | 476.7 | 486.4 | – |
| 3,4-D(OH)Py | 425.4 | 394.6 | 400.8 | 445.8 | 415.0 | 421.3 | – |
| 3,5-D(OH)Py | 414.3 | 383.5 | 391.2 | 435.4 | 404.6 | 412.3 | – |

Os cálculos teóricos prevêem, para os isómeros monossubstituídos, maior estabilidade energética da 2-hidroxipiridina e menor estabilidade energética do isómero 3-hidroxipiridina. Para os isómeros dissubstituídos, a 2,6-dihidroxipiridina é a mais estável e a 3,5-dihidroxipiridina a menos estável. As estimativas teóricas de BSE evidenciam claramente a importância da estabilização energética por deslocalização electrónica $\pi$ entre o anel piridínico e o grupo hidroxilo quando este ocupa as posições *orto* e *para*, que é, no entanto, menos significativa quando o grupo hidroxilo ocupa a posição *meta*. Nos isómeros substituídos na posição *orto* a formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular contribui para a sua maior estabilização energética relativamente aos restantes isómeros. A partir das energias das reacções de separação de ligações, a $T = 0$ K, calcularam-se as variações de entalpia associadas às reacções de separação de ligações, BSH, a $T = 298.15$ K. Os resultados obtidos também são apresentados na tabela 7.106.

Na literatura existem valores experimentais para as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, das três piridinas monossubstituídos. Suradi *et al.*[52]

determinaram, por calorimetria de combustão em bomba estática, as entalpias de formação padrão, na fase cristalina, da 2-, 3- e 4-hidroxipiridina e as respectivas entalpias de sublimação padrão, por microcalorimetria Calvet. Posteriormente Ribeiro da Silva *et al.*,[53] no âmbito do estudo termoquímico de algumas hidroxiquinolinas, redeterminaram a entalpia de formação padrão, na fase cristalina, e a entalpia molar de sublimação padrão da 4-hidroxipiridina, usando as mesmas técnicas experimentais, pois existiam dúvidas acerca do valor obtido por Suradi *et al.* Todos os resultados experimentais estão reunidos na tabela 7.107. O valor experimental da entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, da 2,3-dihidroxipiridina, a $T = 298.15$ K, encontra-se no capítulo 5 deste trabalho na tabela 5.10, e os valores experimentais de entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, para todas as moléculas auxiliares estão reunidos na tabela 7.7 (secção 7.1.3).

Tabela 7.107- Valores das entalpias molares de formação e de sublimação padrão existentes na literatura para as hidroxipiridinas, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| Composto | $-\Delta_f H_m^\circ$ (cr) | $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ | $-\Delta_f H_m^\circ$ (g) |
|---|---|---|---|
| 2-OHPy | 166.3 ± 0.7 | 86.6 ± 1.3 | 79.7 ± 1.5 [52] |
| 3-OHPy | 132.0 ± 1.1 | 88.3 ± 1.3 | 43.7 ± 1.7 [52] |
| 4-OHPy | 144.6 ± 1.3 | 118.6 ± 5.2 | 40.8 ± 2.1 [52] |
| | 148.9 ± 0.8 | 103.8 ± 1.7 | 30.3 ± 5.3 [53] |

Com base nos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, de todas as espécies envolvidas nas reacções de separação de ligações calcularam-se as variações de entalpia associada às reacções de separação de ligações que são apresentadas na última coluna da tabela 7.106 (designada por $BSH_{exp.}$).

Os resultados teóricos, MP2, BP e B3LYP, sobrestimam sistematicamente os valores de BSH experimentais. No entanto, conforme verificado em estudos anteriores, os resultados DFT apresentam maior concordância com os resultados experimentais do que os resultados MP2. Também se pode observar que a estabilidade relativa dos isómeros monohidroxipiridina prevista por qualquer dos métodos de cálculo não reproduz a estabilidade energética relativa experimental. O valor de BSH experimental para o isómero 3-hidroxipiridina é superior ao valor experimental de BSH para o isómero 4-hidroxipiridina o que implica maior estabilidade

energética daquele isómero, ao contrário do previsto pelos cálculos teóricos. Ribeiro da Silva[54] num artigo recente reuniu valores experimentais da literatura de entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T$ = 298.15 K, para algumas piridinas monossubstituídas (metilpiridinas, aminopiridinas, cianopiridinas, cloropiridinas e bromopiridinas) que são apresentados na tabela 7.108.

Tabela 7.108- Entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, de algumas piridinas monossubstituídas, a $T$ = 298.15 K.

| Composto | $\Delta_f H^\circ_m$ (g)/ kJ·mol$^{-1}$ |
|---|---|
| Piridina | 140.4 ± 0.7 [3] |
| 2-metilpiridina | 99.2 ± 0.7 [3] |
| 3-metilpiridina | 106.5 ± 0.6 [3] |
| 4-metilpiridina | 104.0 ± 0.9 [3] |
| 2-aminopiridina | 118.1 ± 1.1 [55] |
| 3-aminopiridina | 144.2 ± 1.6 [55] |
| 4-aminopiridina | 129.9± 1.4 [55] |
| 2-cianopiridina | 280.7 ± 1.5 [55] |
| 3-cianopiridina | 277.9± 2.0 [55] |
| 4-cianopiridina | 283.5 ± 1.0 [55] |
| 2-cloropiridina | 104.5 ± 1.8 [56] |
| 3-cloropiridina | 107.6 ± 1.7 [56] |
| 2-bromopiridina | 160.4 ± 2.1 [57] |
| 3-bromopiridina | 167.1 ± 2.1 [57] |

Pode facilmente verificar-se, com base nos valores experimentais apresentados nesta tabela que, para todas as piridinas monossubstituídas com grupos ou átomos dadores de electrões π (metilo, amino, cloro e bromo), os isómeros substituídos nas posições *orto* e *para* (no caso das cloro e bromopiridinas apenas na posição *orto*) são mais estáveis do que os isómeros substituídos na posição *meta*. Por outro lado, no caso dos isómeros substituídos com o grupo ciano, um forte aceitador de electrões π, o isómero *meta* é mais estável do que os substituídos nas posições *orto* e *para*. Assim, tendo em conta as considerações anteriores

baseadas em valores experimentais, é razoável concluir que provavelmente está correcta a estimativa teórica da estabilidade energética relativa dos três isómeros monossubstituídos, sendo necessário a redeterminação experimental da entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, do isómero 4-hidroxipiridina.

Pode verificar-se da tabela 7.106 que, considerando o incremento entálpico para a monossubstituição da piridina nas posições *orto*, *meta* e *para*, os resultados teóricos prevêem aditividade aproximada de incrementos entálpicos para a dissubstituição. Este facto verifica-se experimentalmente para o isómero 2,3-dihidroxipiridina.

Consideraram-se ainda as reacções isodésmicas representadas pelas seguintes equações:

$$C_5H_5NO + CH_4 \rightarrow C_5H_5N + CH_3OH \qquad (7.113)$$

$$C_5H_5NO_2 + 2CH_4 \rightarrow C_5H_5N + 2CH_3OH \qquad (7.114)$$

cuja energia associada corresponde à diferença entre os valores de BSE para as mono- e dihidroxipiridinas e o valor de BSE para a piridina e representam o efeito da introdução do grupo hidroxilo no anel piridínico relativamente ao efeito do mesmo grupo no metano. As estimativas teóricas, MP2, BP e B3LYP, das energias, $\Delta_r E$, e das entalpias, $\Delta_r H°$, associadas às reacções, respectivamente, a $T$ = 0 K e a $T$ = 298.15 K, assim como os valores experimentais são apresentados na tabela 7.109. Não considerando os resultados obtidos para a 4-hidroxipiridina, o desvio máximo nos resultados MP2/6-31G* e dos resultados DFT/B3LYP é de 2 kJ·mol$^{-1}$ e dos resultados DFT/BP é de 10 kJ·mol$^{-1}$. As estimativas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das mono- e dihidroxipiridinas, a $T$ = 298.15 K, obtidas com base nestas reacções isodésmicas são apresentadas na tabela 7.110.

Tabela 7.109- Efeito energético do grupo hidroxilo no anel piridínico relativamente ao efeito no metano para as mono- e dihidroxipiridinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-OHPy | 89.6 | 84.4 | 91.8 | 92.8 | 87.5 | 95.0 | $93.0 \pm 1.7$ [52] |
| 3-OHPy | 51.0 | 44.9 | 52.0 | 55.4 | 49.2 | 56.4 | $57.0 \pm 1.9$ [52] |
| 4-OHPy | 57.6 | 53.7 | 61.3 | 61.5 | 57.6 | 65.2 | $54.1 \pm 2.3$ [52] |
| | | | | | | | $43.6 \pm 5.4$ [53] |
| 2,3-D(OH)Py | 145.3 | 133.3 | 145.8 | 152.1 | 140.1 | 152.6 | $150.1 \pm 4.7$ |
| 2,4-D(OH)Py | 148.3 | 137.8 | 154.2 | 155.1 | 144.7 | 161.0 | – |
| 2,5-D(OH)Py | 132.8 | 120.4 | 134.3 | 140.5 | 128.1 | 142.0 | – |
| 2,6-D(OH)Py | 174.5 | 163.4 | 179.7 | 181.1 | 170.1 | 186.4 | – |
| 3,4-D(OH)Py | 112.0 | 101.1 | 113.9 | 119.3 | 108.4 | 121.3 | – |
| 3,5-D(OH)Py | 100.9 | 90.0 | 104.3 | 108.9 | 98.0 | 112.3 | – |

Tabela 7.110- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das mono- e dihidroxipiridinas, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_f H_m^\circ$ (g) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | Exp. |
| 2-OHPy | -79.4 | -74.2 | -81.6 | -(79.7 ± 1.7) [52] |
| 3-OHPy | -42.1 | -35.9 | -43.0 | -(43.7 ± 1.7) [52] |
| 4-OHPy | -48.2 | -44.3 | -51.9 | -(40.8 ± 2.1) [52] |
| | | | | -(30.3 ± 5.3) [53] |
| 2,3-D(OH)Py | -265.9 | -253.9 | -266.3 | -(263.9 ± 4.6) |
| 2,4-D(OH)Py | -268.9 | -258.4 | -274.8 | – |
| 2,5-D(OH)Py | -254.3 | -241.8 | -255.7 | – |
| 2,6-D(OH)Py | -294.9 | -283.8 | -300.2 | – |
| 3,4-D(OH)Py | -233.1 | -222.2 | -235.0 | – |
| 3,5-D(OH)Py | -222.7 | -211.8 | -226.1 | – |

A concordância entre as estimativas teóricas e os valores experimentais leva-nos a concluir que as estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para os compostos que não foram estudados experimentalmente, e mesmo para a 4-hidroxipiridina, são bastante razoáveis e apresentam erros presumivelmente inferiores a 10 kJ·mol$^{-1}$.

## 7.11- Etilpirazinas

### 7.11.1- Cálculos teóricos efectuados

As geometrias da etil-, dos três isómeros dietil-, da trietil- e da tetraetilpirazina foram optimizadas usando o método RHF e dois conjuntos de funções de base de dupla valência diferentes: 3-21G* e 6-31G*. De forma a incluir, pelo menos parcialmente, os efeitos da correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia usando o método MP2 com a base de funções 6-31G* e o método DFT com os funcionais de densidade BP, B3LYP (este com as bases de funções 6-31G* e 6-31G**). Os valores de energia totais resultantes de todos os cálculos efectuados estão reunidos na tabela 7.111, onde também se incluem os valores de energia obtidos, para a pirazina, a partir de cálculos análogos.

### 7.11.2- Geometrias de equilíbrio

As geometrias de equilíbrio obtidas usando a base de funções 6-31G* são apresentadas na tabela 7.112, onde se encontram registados os valores calculados para os comprimentos de ligação e ângulos de ligação de todas as etilpirazinas. Na figura 7.10 encontra-se indicada a numeração atribuída aos átomos.

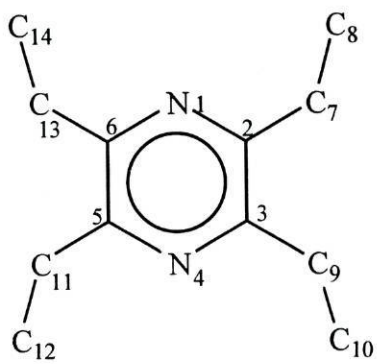



Figura 7.10- Esquema de numeração dos átomos nas etilpirazinas.

Tabela 7.111- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) das etilpirazinas.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{BP//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}311G^{**}//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pyz | -261.19750010 | -262.68300504 | -263.50021719 | -264.39406155 | -264.31489288 | -264.38284579 | 196.7505 | 207.546 |
| EtPyz | -338.84400885 | -340.75891229 | -341.84116527 | -343.04878184 | -342.95015168 | -343.04016483 | 339.4347 | 357.986 |
| 2,3-DEtPyz | -416.48715235 | -418.83100330 | -420.18032494 | -421.70144976 | -421.58200530 | -421.69399327 | 482.2745 | 508.579 |
| 2,5-DEtPyz | -416.49013668 | -418.83457419 | -420.18208475 | -421.70330828 | -421.58514530 | -421.69715544 | 482.4363 | 508.342 |
| 2,6-DEtPyz | -416.49035822 | -418.83487751 | -420.18229023 | -421.70413747 | -421.58531484 | -421.69712730 | 481.8589 | 508.402 |
| TriEtPyz | -494.13318840 | -496.90668676 | -498.52140253 | -500.35663839 | -500.21697348 | -500.35085716 | 624.3909 | 658.934 |
| TetraEtPyz | -571.77596397 | -574.97860762 | -576.86012458 | -579.00889527 | -578.84868635 | -579.00442669 | 767.2373 | 809.504 |

[a)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\ K}^{298.15\ K} E_{vib}$ .

Tabela 7.112- Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) na pirazina e nas etilpirazinas.

| | Pyz | EtPyz | 2,3-DEtPyz | 2,5-DEtPyz | 2,6-DEtPyz | TriEtPyz | TetraEtPyz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.319 | 1.323 | 1.321 | 1.322 | 1.322 | 1.320 | 1.320 |
| 2-3 | 1.386 | 1.391 | 1.404 | 1.390 | 1.390 | 1.403 | 1.397 |
| 3-4 | 1.319 | 1.318 | 1.321 | 1.317 | 1.317 | 1.319 | 1.320 |
| 4-5 | 1.319 | 1.318 | 1.319 | 1.322 | 1.317 | 1.323 | 1.320 |
| 5-6 | 1.386 | 1.385 | 1.379 | 1.390 | 1.390 | 1.384 | 1.397 |
| 6-1 | 1.319 | 1.317 | 1.319 | 1.317 | 1.322 | 1.318 | 1.320 |
| 2-7 | – | 1.509 | 1.513 | 1.509 | 1.509 | 1.513 | 1.513 |
| 7-8 | – | 1.532 | 1.534 | 1.532 | 1.532 | 1.533 | 1.533 |
| 3-9 | – | – | 1.513 | – | – | 1.513 | 1.513 |
| 9-10 | – | – | 1.534 | – | – | 1.534 | 1.533 |
| 5-11 | – | – | – | 1.509 | – | 1.509 | 1.513 |
| 11-12 | – | – | – | 1.532 | – | 1.532 | 1.533 |
| 6-13 | – | – | – | – | 1.509 | – | 1.513 |
| 13-14 | – | – | – | – | 1.532 | – | 1.533 |
| 1-2-3 | 121.7 | 120.1 | 120.4 | 119.6 | 120.2 | 120.0 | 119.9 |
| 2-3-4 | 121.7 | 122.5 | 120.4 | 122.5 | 122.0 | 120.5 | 119.9 |
| 3-4-5 | 116.6 | 116.9 | 118.4 | 117.9 | 117.1 | 119.4 | 120.2 |
| 4-5-6 | 121.7 | 121.2 | 121.1 | 119.6 | 122.0 | 119.5 | 119.9 |
| 5-6-1 | 121.7 | 121.8 | 121.1 | 122.5 | 120.2 | 121.8 | 119.9 |
| 6-1-2 | 116.6 | 117.6 | 118.4 | 117.9 | 118.6 | 118.7 | 120.2 |
| 1-2-7 | – | 117.7 | 115.8 | 117.9 | 117.6 | 116.1 | 116.0 |
| 2-7-8 | – | 112.7 | 112.4 | 112.6 | 112.4 | 112.5 | 112.4 |
| 4-3-9 | – | – | 115.8 | – | – | 115.8 | 124.1 |
| 3-9-10 | – | – | 112.4 | – | – | 112.3 | 112.4 |
| 4-5-11 | – | – | – | 117.9 | – | 117.8 | 116.0 |
| 5-11-12 | – | – | – | 112.6 | – | 112.6 | 112.4 |
| 1-6-13 | – | – | – | – | 117.6 | – | 124.1 |
| 6-13-14 | – | – | – | – | 112.5 | – | 112.4 |
| 1-2-7-8 | | 64.8 | -85.7 | 70.1 | 70.6 | -86.0 | -85.0 |
| 4-3-9-10 | – | – | -85.7 | – | – | -85.4 | -84.9 |
| 4-5-11-12 | – | – | – | -70.1 | – | -68.5 | -85.0 |
| 1-6-13-14 | – | – | – | – | 69.0 | – | -84.9 |

Os parâmetros geométricos relativos às ligações C–H foram omitidos.

Na tabela 7.112 também são apresentados os ângulos diedros que definem a orientação dos grupos etilo relativamente ao plano do anel pirazínico. Pode observar-se que em todos os isómeros a ligação $C_\alpha$-$C_\beta$ do grupo etilo se orienta para fora do plano do anel pirazínico. O ângulo diedro N-$C_b$-$C_\alpha$-$C_\beta$, tal como observado no isómero 2-etilpiridina, apresenta um desvio de 20° a 25° da conformação perpendicular, excepto quando outro grupo etilo se encontra em posição *orto*. Nestes casos, que se referem aos isómeros 2,3-dietilpirazina, trietilpirazina e tetraetilpirazina, os grupos etilo adoptam uma conformação perpendicular (cerca de 90°) e orientam-se para lados opostos do plano do anel pirazínico, minimizando desta maneira as repulsões estereoquímicas entre eles. Este comportamento é concordante com o observado num estudo espectroscópico (*supersonic molecular jet spectroscopy*),[58] em fase gasosa, da conformação dos três isómeros dietilbenzeno. Os autores concluíram que, na conformação mais estável daqueles isómeros, a ligação $C_\alpha$-$C_\beta$ do grupo etilo é perpendicular ao plano do anel e os grupos etilo orientam-se para lados opostos do plano do anel benzénico.

Dos factos observados pode concluir-se que a conformação mais estável dos grupos etilo nos isómeros etilpirazina é determinada pela importância relativa de dois tipos de interacções: por um lado a interacção atractiva hidrogénio-azoto (estabilizadora) e por outro a interacção estereoquímica repulsiva hidrogénio-hidrogénio (destabilizadora).

### 7.11.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

As reacções isodésmicas de separação de ligações para as etilpirazinas são descritas pelas seguintes equações químicas:

$$C_6H_8N_2 + 6CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 3C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH \qquad (7.115)$$

$$C_8H_{12}N_2 + 8CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 5C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH \qquad (7.116)$$

$$C_{10}H_{16}N_2 + 10CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 7C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH \qquad (7.117)$$

$$C_{12}H_{20}N_2 + 12CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 9C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH \qquad (7.118)$$

a reacção isodésmica de separação de ligações para a pirazina é descrita pela equação química:

$$C_4H_4N_2 + 4CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH \qquad (7.119)$$

Para o cálculo da variação de energia associada a cada uma das reacções isodésmicas de separação das ligações, BSE, a $T$ = 0 K, realizaram-se cálculos de energia para todas as restantes moléculas envolvidas nas reacções usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.11.1 para as etilpirazinas (secção 7.1.3- tabela 7.5).

As variações de energia, BSE, a $T$ = 0 K, associadas às reacções de separação de ligações são apresentadas na tabela 7.113 (as energias BSE não incluem as energias vibracionais do ponto-zero).

As energias BSE obtidas para todos estes compostos heterocíclicos aromáticos são positivas o que é consequência da ocorrência de estabilização energética por deslocalização electrónica $\pi$ nestes compostos, relativamente a moléculas com ligações isoladas em que tal não é possível.

Com base nos resultados apresentados na tabela 7.113 pode facilmente inferir-se que todos os métodos de cálculo usados prevêem aditividade de incrementos energéticos para a sucessiva substituição do anel pirazínico com o grupo etilo. A estabilização energética que se observa pela introdução de dois grupos etilo em posições recíprocas *meta* (2,5-dietilpirazina) e *para* (2,6-dietilpirazina) corresponde a duas vezes a estabilização energética obtida pela introdução de apenas um grupo etilo no anel pirazínico. No entanto, as repulsões estereoquímicas entre os dois grupos etilo no isómero 2,3-dietilpirazina parecem ser a razão para a menor estabilidade energética do isómero *orto* relativamente aos restantes isómeros dietilpirazina, não se verificando neste caso tal aditividade de incrementos energéticos. A introdução de três grupos etilo no anel pirazínico corresponde energeticamente à soma do incremento energético para a introdução de dois grupos etilo em posição *orto* e do incremento energético para a introdução de apenas um grupo etilo. A estabilização energética que se observa pela introdução de quatro grupos etilo no anel pirazínico corresponde a duas vezes a resultante da introdução de apenas dois grupos etilo em posição *orto*.

Tabela 7.113- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as etilpirazinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | | BSH | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | Exp. |
| Pyz | 315.4 | 297.4 | 285.0 | 276.7 | 330.4 | 312.3 | 299.9 | 291.7 | 289.7 ± 13.6 [a)] |
| EtPyz | 359.6 | 327.9 | 315.3 | 306.9 | 379.0 | 347.3 | 334.7 | 326.3 | 320.0 ± 13.9 |
| 2,3-DEtPyz | 399.0 | 353.1 | 336.8 | 328.0 | 422.7 | 376.7 | 360.4 | 351.6 | 367.9 ± 14.1 |
| 2,5-DEtPyz | 403.6 | 358.0 | 345.0 | 336.3 | 427.5 | 381.9 | 368.9 | 360.1 | – |
| 2,6-DEtPyz | 404.2 | 360.2 | 345.4 | 336.2 | 428.0 | 384.0 | 369.3 | 360.0 | – |
| TriEtPyz | 443.5 | 384.9 | 366.4 | 357.0 | 471.6 | 413.0 | 394.5 | 385.1 | – |
| TetraEtPyz | 481.8 | 409.0 | 387.4 | 377.3 | 514.2 | 441.4 | 419.9 | 409.8 | – |

[a)] $\Delta_f H^\circ_m$ (Pirazina, g)$_{exp.}$ = 196.0 ± 1.5 $kJ \cdot mol^{-1}$ [(6)]

As variações de entalpia associadas às reacções de separação de ligações, BSH, são apresentadas na tabela 7.113 e podem ser comparadas com os resultados experimentais, $BSH_{exp}$, na última coluna da mesma tabela (os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, da etilpirazina e da 2,3-dietilpirazina, a $T$ = 298.15 K, encontram-se no capítulo 5 deste trabalho na tabela 5.9; os valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, para todas as moléculas auxiliares estão reunidos na tabela 7.7).

Tal como foi observado em estudos anteriores a energética das reacções de separação de ligações é reproduzida com maior exactidão pelos resultados DFT do que pelos resultados MP2. Os melhores resultados são obtidos com o funcional B3LYP. O erro máximo com a base de funções 6-31G* é de 15 kJ·mol$^{-1}$ e com a base de funções 6-311G** é de 16 kJ·mol$^{-1}$. Para a pirazina o erro obtido com esta última base de funções é de apenas 2 kJ·mol$^{-1}$.

As estimativas da entalpia molar de formação padrão, em fase gasosa, da pirazina, a $T$ = 298.15 K, são: 155.3 kJ·mol$^{-1}$ (MP2/6-31G*), 173.4 kJ·mol$^{-1}$ (BP), 185.8 kJ·mol$^{-1}$ (B3LYP/6-31G*) e 194.0 kJ·mol$^{-1}$ (B3LYP/6-311G**). O valor experimental da $\Delta_f H^\circ_m(g)$ da pirazina é de 196.0 ± 1.5 kJ·mol$^{-1}$ [6].

Consideraram-se ainda as reacções isodésmicas

$$C_6H_8N_2 + 2CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 2C_2H_6 \qquad (7.120)$$

$$C_8H_{12}N_2 + 4CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 4C_2H_6 \qquad (7.121)$$

$$C_{10}H_{16}N_2 + 6CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 6C_2H_6 \qquad (7.122)$$

$$C_{12}H_{20}N_2 + 8CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 8C_2H_6 \qquad (7.123)$$

A variação energética associada a cada uma das reacções anteriores corresponde à diferença entre o valor de BSE para as etilpirazinas e o valor de BSE para a pirazina. Os resultados teóricos para as energias, a $T$ = 0 K, $\Delta_r E$, e para as entalpias, a $T$ = 298.15 K, $\Delta_r H^\circ$, destas reacções assim como os resultados experimentais são apresentados na tabela 7.114.

Tabela 7.114- Efeito energético do grupo etilo no anel pirazínico relativamente ao efeito no metano para as etilpirazinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | | $\Delta_r H°\ (T = 298.15\ K)$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | MP2/6-31G* | BP | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | Exp. |
| EtPyz | 44.2 | 30.5 | 30.3 | 30.2 | 48.6 | 35.0 | 34.8 | 34.6 | 30.8 ± 3.3 |
| 2,3-DEtPyz | 83.6 | 55.7 | 51.8 | 51.3 | 92.3 | 64.4 | 60.5 | 59.9 | 78.2 ± 3.8 |
| 2,5-DEtPyz | 88.2 | 60.6 | 60.0 | 59.6 | 97.1 | 69.6 | 69.0 | 68.4 | – |
| 2,6-DEtPyz | 88.8 | 62.8 | 60.4 | 59.5 | 97.6 | 71.7 | 69.4 | 68.3 | – |
| TriEtPyz | 128.1 | 87.5 | 81.4 | 80.3 | 141.2 | 100.7 | 94.6 | 93.4 | – |
| TetraEtPyz | 166.4 | 111.6 | 102.4 | 100.6 | 183.8 | 129.1 | 120.0 | 118.1 | – |

Pode observar-se desta tabela que os desvios entre as estimativas teóricas e experimentais, para a etilpirazina, diminuem consideravelmente sendo o desvio dos resultados MP2 de 18 $kJ \cdot mol^{-1}$ e dos resultados BP, B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311G** de 4 $kJ \cdot mol^{-1}$. No entanto para a 2,3-dietilpirazina observam-se diferenças superiores.

Com base nas estimativas DFT das variações entálpicas das reacções anteriores (tabela 7.114) estimaram-se as entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa de todas as etilpirazinas, a $T = 298.15$ K (tabela 7.115).

Tabela 7.115- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das etilpirazinas, a $T = 298.15$ K ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_f H_m^\circ(g)$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | BP | B3LYP /6-31G* | B3LYP /6-311G** | Exp. |
| EtPyz | 142.2 | 142.4 | 142.6 | 146.9 ± 2.8 |
| 2,3-DEtPyz | 94.0 | 97.9 | 98.5 | 80.2 ± 2.9 |
| 2,5-DEtPyz | 88.9 | 89.4 | 89.9 | – |
| 2,6-DEtPyz | 86.8 | 89.0 | 90.1 | – |
| TriEtPyz | 38.9 | 45.0 | 46.2 | – |
| TetraEtPyz | -8.3 | 0.9 | 2.7 | – |

## 7.12- Cloropirazinas e cloroquinoxalinas

### 7.12.1- Cálculos teóricos efectuados

As geometrias da cloro-, dos três isómeros dicloro-, da tricloro- e da tetracloropirazina assim como as geometrias da quinoxalina, da cloroquinoxalina, da 2,3-dicloroquinoxalina e da 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina foram optimizadas ao nível RHF usando dois conjuntos de funções de base de dupla valência: 3-21G* e 6-31G*. Para contabilizar, pelo menos parcialmente, o erro devido à parcela da energia de correlação electrónica realizaram-se cálculos de energia, com base nas geometrias 6-31G*, usando o método MP2/6-31G* e a teoria de funcionais de densidade com o funcional híbrido B3LYP e as bases de funções 6-31G* e 6-31G**. As energias electrónicas totais RHF/3-21G*, RHF/6-31G*, MP2/6-31G*, B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-31G**, assim como as energias vibracionais do ponto-zero obtidas são apresentadas nas tabelas 7.116 e 7.117, respectivamente, para as cloropirazinas e cloroquinoxalinas. Na tabela 7.118 são apresentados os valores de energia obtidos, usando os mesmos métodos de cálculo, para o clorobenzeno e benzenos diclorados.

### 7.12.2- Geometrias de equilíbrio

As geometrias de equilíbrio RHF/6-31G* das cloropirazinas e cloroquinoxalinas são apresentadas respectivamente nas tabelas 7.119 e 7.120. A numeração dos átomos nestes compostos encontra-se indicada na figura 7.11.

Tabela 7.116- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) das cloropirazinas.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}311G^{**}//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ClPyz | -718.01663219 | -721.58175275 | -722.53274293 | -723.91127105 | -724.00695931 | 172.2346 | 185.883 |
| 2,3-DClPyz | -1174.83035824 | -1180.47441547 | -1181.56159913 | -1183.50291280 | -1183.62602716 | 147.4887 | 164.079 |
| 2,5-DClPyz | -1174.83381800 | -1180.47865189 | -1181.56371993 | -1183.50572244 | -1183.62891043 | 147.7257 | 164.431 |
| 2,6-DClPyz | -1174.83350585 | -1180.47845185 | -1181.56392262 | -1183.50582841 | -1183.62902541 | 147.7440 | 164.405 |
| TriClPyz | -1631.64607098 | -1639.36995407 | -1640.59182405 | -1643.09637099 | -1643.24682884 | 122.7857 | 142.550 |
| TetraClPyz | -2088.45769871 | -2098.26059776 | -2099.61940510 | -2102.68608983 | -2102.86371754 | 97.8781 | 120.811 |

[a)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ .

Tabela 7.117- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) das cloroquinoxalinas.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}311G^{**}//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Q | -413.00257814 | -415.33949288 | -416.65835193 | -417.96147351 | -418.06540298 | 317.4742 | 334.390 |
| ClQ | -869.82319548 | -874.23975999 | -875.69247024 | -877.55906321 | -877.69073081 | 292.9660 | 313.101 |
| 2,3-DClQ | -1326.63745938 | -1333.13291787 | -1334.72207080 | -1337.15125163 | -1337.31029330 | 268.1184 | 291.433 |
| 2,3,6,7-TetraClQ | -2240.26847961 | -2250.92103205 | -2252.77935016 | -2256.33277270 | -2256.54653857 | 219.2828 | 249.127 |

Tabela 7.118- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) dos clorobenzenos.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{B3LYP/6\text{-}311G^{**}//RHF/6\text{-}31G^*}$ | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PhH | -229.41944541 | -230.70313697 | -231.45650446 | -232.24748386 | -232.31087790 | 257.1290 | 268.554 |
| PhCl | -686.24123250 | -689.60334512 | -690.48936305 | -691.84325310 | -691.93417069 | 233.3469 | 247.669 |
| 1,2-$Ph(Cl)_2$ | -1143.05685252 | -1148.49689455 | -1149.51787755 | -1151.43353545 | -1151.55173428 | 209.4160 | 226.716 |
| 1,3-$Ph(Cl)_2$ | -1143.06078708 | -1148.50152897 | -1149.52075785 | -1151.43728218 | -1151.55564332 | 209.5666 | 226.942 |
| 1,4-$Ph(Cl)_2$ | -1143.06121256 | -1148.50183193 | -1149.52078867 | -1151.43745089 | -1151.55579893 | 209.5246 | 226.947 |

Tabela 7.119- Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação das cloropirazinas.

| | Pyz | ClPyz | 2,3-DClPyz | 2,5-DClPyz | 2,6-DClPyz | TriClPyz | TetraClPyz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.319 | 1.301 | 1.301 | 1.306 | 1.307 | 1.305 | 1.305 |
| 2-3 | 1.386 | 1.392 | 1.402 | 1.386 | 1.386 | 1.396 | 1.393 |
| 3-4 | 1.319 | 1.312 | 1.301 | 1.316 | 1.316 | 1.306 | 1.305 |
| 4-5 | 1.319 | 1.323 | 1.323 | 1.306 | 1.316 | 1.307 | 1.305 |
| 5-6 | 1.386 | 1.380 | 1.377 | 1.386 | 1.386 | 1.383 | 1.393 |
| 6-1 | 1.319 | 1.324 | 1.323 | 1.316 | 1.307 | 1.315 | 1.305 |
| 2-7 | 1.075 | 1.734 | 1.725 | 1.730 | 1.728 | 1.722 | 1.718 |
| 3-8 | 1.075 | 1.073 | 1.725 | 1.072 | 1.072 | 1.720 | 1.718 |
| 5-9 | 1.075 | 1.074 | 1.073 | 1.730 | 1.072 | 1.725 | 1.718 |
| 6-10 | 1.075 | 1.074 | 1.073 | 1.072 | 1.728 | 1.072 | 1.718 |
| 1-2-3 | 121.7 | 122.7 | 120.9 | 122.2 | 122.4 | 120.5 | 120.1 |
| 2-3-4 | 121.7 | 120.5 | 120.9 | 120.5 | 120.2 | 120.7 | 120.1 |
| 3-4-5 | 116.6 | 117.4 | 118.2 | 117.4 | 118.2 | 118.2 | 119.8 |
| 4-5-6 | 121.7 | 121.3 | 120.9 | 122.2 | 120.2 | 121.7 | 120.1 |
| 5-6-1 | 121.7 | 121.6 | 120.9 | 120.5 | 122.4 | 119.9 | 120.1 |
| 6-1-2 | 116.6 | 116.5 | 118.2 | 117.4 | 116.6 | 119.0 | 119.8 |
| 1-2-7 | 117.4 | 118.0 | 117.2 | 118.1 | 117.8 | 117.3 | 117.3 |
| 2-3-8 | 120.9 | 121.1 | 121.9 | 121.6 | 121.4 | 122.3 | 122.5 |
| 4-5-9 | 117.4 | 117.4 | 117.2 | 118.1 | 118.4 | 118.0 | 117.3 |
| 5-6-10 | 120.9 | 121.5 | 121.9 | 121.6 | 119.9 | 122.0 | 122.5 |

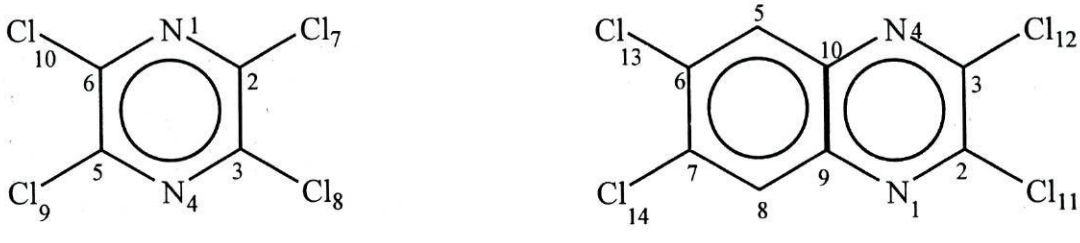



Figura 7.11- Esquema de numeração dos átomos nas cloropirazinas e cloroquinoxalinas.

Tabela 7.120- Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação das cloroquinoxalinas.

| | Q | ClQ | 2,3-DClQ | 2,3,6,7-TetraClQ |
|---|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.288 | 1.282 | 1.272 | 1.272 |
| 2-3 | 1.424 | 1.431 | 1.443 | 1.447 |
| 3-4 | 1.288 | 1.272 | 1.272 | 1.272 |
| 4-10 | 1.357 | 1.362 | 1.359 | 1.359 |
| 9-10 | 1.403 | 1.401 | 1.397 | 1.393 |
| 5-10 | 1.416 | 1.413 | 1.412 | 1.408 |
| 5-6 | 1.359 | 1.361 | 1.361 | 1.361 |
| 6-7 | 1.418 | 1.416 | 1.416 | 1.421 |
| 7-8 | 1.359 | 1.361 | 1.361 | 1.361 |
| 8-9 | 1.416 | 1.413 | 1.412 | 1.408 |
| 1-9 | 1.357 | 1.360 | 1.359 | 1.359 |
| 2-11 | – | 1.736 | 1.728 | 1.724 |
| 3-12 | – | – | 1.728 | 1.724 |
| 6-13 | – | – | – | 1.730 |
| 7-14 | – | – | – | 1.730 |
| 1-2-3 | 122.2 | 120.9 | 121.2 | 121.3 |
| 2-3-4 | 122.2 | 123.3 | 121.2 | 121.3 |
| 3-4-10 | 116.9 | 116.8 | 118.6 | 118.4 |
| 4-10-9 | 120.9 | 120.6 | 120.1 | 120.4 |
| 10-9-1 | 120.9 | 120.6 | 120.1 | 120.4 |
| 5-10-9 | 119.6 | 119.8 | 119.9 | 119.9 |
| 10-5-6 | 119.9 | 119.6 | 119.4 | 119.8 |
| 5-6-7 | 120.6 | 120.7 | 120.7 | 120.3 |
| 6-7-8 | 120.6 | 120.6 | 120.7 | 120.3 |
| 7-8-9 | 119.9 | 119.7 | 119.4 | 119.8 |
| 8-9-10 | 119.6 | 119.7 | 119.9 | 119.9 |
| 9-1-2 | 116.9 | 117.7 | 118.6 | 118.4 |
| 1-2-11 | – | 119.1 | 118.0 | 118.1 |
| 2-3-12 | – | – | 120.7 | 120.8 |
| 5-6-13 | – | – | – | 118.8 |
| 6-7-14 | – | – | – | 120.8 |

Os parâmetros geométricos relativos às ligações C–H foram omitidos.

Os isómeros cloropirazina e cloroquinoxalina apresentam geometrias planares. Os valores calculados para o comprimento da ligação $C_b$–Cl nas cloropirazinas e cloroquinoxalinas variam entre 1.718-1.736 Å, enquanto que, nos isómeros clorofenol os valores calculados para o comprimento da ligação $C_b$-Cl variam entre 1.744-1.750 Å (ver tabela 7.58). Tal facto evidencia que, contrariamente ao que acontece nos isómeros clorofenol, a ligação $C_b$–Cl nas cloropirazinas apresenta um acentuado carácter de ligação dupla, que resulta da maior importância da deslocalização electrónica entre o átomo de cloro (forte aceitador de electrões $\sigma$ e fraco dador $\pi$) e o anel pirazínico (deficiente em electrões $\pi$ relativamente ao anel benzénico).

### 7.12.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

A importância da estabilização energética por deslocalização electrónica num sistema aromático pode ser bem caracterizada através da energia de reacções isodésmicas de separação de ligações. Estas reacções são representadas para as cloropirazinas pelas seguintes equações:

$$C_4H_3N_2Cl + 5CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + CH_3Cl \qquad (7.124)$$

$$C_4H_2N_2Cl_2 + 6CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 2CH_3Cl \qquad (7.125)$$

$$C_4HN_2Cl_3 + 7CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 3CH_3Cl \qquad (7.126)$$

$$C_4N_2Cl_4 + 8CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 4CH_3Cl \qquad (7.127)$$

enquanto que para a quinoxalina e cloroquinoxalinas as reacções isodésmicas de separação de ligações são representadas pelas equações seguintes:

$$C_8H_6N_2 + 10CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 4C_2H_6 + 3C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH \qquad (7.128)$$

$$C_8H_5N_2Cl + 11CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 4C_2H_6 + 3C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + CH_3Cl \qquad (7.129)$$

$$C_8H_4N_2Cl_2 + 12CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 4C_2H_6 + 3C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 2CH_3Cl \quad (7.130)$$

$$C_8H_2N_2Cl_4 + 14CH_4 + 2NH_3 \rightarrow 4C_2H_6 + 3C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 4CH_3Cl \quad (7.131)$$

As energias de todas as moléculas auxiliares envolvidas nas reacções anteriores foram obtidas usando o procedimento de cálculo descrito na secção 7.12.1 (secção 7.1.3- tabela 7.5). As estimativas MP2 e B3LYP de BSE, a $T = 0$ K, e de BSH, a $T = 298.15$ K, estão reunidas nas tabelas 7.121 e 7.122, respectivamente, para as cloropirazinas e cloroquinoxalinas (os valores de BSE não incluem energias vibracionais do ponto-zero). Na última coluna de cada uma das tabelas são apresentados os valores de BSH experimentais derivados dos valores experimentais das $\Delta_f H^\circ_m$ (g) de todas as espécies, a $T = 298.15$ K. Estes valores para as cloropirazinas e cloroquinoxalinas encontram-se registados na tabela 5.11 (capítulo5). Na tabela 7.121 são, também, apresentados os resultados teóricos, MP2 e B3LYP, e experimentais para os clorobenzenos.

Pode observar-se da tabela 7.121 que ambos os métodos de cálculo prevêem valores de BSE positivos para todos os isómeros, correspondendo a introdução sucessiva de um átomo de cloro no anel pirazínico e benzénico a um aumento nos valores de BSE. No caso dos isómeros diclorados verifica-se uma ligeira destabilização do isómero em que os átomos de cloro se encontram em posições *orto* recíprocas, relativamente aos restantes isómeros dissubstituídos, devido pelo menos em parte, a repulsões entre as nuvens electrónicas dos dois átomos cloro.

Comparando os valores de BSH teóricos e experimentais, para as cloropirazinas e clorobenzenos, pode concluir-se que os resultados MP2 sobrestimam significativamente os resultados experimentais, enquanto que, os resultados B3LYP apresentam um maior acordo. De facto, para as cloropirazinas o desvio máximo dos resultados B3LYP/6-31G* é de 15 $kJ \cdot mol^{-1}$ e dos resultados B3LYP/6-311G** é de apenas 2 $kJ \cdot mol^{-1}$. As estimativas B3LYP/6-311G** para os clorobenzenos são, também, mais próximas dos valores experimentais de BSH, apresentando nestes compostos um desvio máximo de 10 $kJ \cdot mol^{-1}$, para o isómero 1,2-diclorobenzeno.

Tabela 7.121- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as cloropirazinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | B3LYP | | MP2 | B3LYP | | |
| | | 6-31G* | 6-311G** | | 6-31G* | 6-311G** | Exp. [a] |
| Pyz | 315.4 | 285.0 | 276.7 | 330.4 | 299.9 | 291.7 | 289.7 ± 13.6 |
| ClPyz | 343.4 | 303.5 | 292.4 | 363.0 | 323.1 | 311.9 | 310.1 ± 13.7 |
| 2,3-DClPyz | 361.7 | 309.7 | 294.8 | 386.1 | 334.0 | 319.1 | – |
| 2,5-DClPyz | 367.3 | 317.1 | 302.3 | 391.3 | 341.1 | 326.3 | – |
| 2,6-DClPyz | 367.8 | 317.3 | 302.6 | 391.8 | 341.4 | 326.6 | 326.3 ± 13.9 |
| TriClPyz | 383.7 | 320.6 | 301.7 | 412.5 | 349.4 | 330.5 | – |
| TetraClPyz | 398.6 | 321.7 | 298.4 | 432.2 | 355.2 | 331.9 | – |
| PhH | 300.9 | 277.9 | 264.5 | 313.5 | 290.6 | 277.2 | 269.9 ± 2.8 |
| PhCl | 329.7 | 294.9 | 278.0 | 346.2 | 311.4 | 294.5 | 293.0 ± 3.4 |
| 1,2-$Ph(Cl)_2$ | 347.2 | 297.5 | 276.5 | 367.5 | 317.9 | 296.8 | 307.3 ± 4.2 |
| 1,3-$Ph(Cl)_2$ | 354.7 | 307.4 | 286.7 | 374.9 | 327.5 | 306.9 | 311.8 ± 4.2 |
| 1,4-$Ph(Cl)_2$ | 354.8 | 307.8 | 287.2 | 374.9 | 327.9 | 307.3 | 315.0 ± 3.9 |

[a] Os valores experimentais da $\Delta_f H^\circ_m$ (g) da pirazina e dos compostos benzénicos, a $T = 298.15$ K, encontram-se na secção 7.1.3- tabela 7.7.

Tabela 7.122- Energias, BSE, a $T = 0$ K, e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as cloroquinoxalinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | BSH | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | B3LYP | | MP2 | B3LYP | | |
| | | 6-31G* | 6-311G** | | 6-31G* | 6-311G** | Exp. |
| Q | 579.5 | 526.0 | 505.2 | 610.7 | 557.1 | 536.4 | 545.4 ± 14.4 [a] |
| ClQ | 611.6 | 547.7 | 524.0 | 647.1 | 583.1 | 559.5 | – |
| 2,3-DClQ | 631.9 | 555.3 | 527.7 | 672.0 | 595.3 | 567.8 | 567.8 ± 14.3 |
| 2,3,6,7-TetraClQ | 667.5 | 563.0 | 527.6 | 715.7 | 611.2 | 575.8 | 614.1 ± 14.6 |

[a] O válor experimental da $\Delta_f H^\circ_m$ (g) da quinoxalina, a $T = 298.15$ K, encontra-se na secção 7.1.3- tabela 7.7.

Pode verificar-se da tabela 7.122 que, tal como para as cloropirazinas e clorobenzenos, os resultados B3LYP para as cloroquinoxalinas são mais concordantes com os valores de BSH experimentais do que os resultados MP2. Para a quinoxalina o resultado B3LYP/6-31G* é cerca de 12 $kJ \cdot mol^{-1}$ superior ao valor experimental de BSH, enquanto que o resultado B3LYP/6-311G** é cerca de 9 $kJ \cdot mol^{-1}$ inferior. A maior diferença entre os resultados B3LYP/6-31G* e os valores de BSH experimentais ocorre para a 2,3-dicloroquinoxalina (cerca de 28 $kJ \cdot mol^{-1}$). Nos resultados B3LYP/6-311G** o valor obtido para a 2,3-dicloroquinoxalina é concordante com o valor de BSH experimental, no entanto, o desvio para o isómero 2,3,6,7-tetracloroquinoxalina, com este método é de cerca de 38 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Consideraram-se, também, as reacções isodésmicas para as cloropirazinas

$$C_4H_3N_2Cl + CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + CH_3Cl \qquad (7.132)$$

$$C_4H_2N_2Cl_2 + 2CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 2CH_3Cl \qquad (7.133)$$

$$C_4HN_2Cl_3 + 3CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 3CH_3Cl \qquad (7.134)$$

$$C_4N_2Cl_4 + 4CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 4CH_3Cl \qquad (7.135)$$

cuja variação de energia corresponde à diferença entre o valor de BSE para a pirazina substituída com átomos de cloro e o valor de BSE para a pirazina, e traduz o efeito energético da introdução do átomo de cloro no anel da pirazina relativamente ao equivalente no metano. O mesmo tipo de reacção para as cloroquinoxalinas é representado pelas equações seguidamente apresentadas

$$C_8H_5N_2Cl + CH_4 \rightarrow C_8H_6N_2 + CH_3Cl \qquad (7.136)$$

$$C_8H_4N_2Cl_2 + 2CH_4 \rightarrow C_8H_6N_2 + 2CH_3Cl \qquad (7.137)$$

$$C_8H_2N_2Cl_4 + 4CH_4 \rightarrow C_8H_6N_2 + 4CH_3Cl \qquad (7.138)$$

As energias, $\Delta_r E$, e as entalpias, $\Delta_r H^\circ$, associadas às reacções, respectivamente, a $T = 0$ K e a $T = 298.15$ K, obtidas usando os três métodos de cálculo, assim como os valores experimentais, são apresentados nas tabelas 7.123 e 7.124, respectivamente, para as

cloropirazinas e cloroquinoxalinas. Na tabela 7.123, também, estão incluídos os resultados análogos para os compostos benzénicos.

Tabela 7.123- Efeito energético do átomo de cloro no anel pirazínico e benzénico relativamente ao efeito no metano ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | B3LYP | | MP2 | B3LYP | | |
| | | 6-31G* | 6-311G** | | 6-31G* | 6-311G** | Exp. |
| ClPyz | 28.0 | 18.5 | 15.7 | 32.6 | 23.2 | 20.2 | 20.4 ± 2.5 |
| 2,3-DClPyz | 46.3 | 24.7 | 18.1 | 55.7 | 34.1 | 27.4 | – |
| 2,5-DClPyz | 51.9 | 32.1 | 25.6 | 60.9 | 41.1 | 34.6 | – |
| 2,6-DClPyz | 52.4 | 32.3 | 25.9 | 61.4 | 41.4 | 34.9 | 36.6 ± 3.3 |
| TriClPyz | 68.3 | 35.6 | 25.0 | 82.1 | 49.5 | 38.9 | – |
| TetraClPyz | 83.2 | 36.7 | 21.7 | 101.8 | 55.3 | 40.2 | – |
| PhCl | 28.8 | 17.0 | 13.5 | 32.7 | 20.8 | 17.3 | 23.1 ± 1.6 |
| 1,2-$Ph(Cl)_2$ | 46.3 | 19.6 | 12.0 | 54.0 | 27.3 | 19.6 | 37.4 ± 2.3 |
| 1,3-$Ph(Cl)_2$ | 53.8 | 29.5 | 22.2 | 61.4 | 36.9 | 29.7 | 41.9 ± 2.3 |
| 1,4-$Ph(Cl)_2$ | 53.9 | 29.9 | 22.7 | 61.4 | 37.4 | 30.1 | 45.1 ± 1.8 |

Tabela 7.124- Efeito energético do átomo de cloro no anel da quinoxalina relativamente ao mesmo efeito no metano ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | B3LYP | | MP2 | B3LYP | | |
| | | 6-31G* | 6-311G** | | 6-31G* | 6-311G** | Exp. |
| ClQ | 32.1 | 21.7 | 18.8 | 36.4 | 26.0 | 23.1 | – |
| 2,3-DClQ | 52.4 | 29.3 | 22.5 | 61.3 | 38.2 | 31.4 | 22.4 ± 4.1 |
| 2,3,6,7-TetraClQ | 88.0 | 37.0 | 22.4 | 105.0 | 54.1 | 39.4 | 68.7 ± 5.0 |

A partir dos resultados teóricos apresentados na tabela 7.123 para as cloropirazinas pode inferir-se que o incremento energético observado para a dissubstituição do anel pirazínico corresponde a cerca de duas vezes o incremento energético para a introdução de um átomo de cloro, tal como é observado experimentalmente. No entanto, para a tri- e tetrassubstituição não se observa um tal comportamento aditivo de incrementos energéticos. Ambos os métodos de cálculo prevêem uma destabilização crescente que parece resultar da introdução sucessiva de átomos de cloro (um forte aceitador de electrões $\sigma$ e um fraco dador $\pi$) num anel já por si deficiente em electrões $\pi$, além das repulsões entre as nuvens electrónicas dos átomos de cloro em posições *orto* recíprocas. Este facto é mais evidente nos resultados B3LYP do que nos resultados MP2.

A pirazina, tal como o benzeno, possui uma nuvem electrónica com seis electrões em orbitais $\pi$ deslocalizadas do anel, mas, contrariamente ao benzeno, as orbitais estão deformadas pela atracção em direcção ao átomo de azoto, por este ser mais electronegativo do que o átomo de carbono. É, por isso, descrito como um sistema deficiente em electrões $\pi$. Assim, o incremento energético para a introdução de um átomo de cloro no anel benzénico será diferente relativamente a idêntica introdução no anel pirazínico. Enquanto que os resultados MP2 prevêem um efeito energético idêntico para a mono e dissubstituição dos anéis pirazínico e benzénico, tal não se verifica para os resultados B3LYP, que prevêem uma ligeira estabilização do anel pirazínico pela introdução de um ou dois átomos de cloro relativamente ao mesmo efeito no anel benzénico.

Comparando os incrementos energéticos nos valores de BSH teóricos, MP2 e B3LYP, para a introdução de um ou mais átomos de cloro no anel pirazínico (tabela 7.123) e no anel da quinoxalina (tabela 7.124) pode concluir-se que ambos os métodos de cálculo prevêem valores ligeiramente superiores para as quinoxalinas, provavelmente devido à possibilidade de maior deslocalização electrónica nestes compostos.

Para este tipo de reacções isodésmicas, tal como foi verificado em estudos anteriores, os erros nas estimativas teóricas são consideravelmente inferiores aos erros observados para as reacções de separação de ligações. Para as cloropirazinas, os melhores resultados são obtidos com o método B3LYP sendo o desvio máximo de 5 $kJ \cdot mol^{-1}$ com a base de funções 6-31G* e de 2 $kJ \cdot mol^{-1}$ com a base de funções 6-311G**. Para as cloroquinoxalinas, o erro na estimativa teórica B3LYP/6-31G* para a 2,3-dicloroquinoxalina é, usando este tipo de reacção, de apenas cerca de 15 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Dos resultados teóricos B3LYP para as variações de entalpia associadas às reacções (7.132)-(7.135) (cloropirazinas) e (7.136)-(7.138) (cloroquinoxalinas), e com base nas

entalpias de formação padrão de todas as outras espécies intervenientes nas reacções estimaram-se as molares de entalpias de formação padrão de todos os isómeros cloropirazina e cloroquinoxalina, incluindo os que não foram estudados experimentalmente. Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 7.125 e 7.126, respectivamente para as cloropirazinas e cloroquinoxalinas.

Tabela 7.125- Estimativa teórica de entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cloropirazinas, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_f H^\circ_m$ (g) | | |
|---|---|---|---|
| | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | Exp. |
| ClPyz | 165.3 | 168.2 | 168.1 ± 1.9 |
| 2,3-DClPyz | 146.9 | 153.6 | – |
| 2,5-DClPyz | 139.9 | 146.4 | – |
| 2,6-DClPyz | 139.6 | 146.0 | 144.4 ± 2.7 |
| TriClPyz | 124.0 | 134.6 | – |
| TetraClPyz | 110.7 | 125.8 | – |

A concordância entre as estimativas teóricas e os valores experimentais para as pirazinas é excelente como se pode observar da tabela 7.125 sendo legítimo supor que as estimativas teóricas para os isómeros para os quais não foi realizado o estudo termoquímico experimental apresentem erros inferiores a 5 kJ·mol$^{-1}$. O mesmo não acontece com as quinoxalinas.

Tabela 7.126- Estimativa teórica de entalpias de formação padrão, em fase gasosa, das cloroquinoxalinas, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_f H^\circ_m$ (g) | | |
|---|---|---|---|
| | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | Exp. |
| ClQ | 206.8 | 209.7 | – |
| 2,3-DClQ | 187.1 | 193.9 | 202.9 ± 1.9 |
| 2,3,6,7-TetraClQ | 156.2 | 170.8 | 141.6 ± 2.8 |

## 7.13- Cianopirazinas

### 7.13.1- Cálculos teóricos efectuados

A geometria da cianopirazina, de todos os isómeros dicianopirazina, da tricianopirazina e da tetracianopirazina foram optimizadas usando o método RHF e dois conjuntos de funções de base de dupla valência: 3-21G* e 6-31G*. A introdução de efeitos de correlação electrónica foi efectuada através da realização de cálculos de energia usando o método MP2/6-31G* e os métodos DFT: BP, B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311G**.

As energias electrónicas totais, 3-21G*, 6-31G*, MP2/6-31G*, BP, B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-311G**, assim como as energias vibracionais do ponto-zero obtidas são apresentadas na tabela 7.127.

### 7.13.2- Geometrias de equilíbrio

Os comprimentos e os ângulos de ligação resultantes do processo de optimização de geometria ao nível RHF com a base de funções 6-31G* para todas as cianopirazinas encontram-se registados na tabela 7.128. Na figura 7.12 encontra-se indicada a numeração atribuída aos átomos.

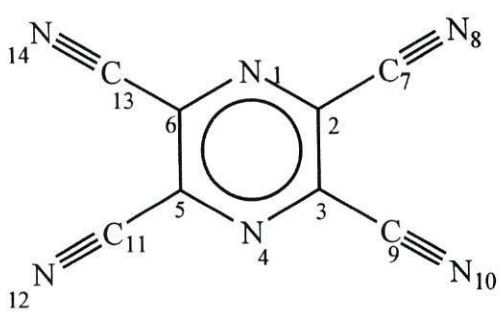



Figura 7.12- Esquema de numeração dos átomos nas cianopirazinas.

Tabela 7.127- Energia electrónica total (hartree) e energia vibracional do ponto-zero ($kJ \cdot mol^{-1}$) para as cianopirazinas.

| Molécula | $E_{3\text{-}21G^*}$ | $E_{6\text{-}31G^*}$ | $E_{MP2/6\text{-}31G^*}$ //RHF/6-31G* | $E_{BP}$ //RHF/6-31G* | $E_{B3LYP/6\text{-}31G^*}$ //RHF/6-31G* | $E_{B3LYP/6\text{-}311G^{**}}$ //RHF/6-31G* | $E_{ZP}$ | $E_{total}$ [a)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CNPyz | -352.41015953 | -354.41131530 | -355.50242405 | -356.64732177 | -356.54960796 | -356.64187231 | 194.1310 | 209.166 |
| 2,3-DCNPyz | -443.61651168 | -446.13097264 | -447.49885806 | -448.89622103 | -448.77773878 | -448.89411795 | 190.9426 | 210.382 |
| 2,5-DCNPyz | -443.61901233 | -446.13496491 | -447.50145041 | -448.89857453 | -448.78082599 | -448.89742665 | 190.9760 | 210.441 |
| 2,6-DCNPyz | -443.61858536 | -446.13475295 | -447.50046292 | -448.89788432 | -448.78020016 | -448.89675713 | 190.9393 | 210.426 |
| TriCNPyz | -534.82191483 | -537.85074593 | -539.49457339 | -541.14482805 | -541.00589466 | -541.14655929 | 188.0139 | 211.909 |
| TetraCNPyz | -626.02239574 | -629.56362312 | -631.48599340 | -633.38989917 | -633.22911646 | -633.39379039 | 184.7525 | 213.288 |

[a)] $E_{total}(T=298.15\ K) = E_{trans} + E_{rot} + E_{ZP} + \Delta_{0\,K}^{298.15\,K} E_{vib}$ .

Tabela 7.128- Comprimentos (Å) e ângulos de ligação (°) das cianopirazinas.

| | Pyz | CNPyz | 2,3-DCNPyz | 2,5-DCNPyz | 2,6-DCNPyz | TriCNPyz | TetraCNPyz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1-2 | 1.319 | 1.322 | 1.322 | 1.318 | 1.316 | 1.318 | 1.314 |
| 2-3 | 1.386 | 1.386 | 1.390 | 1.391 | 1.391 | 1.395 | 1.398 |
| 3-4 | 1.319 | 1.319 | 1.322 | 1.314 | 1.316 | 1.316 | 1.314 |
| 4-5 | 1.319 | 1.315 | 1.311 | 1.318 | 1.316 | 1.313 | 1.314 |
| 5-6 | 1.386 | 1.391 | 1.393 | 1.391 | 1.391 | 1.394 | 1.398 |
| 6-1 | 1.319 | 1.313 | 1.311 | 1.314 | 1.316 | 1.311 | 1.314 |
| 2-7 | 1.075 | 1.449 | 1.448 | 1.449 | 1.448 | 1.447 | 1.446 |
| 7-8 | – | 1.135 | 1.134 | 1.134 | 1.134 | 1.134 | 1.134 |
| 3-9 | 1.075 | 1.074 | 1.448 | 1.073 | 1.074 | 1.447 | 1.446 |
| 9-10 | – | – | 1.134 | – | – | 1.134 | 1.134 |
| 5-11 | 1.075 | 1.074 | 1.074 | 1.449 | 1.074 | 1.448 | 1.446 |
| 11-12 | – | – | – | 1.134 | – | 1.134 | 1.134 |
| 6-13 | 1.075 | 1.074 | 1.074 | 1.073 | 1.448 | 1.073 | 1.446 |
| 13-14 | – | – | – | – | 1.134 | – | 1.134 |
| 1-2-3 | 121.7 | 122.2 | 121.2 | 122.2 | 121.9 | 121.3 | 120.9 |
| 2-3-4 | 121.7 | 121.0 | 121.2 | 120.8 | 121.1 | 121.0 | 120.9 |
| 3-4-5 | 116.6 | 116.9 | 117.3 | 117.0 | 117.3 | 117.4 | 118.2 |
| 4-5-6 | 121.7 | 121.8 | 121.5 | 122.2 | 121.1 | 121.8 | 120.9 |
| 5-6-1 | 121.7 | 121.5 | 121.5 | 120.8 | 121.9 | 120.8 | 120.9 |
| 6-1-2 | 116.6 | 116.5 | 117.3 | 117.0 | 116.6 | 117.7 | 118.2 |
| 1-2-7 | 117.4 | 117.8 | 117.1 | 117.8 | 118.0 | 117.2 | 117.4 |
| 2-7-8 | – | 178.1 | 179.6 | 178.0 | 177.8 | 179.5 | 179.2 |
| 2-3-9 | 120.9 | 121.1 | 121.7 | 121.3 | 121.0 | 121.7 | 121.7 |
| 3-9-10 | – | – | 179.6 | – | – | 179.3 | 179.2 |
| 4-5-11 | 117.4 | 117.4 | 117.4 | 117.8 | 117.9 | 118.0 | 117.4 |
| 5-11-12 | – | – | – | 178.0 | – | 177.8 | 179.2 |
| 5-6-13 | 120.9 | 121.1 | 121.2 | 121.3 | 120.2 | 121.3 | 121.7 |
| 6-13-14 | – | – | – | – | 177.8 | – | 179.2 |
| 1-2-7-8 | – | 179.8 | 179.9 | 179.9 | 180.0 | -180.0 | -179.9 |
| 2-3-9-10 | – | - | -0.2 | – | – | 0.0 | -0.0 |
| 4-5-11-12 | – | – | – | 179.8 | – | -180.0 | -179.9 |
| 5-6-13-14 | – | – | – | – | -0.1 | – | -0.0 |

Pode observar-se desta tabela que as sucessivas introduções do grupo ciano no anel pirazínico não alteram significativamente a geometria de equilíbrio do anel pirazínico. As geometrias RHF/6-31G* obtidas indicam que todas as cianopirazinas são planares com a ligação C≡N no plano do anel aromático heterocíclico. Como se viu anteriormente, o mesmo acontece nos isómeros cianofenol em que o grupo ciano se encontra no plano do anel fenólico. No entanto, os valores calculados para o comprimento da ligação $C_b$–C(N) nos isómeros cianofenol variam entre 1.440-1.446 Å (ver tabela 7.42), enquanto que, nos isómeros cianopirazina variam entre 1.446-1.449 Å. Este ligeiro aumento do comprimento da ligação $C_b$–C(N) poderá estar relacionado com o facto de a deslocalização electrónica entre o grupo ciano, um grupo com forte capacidade aceitadora de electrões σ e π, e o anel pirazínico, deficiente em electrões π, ser menos eficiente do que no caso do anel fenólico em que ocorrem fenómenos de conjugação entre os grupos ciano e hidroxilo (dador de electrões π).

### 7.13.3- Reacções isodésmicas. Estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa

As reacções de separação de ligações para as cianopirazinas são descritas pelas seguintes equações químicas:

$$C_5H_3N_3 + 5CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + CH_3CN \quad (7.139)$$

$$C_6H_2N_4 + 6CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 2CH_3CN \quad (7.140)$$

$$C_7HN_5 + 7CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 3CH_3CN \quad (7.141)$$

$$C_8N_6 + 8CH_4 + 2NH_3 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4 + 2CH_3NH_2 + 2CH_2NH + 4CH_3CN \quad (7.142)$$

As geometrias de todas as moléculas auxiliares envolvidas nas reacções foram optimizadas ao nível 6-31G* e as geometrias resultantes foram usadas em cálculos de energia MP2, BP e B3LYP (secção 7.1.3- tabela 7.5). Com base nas energias de todas as espécies envolvidas nas reacções calcularam-se as variações de energia, BSE, a $T = 0$ K, e as variações

de entalpia, BSH, a $T = 298.15$ K, para as reacções isodésmicas de separação de ligações. Os resultados obtidos aos níveis MP2/6-31G*, BP, B3LYP/6-31G* e B3LYP/6-311G* são apresentados na tabela 7.129 (os valores de BSE não incluem energias vibracionais do ponto-zero).

Tabela 7.129- Energias, BSE, a $T = 0$ K e entalpias, BSH, a $T = 298.15$ K, das reacções de separação de ligações para as cianopirazinas ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | BSE | | | | BSH | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP /6-31G* | B3LYP /6-311G** | MP2 | BP | B3LYP /6-31G* | B3LYP /6-311G** | Exp. |
| Pyz | 315.4 | 297.4 | 285.0 | 276.7 | 330.4 | 312.3 | 299.9 | 291.7 | 289.7 ± 13.6 [a] |
| CNPyz | 317.9 | 290.6 | 284.5 | 274.0 | 336.1 | 308.7 | 302.7 | 292.1 | 277.3 ± 13.7 |
| 2,3-DCNPyz | 305.2 | 272.3 | 266.7 | 253.4 | 327.0 | 294.1 | 288.5 | 275.2 | 263.9 ± 14.0 |
| 2,5-DCNPyz | 312.0 | 278.5 | 274.8 | 262.1 | 333.8 | 300.2 | 296.6 | 283.8 | – |
| 2,6-DCNPyz | 309.4 | 276.6 | 273.2 | 260.3 | 329.7 | 296.9 | 293.5 | 280.6 | – |
| TriCNPyz | 290.6 | 253.2 | 249.0 | 233.3 | 314.4 | 277.0 | 272.8 | 257.1 | – |
| TetraCNPyz | 264.8 | 224.9 | 218.4 | 199.6 | 293.4 | 253.5 | 247.0 | 228.2 | – |

[a] O valor experimental de $\Delta_f H^\circ_m$ (g) da pirazina, a $T = 298.15$ K, encontra-se na secção 7.1.3- tabela 7.7.

Na última coluna desta tabela apresentam-se os valores de BSH experimentais, derivados dos valores experimentais das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, a $T = 298.15$ K, de todas as espécies envolvidas nas reacções. Estes valores para a cianopirazina e a para 2,3-dicianopirazina encontram-se registados no capítulo 5 - tabela 5.12; para as espécies auxiliares encontram-se reunidos na tabela 7.7.

Pode observar-se da tabela 7.129 que todos os métodos de cálculo prevêem valores de BSE positivos para estes isómeros revelando a ocorrência de estabilização energética por deslocalização electrónica nos compostos heterocíclicos aromáticos relativamente às moléculas com ligações localizadas. No entanto, apesar da comparação entre energias de estabilização de espécies com um diferente número de átomos não ter significado rigoroso pode inferir-se da tabela 7.129 que a introdução sucessiva do grupo ciano conduz a uma

diminuição do valor de BSE relativamente ao da pirazina (excepto o resultado MP2 de BSE para a 2-cianopirazina que é ligeiramente superior ao valor de BSE MP2 da pirazina). Pode assim concluir-se que a sucessiva substituição do anel pirazínico corresponde a uma redução da estabilização aromática, que pode ser explicada pelo efeito electrónico destabilizador que representa a introdução do grupo ciano, um grupo aceitador de electrões σ e π forte, no anel pirazínico deficiente em electrões π. Este facto também explica as enormes dificuldades encontradas na síntese da triciano- e da tetracianopirazina, manifestadas nomeadamente na obtenção de rendimentos muito baixos[59] e que consequentemente impossibilitaram o estudo termoquímico experimental.

Este efeito é contrário ao que se verifica por exemplo nas hidroxipiridinas em que o grupo hidroxilo, dador de electrões π, estabiliza por efeitos mesoméricos o anel piridínico deficiente em electrões π.

Além, de efeitos electrónicos destabilizadores também ocorrem repulsões esteroquímicas entre os grupos ciano quando estes se encontram em posição *orto* relativamente um ao outro, que contribuem para a destabilização adicional destes isómeros. Com efeito, dos resultados da tabela 7.129 pode concluir-se que o isómero 2,3-dicianopirazina é o menos estável dos isómeros dissubstituídos.

Os valores de BSH obtidos experimentalmente são sistematicamente sobrestimados por todos os métodos de cálculo. No entanto, os resultados DFT apresentam melhor concordância com os valores experimentais do que os resultados MP2. Os melhores resultados, com um erro máximo de 15 $kJ \cdot mol^{-1}$, são obtidos com o funcional B3LYP e a base de funções 6-311G**.

Consideraram-se ainda as reacções isodésmicas

$$C_5H_3N_3 + CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + CH_3CN \qquad (7.143)$$

$$C_6H_2N_4 + 2CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 2CH_3CN \qquad (7.144)$$

$$C_7HN_5 + 3CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 3CH_3CN \qquad (7.145)$$

$$C_8N_6 + 4CH_4 \rightarrow C_4H_4N_2 + 4CH_3CN \qquad (7.146)$$

que traduzem o efeito da introdução do grupo ciano no anel pirazínico relativamente ao mesmo efeito no metano. As energias, $\Delta_r E$, a $T = 0$ K, e as entalpias, $\Delta_r H°$, a $T = 298.15$ K,

associadas às reacções obtidas usando os três métodos de cálculo, assim como os valores experimentais, são apresentados na tabela 7.130.

Tabela 7.130- Efeito energético do grupo ciano no anel pirazínico relativamente ao efeito no metano ($kJ \cdot mol^{-1}$).

| | $\Delta_r E(T = 0\ K)$ | | | | $\Delta_r H°(T = 298.15\ K)$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MP2 | BP | B3LYP | | MP2 | BP | B3LYP | | Exp. |
| | | | 6-31G* | 6-311G** | | | 6-31G* | 6-311G** | |
| CNPyz | 2.5 | -6.8 | -0.5 | -2.7 | 5.7 | -3.6 | 2.8 | 0.4 | -12.4 ± 2.0 |
| 2,3-DCNPyz | -10.2 | -25.1 | -18.3 | -23.3 | -3.4 | -18.2 | -11.4 | -16.5 | -25.8 ± 3.4 |
| 2,5-DCNPyz | -3.4 | -18.9 | -10.2 | -14.6 | 3.4 | -12.1 | -3.3 | -7.9 | – |
| 2,6-DCNPyz | -6.0 | -20.8 | -11.8 | -16.4 | -0.7 | -15.4 | -6.4 | -11.1 | – |
| TriCNPyz | -24.8 | -44.2 | -36.0 | -43.4 | -16.0 | -35.3 | -27.1 | -34.6 | – |
| TetraCNPyz | -50.6 | -72.5 | -66.6 | -77.1 | -37.0 | -58.8 | -52.9 | -63.5 | – |

Como pode ser observado desta tabela os erros das estimativas teóricas diminuem consideravelmente para este tipo de reacções, relativamente aos observados para as reacções de separação de ligações. Os resultados DFT estão igualmente em melhor acordo com os resultados experimentais do que os resultados MP2/6-31G*. Nos resultados BP o erro máximo é de 9 $kJ \cdot mol^{-1}$, para os resultados B3LYP/6-31G* é de 15 $kJ \cdot mol^{-1}$ e para os resultados B3LYP/6-311G** é de 13 $kJ \cdot mol^{-1}$.

As estimativas DFT para as entalpias de formação padrão em fase gasosa de todas as cianopirazinas (incluindo as cianopirazinas para as quais não foi possível realizar o estudo termoquímico experimental) obtidas com base nas reacções isodésmicas (7.143)-(7.146) são apresentadas na tabela 7.131.

Tabela 7.131- Estimativas teóricas das entalpias molares de formação padrão, em fase gasosa, das cianopirazinas, a $T = 298.15$ K (kJ·mol$^{-1}$).

| | $\Delta_f H^\circ_m$ (g) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | BP | B3LYP/6-31G* | B3LYP/6-311G** | Exp. |
| CNPyz | 348.0 | 341.7 | 344.0 | 356.8 ± 2.0 |
| 2,3-DCNPyz | 511.1 | 504.3 | 509.3 | 518.7 ± 3.4 |
| 2,5-DCNPyz | 505.0 | 496.2 | 500.7 | – |
| 2,6-DCNPyz | 508.3 | 499.3 | 503.9 | – |
| TriCNPyz | 676.7 | 668.5 | 675.9 | – |
| TetraCNPyz | 848.6 | 842.7 | 853.2 | – |

## 7.14- Considerações finais

Com este trabalho conseguiu-se dar uma contribuição significativa para a base de valores experimentais de entalpias molares padrão de formação e de transição de fase de compostos aromáticos homocíclicos e heterocíclicos. Estes valores são importantes só por si e porque constituiram o ponto de partida para estimativas teóricas de parâmetros termoquímicos para compostos que não foram objecto de estudo experimental.

O conhecimento da estrutura molecular e a sua posterior interpretação é o primeiro passo para a compreensão da energética molecular. Os cálculos teóricos mesmo ao nível HF permitiram obter geometrias razoáveis, quando comparadas com geometrias experimentais. No entanto, verificou-se uma maior concordância entre as geometrias B3LYP/6-31G* e as geometrias experimentais.

Na estimativa de entalpias de formação padrão, em fase gasosa, revela-se necessário a utilização de reacções isodésmicas que, segundo se presume, permitem um cancelamento significativo dos erros inerentes aos métodos de cálculo teóricos. Os valores teóricos para as entalpias das reacções isodésmicas de separação de ligações, apesar de descreverem correctamente a estabilidade termoquímica relativa revelaram, por vezes, grandes desvios dos valores directamente derivados de parâmetros termoquímicos experimentais. É de referir que as estimativas teóricas realizadas com base nas energias DFT resultaram sempre melhores do que as estimativas MP2. Com este trabalho, foi possível concluir que a escolha de reacções isodésmicas, em que há uma maior semelhança entre reagentes e produtos (às quais corresponde consequentemente uma variação entálpica mais próxima de zero), permite obter as melhores estimativas de valores de entalpias de formação padrão (se forem bem conhecidas experimentalmente as entalpias de formação padrão das espécies auxiliares).

O bom acordo entre as estimativas de entalpias de formação padrão e os valores experimentais permite aceitar com confiança as estimativas para os isómeros não estudados experimentalmente.

Os estudos teóricos realizados neste trabalho constituem ainda uma contribuição para o conhecimento da energética da ligação O–H e para a compreensão do efeito da natureza, do número e posição dos substituintes (*terc*-butilo, metoxilo, ciano, cloro, nitro) na energia de dissociação homolítica da ligação O–H.

Apesar do valor absoluto da $D_h$(PhO–H) ser subestimado pelos cálculos teóricos nomeadamente ao nível B3LYP/6-31G*//B3LYP/6-31G*, os valores relativos são, em geral,

concordantes com os valores recomendados, baseados fundamentalmente em valores experimentais. Nos compostos 2-cianofenol e 2-nitrofenol concluiu-se que os resultados de $\Delta D_h$(O–H) apresentados neste trabalho são mais fiáveis do que os valores recomendados por Santos e Simões.[9]

Do ponto de vista termodinâmico, o efeito global do substituinte na entalpia de dissociação homolítica da ligação O–H, $\Delta D_h$(O–H), pode ser explicado em termos de estabilização ou destabilização do fenol substituído e do seu radical fenoxilo relativamente ao fenol e ao radical fenoxilo, respectivamente. Os valores negativos de $\Delta D_h$(O–H) em fenóis com substituintes dadores de electrões, como por exemplo o *terc*-butilo e o metoxilo, são devidos essencialmente a energias de estabilização radicalares. Verifica-se um efeito contrário com substituintes aceitadores de electrões, como por exemplo, os grupos ciano e nitro. O efeito estabilizador do substituinte no fenol é, em geral, o efeito dominante no aumento da $D_h$(O–H).

No que se refere à acidez em fase gasosa dos compostos fenólicos estudados neste trabalho, as estimativas teóricas de acidez relativa além de reproduzirem bastante bem o efeito dos substituintes são, em geral, quantitativamente concordantes com valores experimentais publicados na literatura. Os efeitos na acidez dos fenóis substituídos são em grande parte determinados pelo efeito do substituinte no anião fenóxido, sendo os efeitos no fenol correspondente, em geral, pequenos. Os aniões fenóxido são caracterizados por uma forte interacção de ressonância entre o oxigénio com carga negativa e o substituinte, quando este é aceitador de electrões $\pi$, nomeadamente, os grupos ciano e nitro.

A avaliação crítica de métodos de cálculo teóricos é essencial para que estes se tornem instrumentos confiáveis da investigação termoquímica. Tal objectivo só pode ser conseguido por comparação sistemática com valores experimentais de elevada qualidade, pois só assim a diferença entre os dois conjuntos de resultados corresponderá a uma medida da exactidão dos métodos de cálculo teóricos. Na avaliação das capacidades destes supõe-se que os resultados experimentais estão correctos, mas esta confiança não é sempre justificada. Neste trabalho verificou-se, por exemplo, que o valor experimental até agora aceite para a entalpia de formação padrão do 1,2-dimetoxibenzeno (valor de Cass *et al.*[15]) é incompatível com os resultados dos cálculos teóricos. A sua redeterminação experimental neste trabalho veio confirmar as suspeitas levantadas pelos resultados teóricos e permitiu a obtenção de um valor experimental mais fiável para aquele parâmetro. Verificou-se ainda a ocorrência de outras situações análogas de incompatibilidade entre estimativas teóricas e resultados experimentais,

não tendo sido ainda possível proceder à redeterminação experimental dos parâmetros termoquímicos relevantes.

Em suma, a estimativa teórica realizada cuidadosamente, tendo em vista os resultados experimentais, pode levar a uma reflexão sobre os mesmos descobrindo-se incoerências pontuais derivadas de uma má realização experimental.

**Referências**


(1) B. J. C. Cabral, R. G. B. Fonseca, J. A. M. Simões, *Chem. Phys. Letters*, **258**, 436 (1996) e referências citadas.

(2) N. W. Larsen, *J. Mol. Struct.*, **51**, 175 (1979).

(3) J. B. Pedley, *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*, Vol. I, Thermodynamics Research Center, College Station, Texas, USA (1994).

(4) J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, CODATA *Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York 1984.

(5) X. An, M. Mansson, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 287 (1983).

(6) J. Tjebbes, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 916 (1962).

(7) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, V. M. F. Morais, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1907 (1995).

(8) Por exemplo: M. A. V. Ribeiro da Silva, V. M. F. Morais, M. A. R. Matos, C. M. A. Rio, C. M. G. S. Piedade, *Structural Chemistry*, **7**, 329 (1996).

(9) R. M. Borges dos Santos, J. A. Martinho Simões, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 707 (1998).

(10) M. Fujio, R. T. McIver, Jr., R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4017 (1981).

(11) R. T. McIver, Jr., J. H. Silvers, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8462 (1973).

(12) J. B. Cumming, P. Kebarle, *Can. J. Chem.*, **56**, 1 (1978).

(13) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *Negative Ion Energetics Data* em **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. W. G. Mallard, P J. Linstrom, August 1997, National Institute of Standards and Tecnology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov).

(14) G. M. Anderson III, P. A. Kollman, L. N. Domelsmith, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2344 (1979).

(15) R. C. Cass, S. E. Fletcher, C. T. Mortimer, P. G. Quincey, H. D. Springall, *J. Chem. Soc.*, 2595 (1958).

(16) M. H. Back, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6880 (1989)

(17) M. M. Suryan, S. A. Kafafi, S. E. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1423 (1989); M. M. Suryan, S. A. Kafafi, S. E. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4594 (1989).

(18) Y. Wu, D. K. W. Lai, *J. Org. Chem.*, **61**, 7904 (1996).

(19) R. Morrison, R. Boyd, *Química Orgânica*, 10ª edição, Fundação Calouste de Gulbenkian (1993).

(20) M. I. de Heer, H.-G. Korth, P. Mulder, *J. Org. Chem.*, **64**, 6969 (1999) e referências citadas.

(21) H. Forest, B. P. Dailey, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1736 (1966).

(22) T. Pedersen, N. W. Larsen, L. Nygaard, *J. Mol. Struct.*, **4**, 59 (1969).

(23) G. L. Carlson, W. G. Fateley, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1157 (1973).

(24) K. Hagen, K. Hedberg, *J. Chem. Phys.*, **59**, 158 (1973).

(25) R. C. Guedes, B. J. Costa Cabral, J. A. Martinho Simões, H. P. Diogo, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6062 (2000).

(26) T. B. McMahon, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2222 (1977).

(27) L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, G. L. Carlson, W. G. Fateley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 308 (1972).

(28) G. L. Carlson, W. G. Fateley, A. S. Manocha, F. F. Bentley, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1553 (1972).

(29) R. J. L. França, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (2000).

(30) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, F. Jiye, *J. Chem. Thermodynamics*, **26**, 839 (1994).

(31) L. Smith, L. Bjellerup, S. Kroops, H. Westermark, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 65 (1953).

(32) K. B. Borisenko, C. W. Bock, I. Hargittai, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1442 (1994).

(33) P. C. Chen, W. Lo, S. C. Tzeng, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **428**, 257 (1998).

(34) R. Sabbah, M. Gouali, *Aust. J. Chem.*, **47**, 1651 (1994).

(35) A. Finch, P. J. Gardner, *Thermochim. Acta*, **66**, 333 (1983).

(36) M. A. V. Ribeiro da Silva, A. M. M. V. Reis, M. J. S. Monte, M. M. S. S. F. Bártolo, J. A. R. G. O. Rodrigues, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 653 (1992).

(37) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio molecular orbital theory*, John Wiley & Sons, New York (1985).

(38) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, C. M. A. Rio, V. M. F. Morais, J. Wang, G. Nichols, J. S. Chickos, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 1774 (2000).

(39) P. J. Breen, E. R. Bernstein, J. I. Seeman, *J. Chem. Phys.*, **87**, 3629 (1987).

(40) W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1496 (1972).

(41) H. Y. Afeefy, J. F. Liebman, S. E. Stein, *Neutral Thermochemical Data* em **NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. W. G. Mallard, P J. Linstrom, Março 1998, National Institute of Standards and Tecnology, Gaithersburg MD, 20899 (http://webbook.nist.gov).

(42) R. A. L. Peerboom, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, J. F. Liebman, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2, 1825 (1990).

(43) M. A. Grela, A. J. Colussi, *Int. J. Chem. Kinet.*, **20**, 713 (1988).

(44) D. J. DeFrees, W. J. Hehre, *J. Phys. Chem.*, **82**, 391 (1978).

(45) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **94**, 7221 (1991).

(46) L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **106**, 1063 (1997).

(47) B. S. Jursic, *J. Mol. Structure* (*Theochem*), **417**, 99 (1997).

(48) J. E. Del Bene, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6184 (1979).

(49) P. Beak, F. S. Fry, Jr., J. Lee, F. Steele, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 171 (1976).

(50) M. J. Cook, S. El-Abbady, A. R. Katritzky, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **13**, 1652 (1977).

(51) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, C. M. A. Rio, M. S. Miranda, V. M. F. Morais, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6644 (2000).

(52) S. Suradi, N. El Saiad, G. Pilcher, H. A. Skinner, *J. Chem. Thermodynamics*, **14**, 45 (1982).

(53) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 107 (1992).

(54) M. A. V. Ribeiro da Silva, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1257 (1999).

(55) J. Bickerton, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 373 (1984).

(56) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 1535 (1997).

(57) M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R. Matos, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 1545 (1997).

(58) P. J. Breen, E. R. Bernstein, J. I. Seeman, *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987).

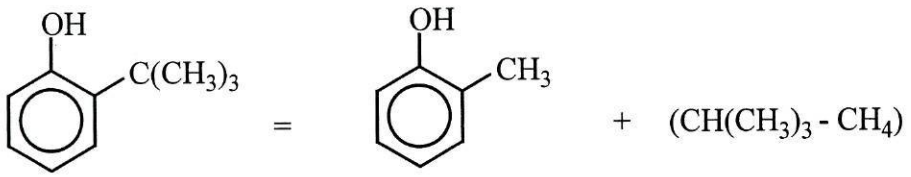
(59) Prof. W. E. Acree (University of North Texas, U. S. A.) Comunicação pessoal.

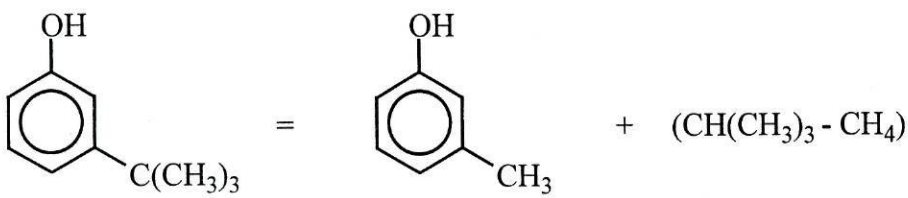
# Apêndice

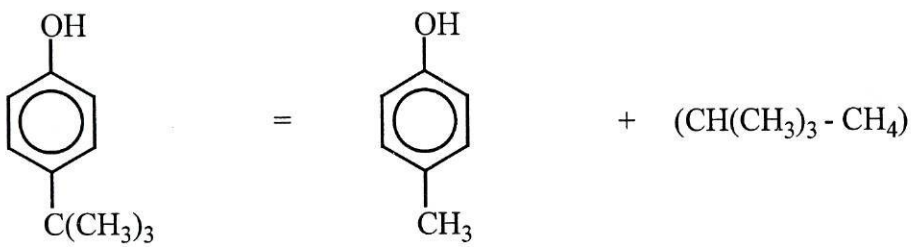
**Apêndice-** Estimativa de valores de $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$

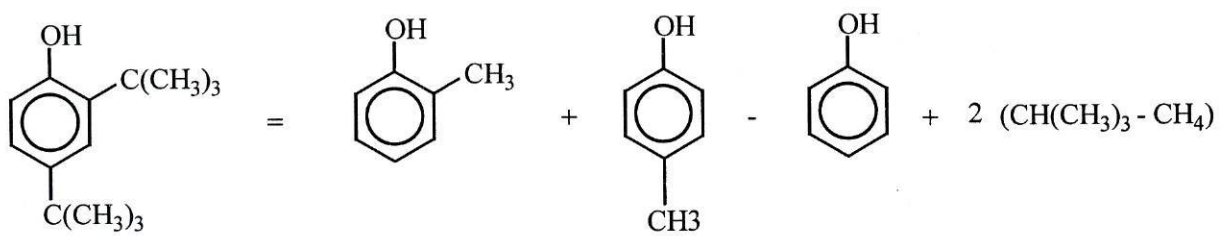
Os valores das entalpias molares de sublimação ou de vaporização padrão, $\Delta^{g}_{cr,l}H^{\circ}_{m}(298.15\,K)$, dos compostos estudados neste trabalho, à temperatura $T$ da experiência calorimétrica foram convertidos para $T$ = 298.15 K, usando valores de $\Delta^{T}_{298.15\,K}H^{\circ}_{m}(g)$. Estes valores foram estimados por um método aditivo, a partir de valores experimentais existentes na literatura para outros compostos (ver capítulo 4- secção 4.4).

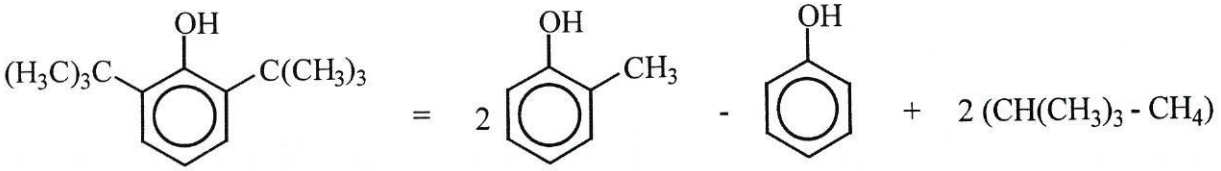
A seguir apresentam-se os esquemas aditivos utilizados:

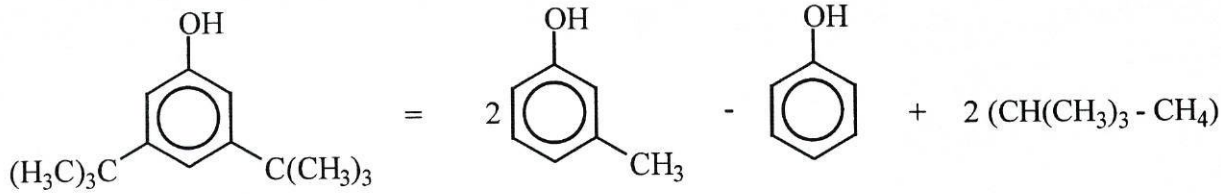


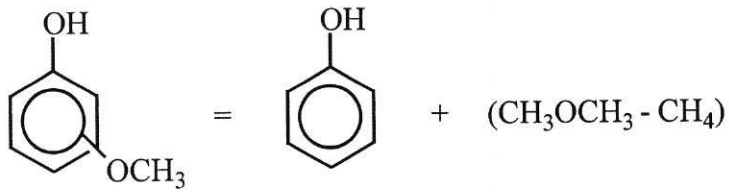



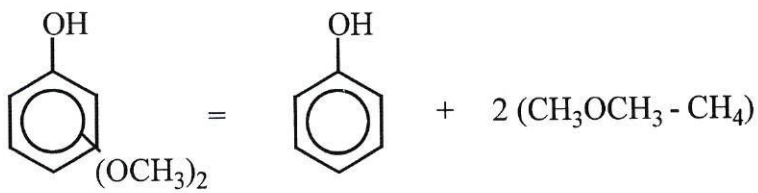



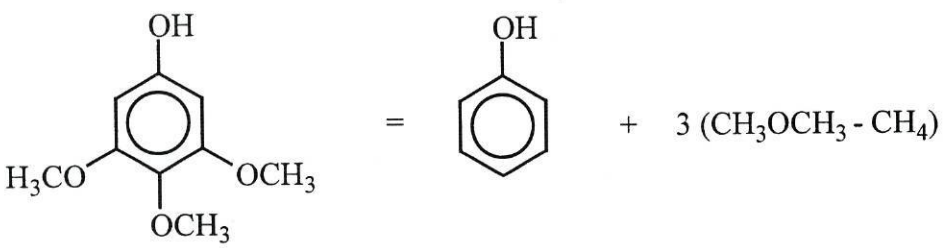



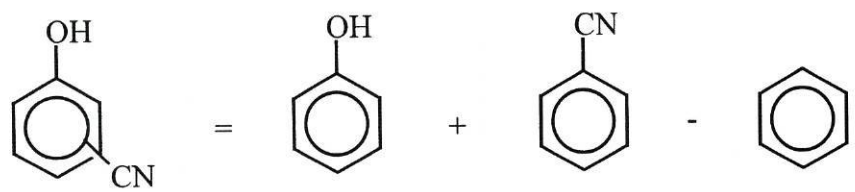

OH
(H3C)3C
C(CH3)3
=
2
OH
CH3
-
OH
+
2 (CH(CH3)3 - CH4)

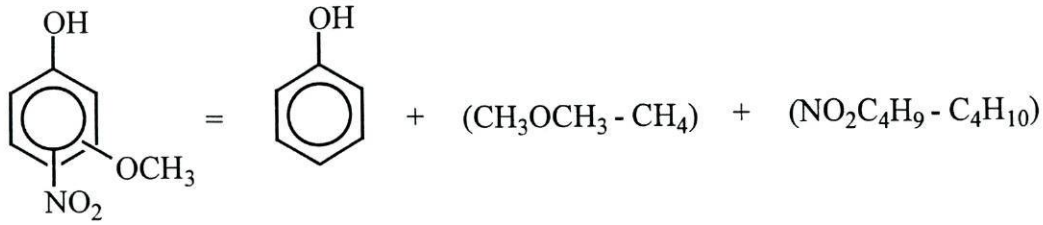

OH
(H3C)3C
C(CH3)3
=
2
OH
CH3
-
OH
+
2 (CH(CH3)3 - CH4)

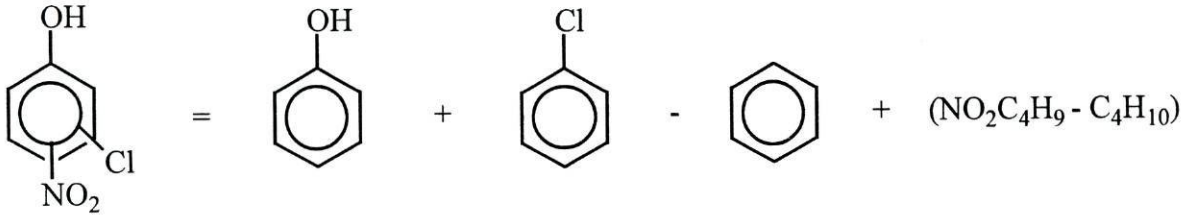

OH
OCH3
=
OH
+
(CH3OCH3 - CH4)

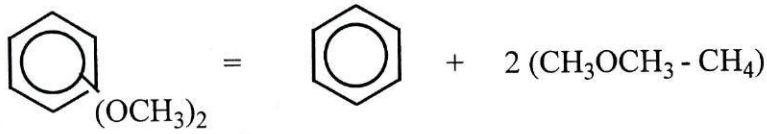

OH
(OCH3)2
=
OH
+
2 (CH3OCH3 - CH4)

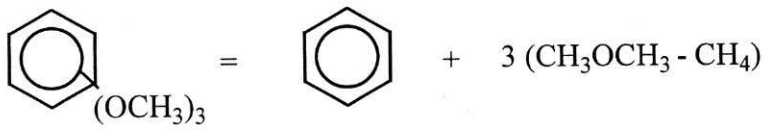

OH
H3CO
OCH3
OCH3
=
OH
+
3 (CH3OCH3 - CH4)

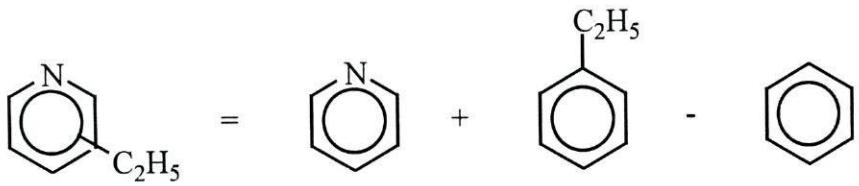

OH
CN
=
OH
+
CN
-

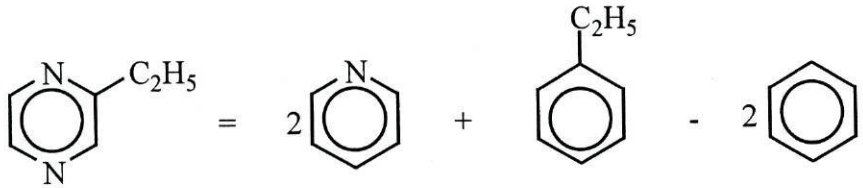

OH
OCH3
NO2
=
OH
+ (CH3OCH3 - CH4) + (NO2C4H9 - C4H10)

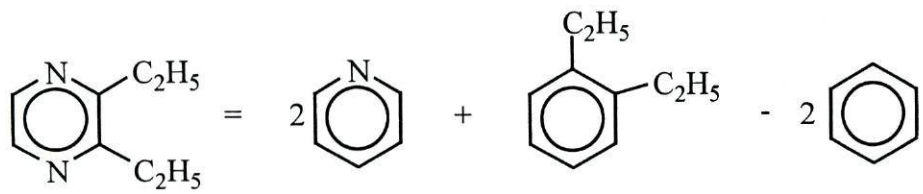

OH
Cl
NO2
=
OH
+
Cl
-
+ (NO2C4H9 - C4H10)


(OCH3)2
=
+ 2 (CH3OCH3 - CH4)


(OCH3)3
=
+ 3 (CH3OCH3 - CH4)


N
C2H5
=
N
+
C2H5
-


N
C2H5
N
=
2
N
+
C2H5
- 2


N
C2H5
N
C2H5
=
2
N
+
C2H5
C2H5
- 2