Luis Carlos Moutinho da Silva

Estudo da Energética de Acilcalcogenoureias e de Acilcalcogenoureatos Metálicos

Departamento de Química

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Setembro — 2000

Luís Carlos Moutinho da Silva

Estudo da Energética de Acilcalcogenoureias e de Acilcalcogenoureatos Metálicos

Dissertação para Doutoramento em Química na
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Departamento de Química

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Setembro - 2000

Agradecimentos

Ao Prof. Manuel Ribeiro da Silva, pela oportunidade de trabalhar no projecto dos acilcalcogenoureatos metálicos, que constitui a essência desta dissertação. Devo-lhe também a confiança que me foi transmitindo e a partilha inestimável de valores humanos.

À Doutora Maria das Dores Ribeiro da Silva, pela supervisão, mas acima de tudo pelos ensinamentos, pela amizade, por não me deixar desistir.

Ao Doutor Luís Belchior, pela amizade e apoio incondicional ao longo destes anos.

Ao Doutor Jorge Gonçalves, pela camaradagem e apoio, em especial na fase final do trabalho.

Ao Prof. Eberhard Hoyer e ao Doutor Frank Dietze, com quem tive muito motivantes tertúlias e que tornaram boa parte do trabalho de síntese e caracterização uma possibilidade, influenciando o rumo do trabalho. Ao Bernd Schröder, a amizade, mas também o suporte prestado em Leipzig.

À Doutora Ana Margarida Damas, a disponibilidade para integrar estudos de raios-X no projecto dos acilcalcogenoureatos.

Aos restantes elementos do Grupo de Química-Física do Departamento de Química da Universidade do Porto que directa ou indirectamente contribuiram para a prossecução deste projecto de Doutoramento.

Ao Departamento de Química (e ao Centro de Investigação em Química) da Universidade do Porto, onde se realizou o trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (e à extinta Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica) pela atribuição de bolsas de estudo.

Resumo

Nesta dissertação apresenta-se o estudo termoquímico de acilcalcogenoureias e respectivos complexos de níquel (II), cobre (II), zinco (II) e chumbo (II). O trabalho descrito constitui uma contribuição para o estudo da energética de ligações metal-ligando em complexos metálicos e, em particular, das ligações metal-oxigénio e metal-enxofre. Para a prossecução destes objectivos, nomeadamente a determinação de valores de entalpia média de dissociação metal-ligando, $\langle D \rangle$(M-L), procedeu-se à:

- síntese e caracterização de doze ligandos e vinte e três complexos, alguns dos quais (sete ligandos e doze complexos) foram isolados pela primeira vez;
- determinação, por calorimetria de combustão (em bomba estática ou rotativa), das entalpias de formação padrão de catorze acilcalcogenoureias, no estado cristalino, à temperatura de 298,15 K;
- determinação, por calorimetria de solução-reacção, das entalpias de formação padrão de trinta complexos metálicos, na fase cristalina, à temperatura de 298,15 K;
- determinação das entalpias de sublimação padrão, a T = 298,15 K, de doze ligandos, por microcalorimetria Calvet, e de nove complexos, pelo método de efusão de Knudsen.

Os resultados obtidos permitiram o cálculo de valores de entalpia média de dissociação metal-ligando, $\langle D \rangle$(M-L), para nove dos complexos estudados.

Abstract

This work presents a thermochemical study of acylchalcogenoureas and their nickel (II), copper (II), zinc (II) and lead (II) complexes. It constitutes a contribution to the study of the metal-ligand bond energetics in metallic complexes and specifically to the study of the metal-oxygen and metal-sulfur bonds. In order to achieve these goals, namely to determine the mean metal-ligand bond dissociation enthalpy, $\langle D \rangle$(M-L), the following work has been carried out:

- synthesis and characterization of twelve ligands and twenty three complexes, some of them (seven ligands and twelve complexes) prepared by the first time;
- determination by combustion calorimetry of the standard molar enthalpies of formation of fourteen crystalline acylchalcogenoureas, at $T = 298{,}15$ K;
- determination, by solution-reaction calorimetry of the standard molar enthalpies of formation of thirty crystalline acylchalcogenoureates, at $T = 298{,}15$ K;
- determination of the standard molar enthalpies of sublimation, at $T = 298{,}15$ K, of twelve ligands, by high temperature Calvet microcalorimetry, and nine complexes, by the Knudsen effusion method.

The results obtained allowed the calculation of the mean metal-ligand bond dissociation enthalpies, $\langle D \rangle$(M-L), for nine complexes.

Résumé

Cette thèse présente l'étude thermochimique de quelques acylcalcogenourées et ses complexes au nickel (II), cuivre (II), zinc (II) et plomb (II). Le travail décrit veut être une contribution pour l'étude de l'énergétique des liaisons métal-ligand aux complexes métalliques et, en particulier, des liaisons métal - oxygène et métal - soufre. Dans cette finalité, notamment pour la détermination des valeurs d'enthalpie moyenne de dissociation métal-ligand $<D>$(M-L), on a:

1. Synthétisé et caractérisé douze ligands et vingt trois complexes, dont sept ligands et douze complexes isolés pour la première fois.
2. Déterminé par calorimétrie de combustion (a bombe statique ou rotative), les enthalpies de formation standard de quatorze acylcalcogenourées, a l'état cristallin, a la température de 298.15 K.
3. Déterminé, par calorimétrie de solution - réaction, des enthalpies de formation de trente complexes métalliques, en phase cristalline, a la température de 298.15 K.
4. Déterminé les enthalpies de sublimation standard, a T=298.15 K, de douze ligands, par microcalorimétrie Calvet, et de neuf complexes par la méthode d'effusion de Knudsen.

Les résultats si obtenues ont permit le calcul des valeurs d'enthalpie moyenne de dissociation métal - ligand $<D>$(M-L) pour neuf des complexes étudies.

Índice geral

Agradecimentos iii
Resumo v
Abstract vii
Resumé ix
Índice geral xi
Índice de figuras xv
Índice de tabelas xvi
Símbolos xxi

1. **Introdução** 1
   1.1. Preâmbulo 3
   1.2. Compostos em estudo 4
      1.2.1. Calcogenoureias aciladas 4
      1.2.2. Acilcalcogenoureatos metálicos 6
   1.3. Considerações sobre o trabalho experimental 9
      1.3.1. Parâmetros abordados 9
      1.3.2. Síntese e caracterização dos compostos estudados 12
      1.3.3. Estudos termoquímicos de ligandos e complexos na fase cristalina 13
      1.3.4. Estudos de sublimação de ligandos e complexos 14
      1.3.5. Unidades e intervalo de incerteza 15
Referências 16

2. **Síntese e caracterização de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos** 19
   2.1. Síntese de ligandos 22
      2.1.1. Síntese da N,N-dietil-N'-benzoilureia (HBETU) 23
      2.1.2. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoilureia (HBIBU) 23
      2.1.3. Síntese da N,N-dimetil-N'-benzoiltioureia (HBMT) 23
      2.1.4. Síntese da N,N-dietil-N'-benzoiltioureia (HBET) 24
      2.1.5. Síntese da N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureia (HBNP) 24
      2.1.6. Síntese da N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureia (HBNB) 24
      2.1.7. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureia (HBIB) 25
      2.1.8. Síntese da N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia (HBHX) 25
      2.1.9. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-mesitoiltioureia (HMSIB) 25
      2.1.10. Tentativa de síntese da N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureia (HBIP) 25
      2.1.11. Síntese da N,N-dietil-N'-furoiltioureia (HFET) 26
      2.1.12. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureia (HFIB) 26
      2.1.13. Síntese da N,N-dietil-N'-*iso*-butanoiltioureia (HIPET) 27
      2.1.14. Síntese da N,N-dietil-N'-*iso*-valeroiltioureia (HIBET) 27
      2.1.15. Síntese da N,N-dietil-N'-pivaloiltioureia (HPVET) 27
      2.1.16. Síntese da N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureia (HPVNP) 27
      2.1.17. Síntese da N,N-di-*n*-butil -N'-pivaloiltioureia (HPVNB) 28
      2.1.18. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureia (HPVIB) 28

2.2. Síntese de complexos 29
2.2.1. Síntese do N,N-dimetil-N'-benzoiltioureato de níquel (II) ($NiBMT_2$) 30
2.2.2. Síntese do N,N-dimetil-N'-benzoiltioureato de cobre (II) ($CuBMT_2$) 30
2.2.3. Síntese do N,N-dietil-N'-benzoiltioureato de zinco (II) ($ZnBET_2$) 30
2.2.4. Síntese do N,N-dietil-N'-benzoiltioureato de cobre (II) ($PbBET_2$) 31
2.2.5. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de níquel (II) ($NiBNP_2$) 31
2.2.6. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de cobre (II) ($CuBNP_2$) 31
2.2.7. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de zinco (II) ($ZnBNP_2$) 31
2.2.8. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de chumbo (II) ($PbBNP_2$) 32
2.2.9. Síntese do N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureato de níquel (II) ($NiBHX_2$) 32
2.2.10. Síntese do N,N-dietil-N'-furoiltioureato de níquel (II) ($NiFET_2$) 32
2.2.11. Síntese do N,N-dietil-N'-furoiltioureato de cobre (II) ($CuFET_2$) 32
2.2.12. Síntese do N,N-dietil-N'-furoiltioureato de zinco (II) ($ZnFET_2$) 33
2.2.13. Síntese do N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureato de níquel (II) ($NiFIB_2$) 33
2.2.14. Síntese do N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureato de cobre (II) ($CuFIB_2$) 33
2.2.15. Síntese do N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II) ($NiPVET_2$) 33
2.2.16. Síntese do N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II) ($CuPVET_2$) 34
2.2.17. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II) ($NiPVNP_2$) 34
2.2.18. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II) ($CuPVNP_2$) 34
2.2.19. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de zinco (II) ($ZnPVNP_2$) 34
2.2.20. Síntese do N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II) ($NiPVNB_2$) 35
2.2.21. Síntese do N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II) ($CuPVNB_2$) 35
2.2.22. Síntese do N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureato de níquel (II) ($NiBIP_2$) 35
2.2.23. Síntese do N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureato de cobre (II) ($CuBIP_2$) 36
2.3. Caracterização de compostos 37
2.3.1. Pontos de fusão e análise elementar 37
2.3.2. Espectroscopia de infra-vermelho 40
2.3.3. Constantes de acidez e estabilidade 44
2.3.4. Ressonância magnética nuclear 47
2.3.5. Difracção de raios-X 49
Referências 55

3. **Determinação de entalpias de formação por calorimetria de combustão** 57
3.1. Generalidades 59
3.1.1. Cálculo de variação de temperatura 60
3.1.2. A experiência calorimétrica 63
3.2. Calorimetria de combustão em bomba estática 66
3.2.1. O sistema calorimétrico 66
3.2.2. Execução da experiência calorimétrica 69
3.2.3. Resultados 72
3.3. Calorimetria de combustão em bomba rotativa 76
3.3.1. O sistema calorimétrico 76
3.3.2. Execução da experiência calorimétrica 80
3.3.3. Resultados 83
3.3.3.1.Calibração 83
3.3.3.2.Teste de exactidão 86
3.3.3.3.Energia mássica de combustão de aciltioureias 88
Referências 103

4. **Determinação de entalpias de formação por calorimetria de solução-reacção** 105
4.1. Generalidades 107
4.2. Calibração do calorímetro 109
4.3. Descrição do sistema calorimétrico 111
4.4. Execução da experiência calorimétrica 115
4.5. Testes ao sistema calorimétrico 117
4.6. Resultados experimentais 120
4.6.1. Estudo de benzoilureatos de cobre 124
4.6.1.1.Estudo do $CuBETU_2$ 124
4.6.1.2.Estudo do $CuBIBU_2$ 126
4.6.2. Estudo de benzoiltioureatos metálicos 127
4.6.2.1.Complexos derivados de HBET ($ZnBET_2$ e $PbBET_2$) 127
4.6.2.2.Complexos derivados de HBIB ($ZnBIB_2$ e $PbBIB_2$) 131
4.6.3. Estudo de furoiltioureatos metálicos 133
4.6.3.1.Complexos derivados de HFET ($NiFET_2$, $CuFET_2$ e $ZnFET_2$) 133
4.6.3.2.Complexos derivados de HFIB ($NiFIB_2$ e $CuFIB_2$) 137
4.6.4. Estudo de novos benzoiltioureatos metálicos 139
4.6.4.1.Complexos derivados de HBMT ($NiBMT_2$ e $CuBMT_2$) 139
4.6.4.2.Complexos derivados de HBNP ($NiBNP_2$, $CuBNP_2$, $ZnBNP_2$ e $PbBNP_2$) 141
4.6.4.3.Complexos derivados de HBNB ($NiBNB_2$ e $CuBNB_2$) 145
4.6.4.4.Complexos derivados de HBHX ($NiBHX_2$) 147
4.6.5. Estudo de pivaloiltioureatos metálicos 148
4.6.5.1.Complexos derivados de HPVET ($NiPVET_2$ e $CuPVET_2$) 148
4.6.5.2.Complexos derivados de HPVNP ($NiPVNP_2$, $CuPVNP_2$ e $ZnPVNP_2$) 150
4.6.5.3.Complexos derivados de HPVNB ($NiPVNB_2$ e $CuPVNB_2$) 153
4.6.5.4.Complexos derivados de HPVIB ($NiPVIB_2$, $CuPVIB_2$ e $PbPVIB_2$) 155
4.6.6. Resumo dos resultados experimentais 158
Referências 160

5. **Determinação de entalpias de sublimação por microcalorimetria Calvet** 163
5.1. Generalidades 165
5.2. Sistema calorimétrico 166
5.3. Execução experimental 168
5.4. Resultados experimentais 170
5.4.1. Ensaios a branco 170
5.4.2. Calibrações 172
5.4.3. Estudo de acilcalcogenoureias 175
Referências 180

6. **Determinação de entalpias de sublimação pelo método de efusão de Knudsen** 181
6.1. Aspectos gerais 183
6.2. Equipamento 186
6.3. Procedimento experimental 188
6.4. Resultados experimentais 189
6.4.1. Determinação da entalpia de sublimação do $CuBETU_2$ 192
6.4.2. Determinação da entalpia de sublimação do $NiFET_2$ 193
6.4.3. Determinação da entalpia de sublimação do $NiPVET_2$ 194
6.4.4. Determinação da entalpia de sublimação do $CuPVET_2$ 195
6.4.5. Determinação da entalpia de sublimação do $NiPVNP_2$ 196
6.4.6. Determinação da entalpia de sublimação do $CuPVNP_2$ 197
6.4.7. Determinação da entalpia de sublimação do $NiPVIB_2$ 198
6.4.8. Determinação da entalpia de sublimação do $CuPVIB_2$ 199
6.4.9. Determinação da entalpia de sublimação do $PbPVIB_2$ 200
6.4.10. Resumo dos resultados experimentais 201
Referências 202

7. **Análise e crítica de resultados** 203
7.1. Entalpias de formação de acilcalcogenoureias, na fase cristalina 205
7.2. Entalpias de formação de acilcalcogenoureias, na fase gasosa 209
7.3. Entalpias de formação de acilcalcogenoureatos metálicos, na fase cristalina 214
7.4. Entalpias de formação de acilcalcogenoureatos metálicos, na fase gasosa 219
7.5. O estudo termoquímico de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos: algumas perspectivas 225
Referências 228

Apêndice A. Folha de cálculo para combustão de compostos contendo enxofre 231

Índice de figuras

1.1. Ureia, tioureia e selenoureia 4
1.2. Acilureia e aciltioureia 4
1.3. Monoalquilaciltioureia e dialquilaciltioureia 5
1.4. Dialquilaciltioureato metálico possuindo uma configuração *cis* 7
1.5. Determinações experimentais conducentes à obtenção de $\langle D \rangle(M - L) - D(H - L)$ 11
2.1. Estrutura do HIBET 51
2.2. Estrutura do $NiPVET_2$ 52
2.3. Estrutura do $CuPVET_2$ 53
2.4. Estrutura do $CuFIB_2$ 54
3.1. Representação esquemática de experiência calorimétrica típica 61
3.2. Bomba de combustão de válvulas gémeas 66
3.3. Sistema calorimétrico de combustão em bomba estática 67
3.4. Tubos para recolha de dióxido de carbono 70
3.5. Sistema calorimétrico para combustão em bomba rotativa 75
3.6. Esquema de corte de topo do sistema calorimétrico 78
3.7. Vaso calorimétrico 78
3.8. Bomba rotativa de combustão 79
4.1. Esquema reaccional genérico 108
4.2. Aplicação do método das áreas de Challoner, Gundry e Meetham a uma experiência calorimétrica 110
4.3. Representação esquemática do calorímetro de solução-reacção 111
4.4. Esquema do sistema de calibração 113
4.5. Esquema reaccional para complexos de níquel (II) 121
4.6. Esquema reaccional para complexos de cobre (II) 121
4.7. Esquema reaccional para complexos de zinco (II) 122
4.8. Esquema reaccional para complexos de chumbo (II) 122
5.1. Sistema para microcalorimetria Calvet 166
5.2. Bloco calorimétrico 167
6.1. Ensaio típico do método de efusão com deposição em cristal de quartzo 190
6.2. Série experimental típica do método de efusão com deposição em cristal de quartzo 191
7.1. Relação entre a entalpia molar de formação padrão de N-benzoil-N',N'-dialquil tioureias e o número de átomos de carbono em cada substituinte alquilo 208
7.2. Relação entre entalpias molares de formação padrão de N,N-dialquilaminas e o número de átomos de carbono em cada substituinte alquilo 209
7.3. Correlação das entalpias molares de formação padrão de complexos de níquel e respectivos ligandos, na fase cristalina 218
7.4. Correlação das entalpias molares de formação padrão de complexos de cobre e respectivos ligandos, na fase cristalina 218
7.5. Correlação das entalpias molares de formação padrão de complexos de zinco e chumbo e respectivos ligandos, na fase cristalina 219

Índice de tabelas

1.1. Ligandos estudados e respectivos acrónimos 6
1.2. Complexos de níquel (II) estudados e respectivos acrónimos 7
1.3. Complexos de cobre (II) estudados e respectivos acrónimos 8
1.4. Complexos de zinco (II) e chumbo (II) estudados e respectivos acrónimos 8

2.1. Percentagens elementares e pontos de fusão dos ligandos estudados 38
2.2. Percentagens elementares e pontos de fusão dos complexos estudados 39
2.3. Resultados obtidos por espectroscopia de infra-vermelho para ligandos 42
2.4. Resultados obtidos por espectroscopia de infra-vermelho para complexos 43
2.5. Resultados de estudos potenciométricos 45
2.6. Resultados de estudos por ressonância magnética para núcleos de ^{1}H e ^{13}C 47
2.7. Alguns comprimentos de ligação de aciltioureias e aciltioureatos metálicos 49
2.8. Alguns comprimentos de ligação metal – oxigénio e metal – enxofre em aciltioureias e aciltioureatos metálicos 50
2.9. Alguns comprimentos de ligação obtidos neste trabalho 52
2.10. Comprimentos de ligação metal – oxigénio e metal – enxofre 52

3.1. Resultados de combustão para HBETU 73
3.2. Resultados de combustão para HBIBU 74
3.3. Valores padrão obtidos para 2 benzoilureias, no estado cristalino 75
3.4. Nomes e acrónimos dos compostos cuja energia de combustão mássica foi obtida por aplicação de calorimetria de combustão em bomba rotativa 76
3.5. Calibração do calorímetro NPL com a amostra BCS-CRM 190r 85
3.6. Teste de exactidão do calorímetro NPL com uma amostra de tiantreno 87
3.7. Entalpias molares de formação padrão (auxiliares) 89
3.8. Resultados de combustão para HBMT 90
3.9. Resultados de combustão para HBNP 91
3.10. Resultados de combustão para HBNB 92
3.11. Resultados de combustão para HBHX 93
3.12. Resultados de combustão para HFET 94
3.13. Resultados de combustão para HFIB 95
3.14. Resultados de combustão para HMSIB 96
3.15. Resultados de combustão para HIPET 97
3.16. Resultados de combustão para HIBET 98
3.17. Resultados de combustão para HPVET 99
3.18. Resultados de combustão para HPVNP 100
3.19. Resultados de combustão para HPVNB 101
3.20. Valores padrão obtidos para 12 aciltioureias, no estado cristalino 102

4.1. Testes de precisão com água desionizada, 1ª série 117
4.2. Testes de precisão com água desionizada, 2ª série 117
4.3. Testes de precisão com água desionizada, 3ª série 118
4.4. Resultados dos testes de exactidão com THAM em HCl 119
4.5. Resumo de resultados publicados para a reacção de THAm com HCl 119
4.6. Acrónimos dos complexos estudados por calorimetria de solução-reacção 120
4.7. Entalpias molares de formação padrão (dados auxiliares) 123
4.8. H_2O em HCl/dioxano 124

4.9. $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ em HCl/dioxano + H_2O 124
4.10. HBETU em HCl/dioxano + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 124
4.11. $CH_3COOH.24,82H_2O$ em HCl/dioxano 125
4.12. $CuBETU_2$ em HCl/dioxano + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 125
4.13. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuBETU_2$ 125
4.14. HBIBU em HCl/dioxano + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 126
4.15. $CuBIBU_2$ em HCl/dioxano + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 126
4.16. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuBIBU_2$ 126
4.17. H_2O em DMF 127
4.18. $Zn(CH_3COO)_2.2,00H_2O$ em DMF + H_2O 127
4.19. $Pb(CH_3COO)_2.3,00H_2O$ em DMF + H_2O 127
4.20. HBET em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2.2,00H_2O$ 128
4.21. HBET em DMF + H_2O + $Pb(CH_3COO)_2.3,00H_2O$ 128
4.22. $CH_3COOH.24,82H_2O$ em DMF 128
4.23. $ZnBET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 129
4.24. $PbBET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 129
4.25. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $ZnBET_2$ 129
4.26. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $PbBET_2$ 130
4.27. HBIB em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2.2,00H_2O$ 131
4.28. HBIB em DMF + H_2O + $Pb(CH_3COO)_2.3,00H_2O$ 131
4.29. $ZnBIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 131
4.30. $PbBIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 131
4.31. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $ZnBIB_2$ 132
4.32. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $PbBIB_2$ 132
4.33. H_2O em DMF 133
4.34. $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ em DMF + H_2O 133
4.35. $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ em DMF + H_2O 133
4.36. HFET em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 134
4.37. HFET em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 134
4.38. HFET em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2.2,00H_2O$ 134
4.39. $CH_3COOH.24,82H_2O$ em DMF 135
4.40. $CuFET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 135
4.41. $NiFET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 135
4.42. $ZnFET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 135
4.43. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiFET_2$ 136
4.44. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuFET_2$ 136
4.45. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $ZnFET_2$ 136
4.46. HFIB em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 137
4.47. HFIB em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 137
4.48. $CuFIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 137
4.49. $NiFIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 138
4.50. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiFIB_2$ 138
4.51. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuFIB_2$ 138
4.52. HBMT em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 139
4.53. HBMT em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 139
4.54. $NiBMT_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 139
4.55. $CuBMT_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 140
4.56. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiBMT_2$ 140
4.57. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuBMT_2$ 140
4.58. HBNP em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 141
4.59. HBNP em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 141

4.60. HBNP em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2.2,00H_2O$ 141
4.61. HBNP em DMF + H_2O + $Pb(CH_3COO)_2.3,00H_2O$ 142
4.62. $NiBNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 142
4.63. $CuBNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 142
4.64. $ZnBNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 142
4.65. $PbBNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 143
4.66. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiBNP_2$ 143
4.67. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuBNP_2$ 143
4.68. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $ZnBNP_2$ 144
4.69. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $PbBNP_2$ 144
4.70. HBNB em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 145
4.71. HBNB em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 145
4.72. $CuBNB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 145
4.73. $NiBNB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 146
4.74. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuBNP_2$ 146
4.75. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiBNP_2$ 146
4.76. HBHX em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 147
4.77. $NiBHX_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 147
4.78. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiBHX_2$ 147
4.79. HPVET em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 148
4.80. HPVET em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 148
4.81. $NiPVET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 148
4.82. $CuPVET_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 149
4.83. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiPVET_2$ 149
4.84. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuPVET_2$ 149
4.85. HPVNP em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 150
4.86. HPVNP em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 150
4.87. HPVNP em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2.2,00H_2O$ 150
4.88. $NiPVNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 150
4.89. $CuPVNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 151
4.90. $ZnPVNP_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 151
4.91. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiPVNP_2$ 151
4.92. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuPVNP_2$ 152
4.93. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $ZnPVNP_2$ 152
4.94. HPVNB em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 153
4.95. HPVNB em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 153
4.96. $NiPVNB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 153
4.97. $CuPVNB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 153
4.98. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiPVNB_2$ 154
4.99. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuPVNB_2$ 154
4.100. HPVIB em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2.1,00H_2O$ 155
4.101. HPVIB em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2.4,00H_2O$ 155
4.102. HPVIB em DMF + H_2O + $Pb(CH_3COO)_2.3,00H_2O$ 155
4.103. $NiPVIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 156
4.104. $CuPVIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 156
4.105. $PbPVIB_2$ em DMF + $CH_3COOH.24,82H_2O$ 156
4.106. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $CuPVIB_2$ 157
4.107. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $NiPVIB_2$ 157
4.108. Entalpias molares de reacção e solução. Estudo do $PbPVIB_2$ 157
4.109. Resultados experimentais de entalpias de reacção e solução e entalpias de formação para complexos de níquel (II) 158

4.110. Resultados experimentais de entalpias de reacção e solução e entalpias de formação para complexos de cobre (II) 158
4.111. Resultados experimentais de entalpias de reacção e solução e entalpias de formação para complexos de zinco (II) e chumbo (II) 159

5.1. Ensaios a branco, T = 363 K, células de *nimonic* 170
5.2. Ensaios a branco, T = 366 K, células de *kanthal* 170
5.3. Ensaios a branco, T = 376 K, células de *kanthal* 170
5.4. Ensaios a branco, T = 388 K, células de *kanthal* 171
5.5. Ensaios a branco, T = 385 K, células de *nimonic* 171
5.6. Ensaios a branco, T = 385 K, células de *kanthal* 171
5.7. Ensaios a branco, T = 421 K, células de *kanthal* 171
5.8. Corrrecções de entalpia de sublimação do naftaleno a várias temperaturas 172
5.9. Ensaios de calibração, T = 363 K, células de *nimonic* 172
5.10. Ensaios de calibração, T = 366 K, células de *kanthal* 172
5.11. Ensaios de calibração, T = 376 K, células de *kanthal* 173
5.12. Ensaios de calibração, T = 388 K, células de *kanthal* 173
5.13. Ensaios de calibração, T = 385 K, células de *nimonic* 173
5.14. Ensaios de calibração, T = 385 K, células de *kanthal* 173
5.15. Ensaios de calibração, T = 421 K, células de *kanthal* 174
5.16. Entalpias de sublimação observadas para HIBET 175
5.17. Entalpias de sublimação observadas para HIPET 176
5.18. Entalpias de sublimação observadas para HPVET 176
5.19. Entalpias de sublimação observadas para HBETU 176
5.20. Entalpias de sublimação observadas para HFET 176
5.21. Entalpias de sublimação observadas para HFIB 177
5.22. Entalpias de sublimação observadas para HBNP 177
5.23. Entalpias de sublimação observadas para HBNB 177
5.24. Entalpias de sublimação observadas para HPVNB 177
5.25. Entalpias de sublimação observadas para HBIBU 178
5.26. Entalpias de sublimação observadas para HPVNP 178
5.27. Entalpias de sublimação observadas para HMSIB 178
5.28. Entalpias de sublimação observadas e corrigidas 179

6.1. Complexos estudados pelo método de efusão de Knudsen 190
6.2. a 6.7. Estudo do $CuBETU_2$. Séries experimentais 1 a 6 192
6.8. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuBETU_2$ 192
6.9. a 6.14. Estudo do $NiFET_2$. Séries experimentais 1 a 6 193
6.15. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiFET_2$ 193
6.16. a 6.21. Estudo do $NiPVET_2$. Séries experimentais 1 a 6 194
6.22. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiPVET_2$ 194
6.23. a 6.28. Estudo do $CuPVET_2$. Séries experimentais 1 a 6 195
6.29. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuPVET_2$ 195
6.30. a 6.34. Estudo do $NiPVNP_2$. Séries experimentais 1 a 5 196
6.35. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiPVNP_2$ 196
6.36. a 6.40. Estudo do $CuPVNP_2$. Séries experimentais 1 a 5 197
6.41. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuPVNP_2$ 197
6.42. a 6.46. Estudo do $NiPVIB_2$. Séries experimentais 1 a 5 198
6.47. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiPVIB_2$ 198
6.48. a 6.52. Estudo do $CuPVIB_2$. Séries experimentais 1 a 5 199
6.53. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuPVIB_2$ 199

6.54. a 6.58. Estudo do $PbPVIB_2$. Séries experimentais 1 a 5 200
6.59. Cálculo da entalpia de sublimação do $PbPVIB_2$ 200
6.60. Entalpias molares de sublimação padrão de complexos obtidas pelo método de efusão de Knudsen 201

7.1. Entalpias de formação padrão de acilcalcogenoureias na fase cristalina 206
7.2. Incrementos entálpicos na fase cristalina devidos à substituição de um grupo C=O por um grupo C=S 207
7.3. Incrementos entálpicos na fase cristalina devidos à substituição de um grupo fenilo por um grupo *tert*-butilo 207
7.4. Incrementos entálpicos na fase cristalina devidos à substituição de um grupo fenilo por um grupo 2-furilo 208
7.5. Entalpias de formação padrão de acilcalcogenoureias na fase gasosa 210
7.6. Parâmetros experimentais e estimados para benzoiltioureias 212
7.7. Incrementos entálpicos na fase gasosa devidos à substituição de um grupo C=O por um grupo C=S 213
7.8. Incrementos entálpicos na fase gasosa devidos à substituição de um grupo fenilo por um grupo 2-furilo 214
7.9. Incrementos entálpicos na fase gasosa devidos à substituição de um grupo fenilo por um grupo *tert*-butilo 214
7.10. Entalpias de reacção e solução e entalpias de formação padrão para complexos de níquel (II) na fase cristalina 215
7.11. Entalpias de reacção e solução e entalpias de formação padrão para complexos de cobre (II) na fase cristalina 216
7.12. Entalpias de reacção e solução e entalpias de formação padrão para complexos de zinco (II) e chumbo (II) na fase cristalina 216
7.13. Entalpias de sublimação padrão e entalpias de formação padrão na fase gasosa para acilcalcogenoureatos metálicos 220
7.14. Entalpias médias de troca metal/hidrogénio para acilcalcogenoureatos metálicos 221
7.15. Entalpias médias de dissociação metal – ligando admitindo D (N – H) = (365 ± 6) kJ/mol 222
7.16. Entalpias médias de dissociação metal – ligando para β-dicetonatos 223
7.17. Entalpias médias de dissociação níquel – enxofre e cobre – enxofre para dialquilditiocarbamatos metálicos 223
7.18. Entalpias médias de dissociação metal – enxofre para monotio-β-dicetonatos metálicos 224
7.19. Entalpias médias de dissociação metal – enxofre para aciltioureatos metálicos 225

Símbolos

a	actividade
alg.	algodão
A	área
A_{br}	área observada na experiência a branco
A_{exp}	área observada na experiência de calibração
A_{exp}	área observada na experiência com amostra
A_0	área do orificio de efusão
AB	ácido benzóico
β	constante de estabilidade
comp.	composto
cr	cristal
C_p	capacidade calorífica a pressão constante
C_f	constante do cristal (sensibilidade de massa)
DMF	N,N-dimetilformamida
D(H – L)	entalpia de dissociação hidrogénio-ligando
$\langle D \rangle$(M – L)	entalpia média de dissociação metal-ligando
δ	desvio químico (TMS)
Δf	variação da frequência de ressonância
$\Delta_c H_m^o$	entalpia molar de combustão padrão
$\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o$	variação molar de capacidade calorífica padrão devido a sublimação
$\Delta_{cr}^g H_m^o$	entalpia molar de sublimação padrão
$\Delta_{cr}^g H_m^{obs}$	entalpia molar de sublimação observada
$\Delta_{cr}^g H_{obs}$	entalpia molar de sublimação observada
$\Delta_f H_m^o$	entalpia molar de formação padrão
$\Delta_i H_m$	entalpia molar parcial de reacção
$\Delta_r H$	entalpia molar de reacção
$\Delta_r H_i$	entalpia molar parcial de reacção
$\Delta_r H_m^o$	entalpia molar de reacção padrão
Δm	diferença (ou variação) de massa

Δn_g	variação do número de moléculas na fase gasosa
Δt	duração do período principal
ΔT	variação de temperatura
ΔT_{ad}	variação de temperatura em condições de adiabaticidade
ΔT_c	correcção da variação de temperatura
ΔT_{cal}	variação de temperatura na experiência de calibração
$\Delta_c u^o$	energia mássica de combustão padrão
$\Delta_c U_m^o$	energia molar de combustão padrão
ΔU_Σ	correcções de Washburn
$\Delta U_{\Sigma,f}$	correcções de Washburn para o estado final
$\Delta U_{\Sigma,i}$	correcções de Washburn para o estado inicial
E	energia dissipada por efeito de Joule
ε	constante de calibração (equivalente energético)
ε_{cal}	equivalente energético do calorímetro vazio
ε_f	capacidade calorífica dos conteúdos finais da bomba
ε_i	capacidade calorífica dos conteúdos iniciais da bomba
g	gás
g	variação de temperatura por unidade de tempo (declive)
g_f	variação de temperatura por unidade de tempo no período final
g_i	variação de temperatura por unidade de tempo no período inicial
hex.	*n*-hexadecano
H_T	entalpia a uma temperatura T
H_{298}	entalpia à temperatura de 298 K
ign.	ignição
I	intensidade de corrente
k	constante de fuga térmica (ou de arrefecimento)
K	constante característica do cristal
K_a	constante de acidez
$K_{água}$	constante de dissociação da água
K_{eq}	constante de equilíbrio
K_f	constante característica do cristal
l	líquido
l	espessura do orifício de efusão

lat.	reacções laterais
m	massa
m_f	massa após a experiência
m_f	massa depositada por unidade de área
M	massa molar
n	quantidade de substância
n_f	quantidade de substância após a experiência
n_g	quantidade de substância na fase gasosa
n_i	quantidade de substância antes da experiência
ν	frequência vibracional
ν	taxa de variação da frequência de ressonância
o.l.	ordem de ligação
PBI	processo de bomba isotérmico
p.f.	ponto de fusão
p^o	pressão padrão
p_f	pressão final
p_i	pressão inicial
r	raio do orifício de efusão
R	constante dos gases ideais
R	resistência
Rp	resistência padrão
q	calor
q_{cal}	calor envolvido em experiência de calibração
Q	quantidade de calor
sol	solução
t	tempo
t_B	instante B
t_C	instante C
t_f	instante final do período principal
t_i	instante inicial do período principal
t_m	instante médio do período principal
T	temperatura
T_c	temperatura de convergência
T_f	temperatura final

T_f'	temperatura do período final extrapolada para o instante t_m
T_i	temperatura inicial
T_i'	temperatura do período inicial extrapolada para o instante t_m
T_m	temperatura no instante t_m
T_m	temperatura média do intervalo de trabalho
T_v	temperatura das vizinhanças
THAM	*tris*(hidroximetil)aminometano
$<T_f>$	temperatura média do período final
$<T_i>$	temperatura média do período inicial
θ_f	temperatura em função do tempo no período final
θ_i	temperatura em função do tempo no período inicial
u	auto-aquecimento do vaso calorimétrico
U	energia interna
V	volume
V	diferença de potencial
V_i	volume inicial
w	factor de Clausing

Estudo da Energética de Acilcalcogenoureias e de Acilcalcogenoureatos Metálicos

Capítulo 1
Introdução

1. Introdução
   1.1. Preâmbulo
   1.2. Compostos em estudo
      1.2.1. Calcogenoureias aciladas
      1.2.2. Acilcalcogenoureatos metálicos
   1.3. Considerações sobre o trabalho experimental
      1.3.1. Parâmetros abordados
      1.3.2. Síntese e caracterização dos compostos estudados
      1.3.3. Estudos termoquímicos de ligandos e complexos na fase cristalina
      1.3.4. Estudos de sublimação de ligandos e complexos
      1.3.5. Unidades e intervalo de incerteza

Referências

1. Introdução

1.1. Preâmbulo

O estabelecimento de relações de interdependência entre características estruturais, energéticas e de reactividade em substâncias é um dos objectivos fundamentais da Ciência Química. A sistematização destas relações pode levar à compreensão de fenómenos observados, permitindo a previsão de propriedades em novos compostos e estabelecendo estratégias para a criação de novos materiais, por intervenção em reacções à partida pouco acessíveis.

O objectivo proferido nos anos trinta por F. Rossini, *fornecer os dados experimentais para a compilação de uma tabela de valores a partir da qual se possam calcular os calores de quaisquer reacções químicas possíveis*,[1] já pressupunha a criação de uma sólida base de trabalho pela determinação de propriedades termodinâmicas que, em última análise, podem fornecer dados relativos a energias de ligação. De facto, têm vindo a ser medidas propriedades referentes a muitos compostos, mas tais valores surgem a um ritmo incomparavelmente inferior ao que surgem novos compostos. Em alguns casos, a informação permanece escassa ou dispersa, o que justifica um esforço continuado para o seu estudo. Os valores referentes à energética de coordenação metal-ligando encontram-se entre os dados ainda deficitários. No sentido de contribuir para colmatar esse tipo de lacunas, têm vindo a ser estudados termoquimicamente, pelo Grupo de Termoquímica da Universidade do Porto, compostos de coordenação e seus ligandos, com vista à determinação de valores de entalpia de dissociação metal-ligando. Especial ênfase tem sido consagrada ao estudo de compostos com ligações metal-oxigénio,[2-8] metal-enxofre[7,9-12] e metal-azoto.[13-16]

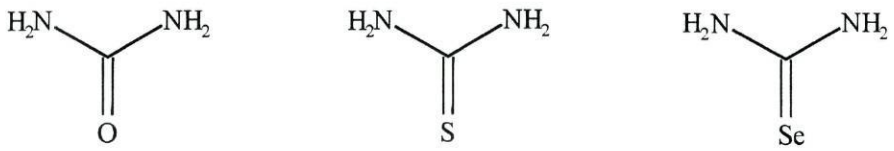
É nesta filosofia que esta dissertação se insere, tomando como objecto de estudo as acildialquilcalcogenoureias e respectivos complexos de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), procurando-se obter valores de entalpia média de dissociação metal-ligando, $\langle D \rangle$(M-L).

1.2. Compostos em estudo

1.2.1. Calcogenoureias aciladas

As calcogenoureias são compostos derivados da ureia, em que o átomo de oxigénio do grupo carbonilo pode assumir a forma de outro elemento calcogenóide, enxofre ou selénio, conforme representado na figura 1.1.

Estes compostos têm sido, desde há bastante tempo, alvo de estudos em variados campos de aplicação. Uma longa lista de aplicações e propriedades foi reunida, em 1955, por D. Schroeder[17] que destacou a sua vasta utilização na área da medicina (como agentes anti-tuberculose, anti-tiroidismo, anti-espasmódico, anti-esclerótico, anti-asma, hipnótico ou anestésico, inibidor de cancro, cardiovascular, diuréticos e quimioterápicos) e indústrias em geral (as calcogenoureias apresentam propriedades antibacteriais, insecticidas, e são aplicadas em pigmentos, elastómeros e plásticos, como fixadoras em película fotográfica, *etc.*).



(a) (b) (c)

Figura 1.1. a) ureia, b) tioureia, c) selenoureia

As acilcalcogenoureias são compostos derivados das calcogenoureias em que um grupo acilo substitui um átomo de hidrogénio amínico. A introdução deste grupo altera profundamente as propriedades destes compostos, quer pela criação de um certo carácter imínico no azoto substituído, quer pelo surgimento de uma forte apetência para a quelatação, a partir dos átomos calcogenóides, ou seja, pelo seu comportamento como nucleófilos bidentados.[18]

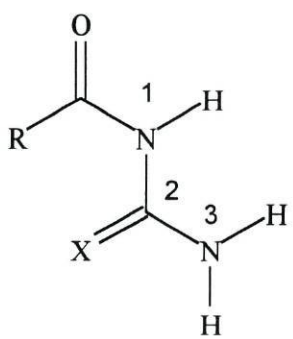
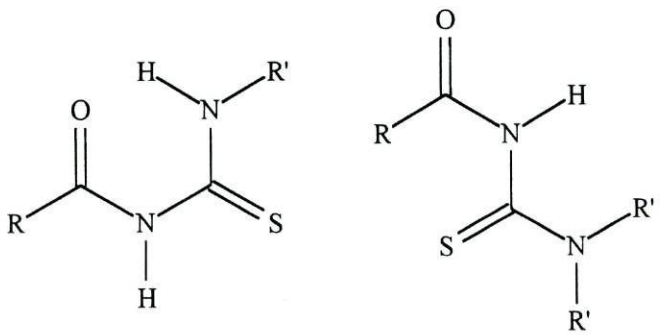


Figura 1.2. Acilureia (X = O) e aciltioureia (X = S)

É este poder quelante que possibilita a aplicação de compostos deste tipo como reagentes selectivos para extracção[19-21] e pré-concentração de metais do grupo da platina,[19,22] sua separação cromatográfica[23,24] ou detecção fluorimétrica.[25] Estes compostos são ainda considerados potencialmente úteis em metalurgia e hidrometalurgia extractiva[26] desse tipo de metais.

A natureza do substituinte acilo tem grande influência na estabilidade e tendência de desprotonação destes ligandos e na polaridade dos quelatos. Estudos anteriormente publicados[27] demonstram que substituintes aromáticos originam ligandos de menor acidez, quelatando com maior estabilidade do que os ligandos com substituintes alifáticos.

Também a natureza dos substituintes alquilo no átomo de azoto N(3) tem influência nas propriedades destes compostos. Quando N(3) é disubstituído há uma deslocalização electrónica CO-N-CS, enquanto que se N(3) é monosubstituído estes compostos apresentam-se apenas no estado amídico.[28] Também se verificou anteriormente[29] que a acidez sofre uma gradação com a adição de grupos metileno nos substituintes alquilo, diminuindo dos derivados dietilo para os derivados dihexilo.



(a) (b)

Figura 1.3. a) monoalquilaciltioureia, b) dialquilaciltioureia

Por outro lado, a acidez destes compostos em que um átomo de azoto medeia dois grupos carbonilo (ou um carbonilo e um tiocarbonilo) é cerca de mil vezes superior àquela que se encontra nas estruturas semelhantes carbonadas, nas quais surge $-CH_2-$ em vez de $-NH-$.[30]

A compreensão da influência da natureza dos substituintes R e R' (figura 1.3) na energética deste tipo de compostos torna recomendável que estudos termoquímicos sejam efectuados para

- diferentes substituições dialquilo para um mesmo substituinte acilo, R CO;
- diferentes substituintes acilo para um mesmo grupo $-NR'_2$.

Dado que na literatura havia uma maior incidência de estudos sobre benzoiltioureias dialquiladas,[30] este tipo de compostos foi escolhido como ponto de partida para o presente estudo. Os ligandos envolvidos neste trabalho estão patentes na tabela 1.1.

TABELA 1.1. Ligandos envolvidos no presente estudo e respectivos acrónimos

X	R	R'	Composto	Nome	Acrónimo
O	C_6H_5	C_2H_5	Ph CO NH CO $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-benzoilureia	HBETU
		i-C_4H_9	Ph CO NH CO $N(^iBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoilureia	HBIBU
S	C_6H_5	CH_3	Ph CO NH CS $N(Me)_2$	N,N-dimetil-N'-benzoiltioureia	HBMT
		C_2H_5	Ph CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-benzoiltioureia	HBET†
		C_3H_7	Ph CO NH CS $N(^nPr)_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureia	HBNP
		i-C_3H_7	Ph CO NH CS $N(^iPr)_2$	N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureia	HBIP‡
		C_4H_9	Ph CO NH CS $N(^nBu)_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureia	HBNB
		i-C_4H_9	Ph CO NH CS $N(^iBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureia	HBIB†
		C_6H_{13}	Ph CO NH CS $N(^nHx)_2$	N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia	HBHX
	2-C_4H_3O	C_2H_5	(2-frl) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-furoiltioureia	HFET
		i-C_4H_9	(2-frl) CO NH CS $N(^iBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureia	HFIB
	$(CH_3)_3C_6H_2$	*i*-C_4H_9	$(Me)_3$Ph CO NH CS $N(^iBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-mesitoiltioureia	HMSIB
	i-C_3H_7	C_2H_5	(^{i}Pr) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-*iso*-butanoiltioureia	HIPET
	i-C_4H_9	C_2H_5	(^{i}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-*iso*-valeroiltioureia	HIBET
	t-C_4H_9	C_2H_5	(^{t}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-pivaloiltioureia	HPVET
		C_3H_7	(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nPr)_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureia	HPVNP
		C_4H_9	(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nBu)_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureia	HPVNB
		i-C_4H_9	(^{t}Bu) CO NH CS $N(^iBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureia	HPVIB†

† ligandos utilizados na preparação e estudo calorimétrico de complexos

‡ ligando cujo estudo não foi possível efectuar com sucesso

1.2.2. Acilcalcogenoureatos metálicos

Os complexos obtidos pela coordenação de ligandos da família das calcogenoureias aciladas (HL), a um átomo metálico, M(II), são do tipo ML_2. Tal como está representado na figura 1.4., tem sido verificado que, salvo raras excepções[31], são complexos *cis*, coordenando pelos átomos de oxigénio e enxofre. A geometria destes complexos, que formam anéis estáveis com o átomo metálico onde há considerável deslocalização electrónica,[30] corresponde usualmente a uma distorção da geometria quadrangular plana.

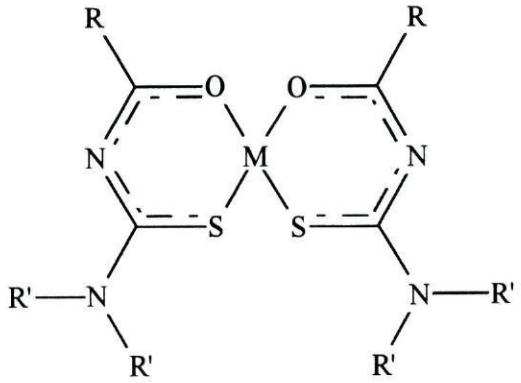


Figura 1.4. Dialquilaciltioureato metálico, possuindo uma configuração *cis*

Apesar da considerável quantidade de trabalhos publicados sobre a caracterização destes compostos, nenhum estudo termoquímico foi levado a cabo, antes deste trabalho, para determinar parâmetros termodinâmicos como entalpias de formação ou quaisquer outros relacionados. Contudo, investigadores da Universidade de Leipzig publicaram estudos calorimétricos em solução, abordando a formação de benzoilcalcogenoureatos metálicos[32] e a formação de aductos deste tipo de quelatos com piridina.[33]

Os complexos estudados nesta dissertação, e seus acrónimos, são apresentados nas tabelas 1.2 a 1.4. A lista de complexos estudados encontra-se limitada pela possibilidade de isolar experimentalmente estes compostos com um grau de pureza adequado.

Tabela 1.2. Complexos de níquel (II) estudados e respectivos acrónimos

Composto	Nome	Acrónimo
Ni[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	N,N-dimetil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBMT_2$
Ni[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBET_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBNP_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^iPr)_2]_2$	N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBIP_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBNB_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBIB_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^nHx)_2]_2$	N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureato de níquel (II)	$NiBHX_2$
Ni[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-(2-furoil)tioureato de níquel (II)	$NiFET_2$
Ni[(2-frl) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-(2-furoil)tioureato de níquel (II)	$NiFIB_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II)	$NiPVET_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II)	$NiPVNP_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II)	$NiPVNB_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II)	$NiPVIB_2$

Tabela 1.3. Complexos de cobre (II) estudados e respectivos acrónimos

Composto	Nome	Acrónimo
Cu[Ph CO N CO $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-benzoilureato de cobre (II)	$CuBETU_2$
Cu[Ph CO N CO $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoilureato de cobre (II)	$CuBIBU_2$
Cu[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	N,N-dimetil-N'-benzoiltioureato de cobre (II)	$CuBMT_2$
Cu[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-benzoiltioureato de cobre (II)	$CuBET_2$
Cu[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de cobre (II)	$CuBNP_2$
Cu[Ph CO N CS $N(^iPr)_2]_2$	N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureato de cobre (II)	$CuBIP_2$
Cu[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureato de cobre (II)	$CuBNB_2$
Cu[Ph CO N CS $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureato de cobre (II)	$CuBIB_2$
Cu[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-(2-furoil)tioureato de cobre (II)	$CuFET_2$
Cu[(2-frl) CO N CS $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-(2-furoil)tioureato de cobre (II)	$CuFIB_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II)	$CuPVET_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II)	$CuPVNP_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II)	$CuPVNB_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II)	$CuPVIB_2$

Tabela 1.4. Complexos de zinco (II) e chumbo (II) estudados e respectivos acrónimos

Composto	Nome	Acrónimo
Zn[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-benzoiltioureato de zinco (II)	$ZnBET_2$
Zn[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de zinco (II)	$ZnBNP_2$
Zn[Ph CO N CS $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureato de zinco (II)	$ZnBIB_2$
Zn[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-(2-furoil)tioureato de zinco (II)	$ZnFET_2$
Zn[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de zinco (II)	$ZnPVNP_2$
Pb[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	N,N-dietil-N'-benzoiltioureato de chumbo (II)	$PbBET_2$
Pb[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureato de chumbo (II)	$PbBNP_2$
Pb[Ph CO N CS $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureato de chumbo (II)	$PbBIB_2$
Pb[(^{t}Bu) CO N CS $N(^tBu)_2]_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureato de chumbo (II)	$PbPVIB_2$

1.3. Considerações sobre o trabalho experimental

1.3.1. Parâmetros abordados

Como foi referido, o objectivo final deste trabalho é a determinação da entalpia média de dissociação metal-ligando, $\langle D \rangle$(M – L), para acildialquilcalcogenoureatos de níquel (II), cobre (II), zinco (II) e chumbo (II). A partir da entalpia da reacção de dissociação homolítica na fase gasosa, $\Delta_r H^o_m$, do complexo ML_n, traduzida pela equação química 1.1, é possível calcular o valor de $\langle D \rangle$(M – L) pela equação 1.2.

$$ML_n\,(g) \;\rightarrow\; M\,(g) \;+\; n\,L^{\cdot}\,(g) \qquad (1.1)$$

$$\langle D \rangle(\mathrm{M-L}) = \frac{\Delta_r H^o_m}{n} \qquad (1.2)$$

O valor deste parâmetro permite discutir a força de uma ligação, mas não traduz exactamente a *força* dessa ligação, uma vez que o seu valor:

- corresponde ao valor médio das várias ligações, as quais não têm grandezas idênticas;
- inclui a energia de reorganização do radical ligando;
- inclui efeitos estereoquímicos.

Assim, variações dos valores de $\langle D \rangle$(M – L) correspondem fundamentalmente, mas não exclusivamente, a diferenças na força da ligação, dado que podem estar associadas a diferentes energias de reorganização do radical ligando.

Como o estudo directo da reacção 1.1 não é exequível na maioria dos casos, torna-se necessário recorrer às entalpias de formação das espécies envolvidas, utilizando uma expressão análoga à equação 1.3.

$$\Delta_r H^o_m = \Delta_f H^o_m(\mathrm{M,g}) + n \cdot \Delta_f H^o_m(\mathrm{L^{\cdot},g}) - \Delta_f H^o_m(\mathrm{ML_n,g}) \qquad (1.3)$$

Na resolução desta equação surge frequentemente uma limitação quando se pretende determinar $\langle D \rangle$(M – L): o desconhecimento da entalpia de formação do radical ligando, $\Delta_f H^o_m(\mathrm{L^{\cdot},g})$. De facto, o conhecimento do valor da entalpia de dissociação ligando-

hidrogénio, D(H – L), correspondente ao processo representado pela equação 1.4, leva a que aquela entalpia de formação seja facilmente derivável, pela equação 1.5.

$$HL\,(g) \rightarrow H^{\cdot}\,(g) + L^{\cdot}\,(g) \qquad (1.4)$$

$$\Delta_f H^{\circ}_m(L^{\cdot},g) = D(H-L) - \Delta_f H^{\circ}_m(H^{\cdot},g) + \Delta_f H^{\circ}_m(HL,g) \qquad (1.5)$$

Contudo, para proceder à discussão da energética metal-ligando, nos acilcalcogeno-ureatos metálicos, nos casos em que se obtiveram valores em fase gasosa, procedeu-se de forma idêntica à usada no estudo de outros sistemas em que o valor da entalpia de dissociação ligando-hidrogénio não se encontra determinado. Assim, recorreu-se à diferença de entalpias de dissociação metal-ligando e hidrogénio-ligando, $\langle D\rangle$(M – L) - D(H – L), calculável pela expressão 1.6.

$$\langle D\rangle(M-L) - D(H-L) = \frac{1}{n}\left\{\Delta_f H^{\circ}_m(M,g) - \Delta_f H^{\circ}_m(ML_n,g)\right\} + \Delta_f H^{\circ}_m(HL,g) - \Delta_f H^{\circ}_m(H^{\cdot},g) \qquad (1.6)$$

Este valor, correspondente à entalpia de troca metal/hidrogénio para um dado ligando, mantém-se constante para um mesmo metal e ligandos do mesmo tipo, sugerindo que os efeitos que influenciam a entalpia de dissociação hidrogénio-ligando, nomeadamente a energia de reorganização do radical ligando, são compensados pela variação equivalente da entalpia média de dissociação metal-ligando.[34]

A determinação de dados conducentes ao cálculo do valor de $\langle D\rangle$(M – L) - D(H – L) foi efectuada de acordo com o diagrama da figura 1.5. Como se depreende desse diagrama, os compostos em estudo são sólidos à temperatura ambiente e, por conseguinte, os dados para a fase gasosa não podem ser obtidos directamente. Depois de sintetizados e caracterizados, os compostos são estudados por diversas técnicas calorimétricas (calorimetria de combustão em bomba estática ou rotativa, calorimetria de solução-reacção, microcalorimetria Calvet) e pelo método de efusão de Knudsen (com medição de diferença de massa ou variação da frequência de ressonância de um cristal de quartzo). Sendo possível determinar as entalpias de formação de ligandos e respectivos complexos, na fase gasosa, pode calcular-se o valor $\langle D\rangle$(M – L) - D(H – L), como se efectuará no capítulo 7 desta dissertação.

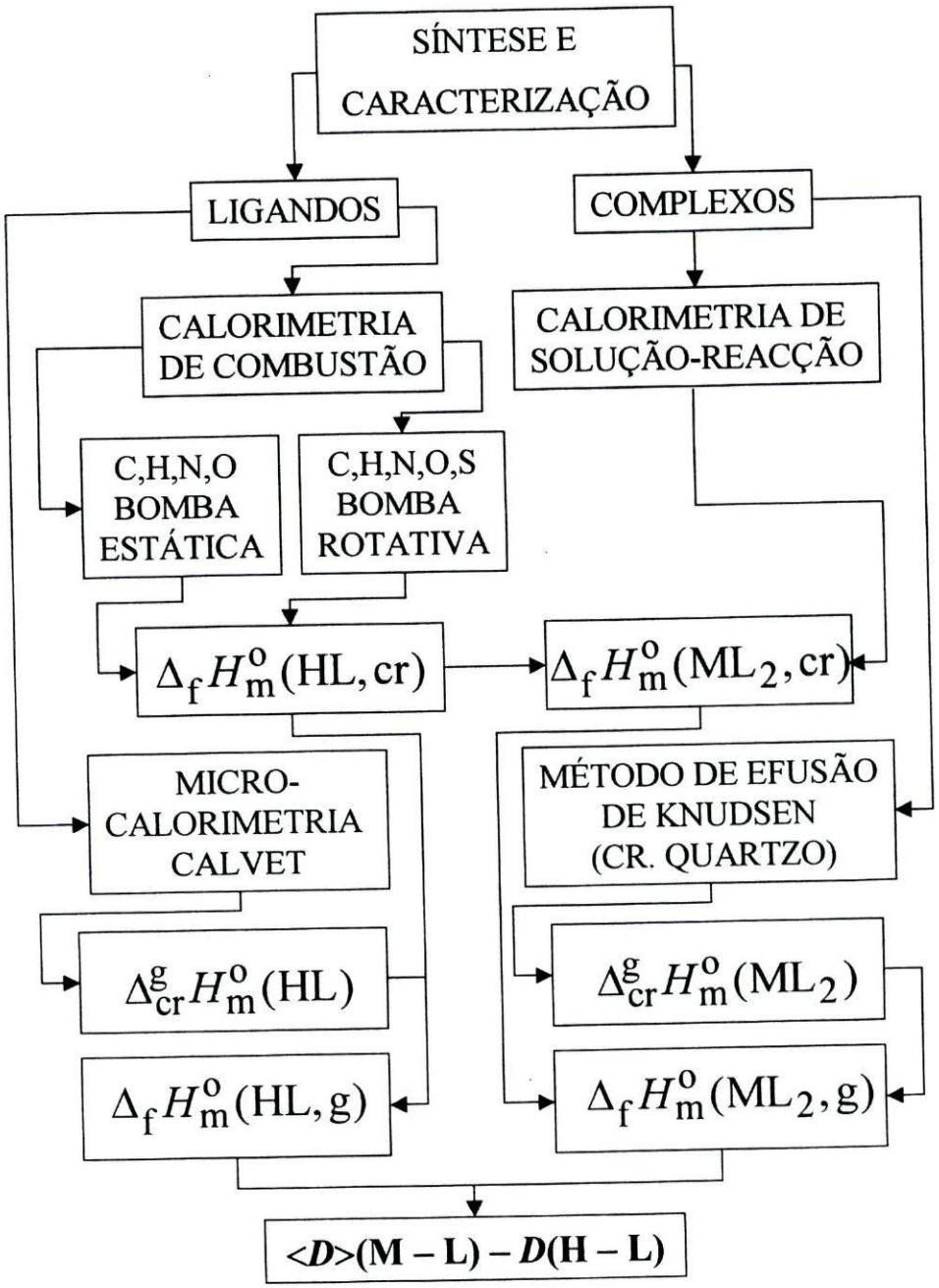


Figura 1.5. Determinações experimentais conducentes à obtenção de $\langle D \rangle$(M – L) - D(H – L)

1.3.2. Síntese e caracterização dos compostos estudados

Tal como será descrito no capítulo 2, só há muito pouco tempo começaram a estar disponíveis comercialmente alguns dos compostos estudados neste trabalho. Por essa razão, todos os compostos (com excepção de um) foram sintetizados em Leipzig, no Instituto para a Química Inorgânica da Universidade de Leipzig, ou no Porto, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

De início, os estudos focaram quase exclusivamente os derivados da benzoiltioureia, dado serem os sistemas de mais intenso estudo pelo grupo de Leipzig. A síntese de complexos de zinco e chumbo destes ligandos nem sempre é bem sucedida, mesmo quando se demonstra haver formação destes complexos em solução.

Outro sistema que foi estudado, pela possibilidade de estabelecimento de analogias com o precedente, foi o das furoildialquiltioureias. O estudo deste tipo de sistemas e mesmo a sua síntese, foram efectuados pela primeira vez no âmbito deste trabalho. Todavia, uma dificuldade comum a este tipo compostos, relacionada com a sua baixa volatilidade, viria a ser levantada ao longo do trabalho (ver ponto 1.3.4.), o que levou à procura de sistemas alternativos.

A síntese de pivaloiltioureias, respectivos complexos metálicos e outras alquiltioureias, alguns dos quais sintetizados pela primeira vez, veio permitir superar algumas dessas lacunas, pelo que foi sobre este tipo de compostos que o trabalho incidiu na sua fase final.

As benzoilureias foram outro dos sistemas abordados. Apesar de serem ideais para o estudo da ligação metal-oxigénio, uma vez que coordenam apenas por esses átomos, a não obtenção na fase cristalina de outros complexos que não de cobre limitou a informação proveniente desse estudo.

A caracterização das espécies a ser estudadas termoquimicamente obedeceu a três objectivos:

- verificação da identidade e pureza de cada composto, no que se inserem a medição de pontos de fusão, a análise elementar, o traçado de espectros de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear;
- caracterização dos novos compostos pelas mesmas técnicas que já haviam sido aplicadas em estudos já publicados, para permitir fazer comparações qualitativas das suas propriedades, no que se insere a utilização das técnicas de espectroscopia de infra-vermelho e ressonância magnética nuclear, bem como os estudos potenciométricos e a difracção de raios-X;

- determinação de características que possam ser aplicadas na elucidação de tendências relacionadas com a energética das moléculas, no que se destaca a determinação, sempre que tal foi possível, de estruturas por difracção de raios-X.

A fase de caracterização dos compostos permitiu também demonstrar a existência, ou formação, de espécies em solução, o que viria a ser útil nos estudos de calorimetria de solução-reacção (capítulo 4 desta dissertação).

Em conclusão, os sistemas estudados foram escolhidos *à priori* pelas razões já apresentadas neste capítulo, mas os estudos foram incidindo preferencialmente em sistemas que permitiram obter informação mais completa.

1.3.3. Estudos termoquímicos de ligandos e complexos na fase cristalina

Os estudos da termoquímica de ligandos e complexos na fase cristalina, serão abordados nos capítulos 3 e 4, respectivamente.

Os ligandos foram estudados por calorimetria de combustão em bomba estática (as benzoilureias) ou rotativa (os restantes contendo enxofre). Todos os ligandos caracterizados, com excepção de um, permitiram que se efectuasse com sucesso o seu estudo por esta técnica; para o ligando HBIP, não foi possível concluir os estudos de combustão, dado que este composto se foi progressivamente degradando, como se explica no capítulo 2 deste trabalho, e a sua nova preparação não foi conseguida. Os dados obtidos por calorimetria de combustão, para os ligandos, foram utilizados para os estudos dos respectivos complexos por calorimetria de solução-reacção.

Também, os complexos sintetizados e caracterizados positivamente foram estudados por calorimetria de solução-reacção com sucesso. A excepção a este procedimento foi constituída pelos complexos do HBIP, uma vez que não se dispõe do valor da entalpia de formação deste, nem se conseguiu sintetizar nova amostra de ligando para proceder ao estudo por calorimetria de solução-reacção dos complexos.

1.3.4. Estudos de sublimação de ligandos e complexos

Os estudos de sublimação de ligandos e complexos constituem o conteúdo dos capítulos 5 e 6, que correspondem a estudos por microcalorimetria Calvet e pelo método de efusão de Knudsen, respectivamente.

Todos os compostos estudados termoquimicamente na fase cristalina foram submetidos a estudos por técnicas de sublimação. Numa fase inicial, foram efectuadas tentativas de determinação de entalpias de sublimação dos vários tipos de compostos, por micro-calorimetria Calvet, conforme se descreve no capítulo 5. Verificou-se que por esta técnica a sublimação de complexos era inexistente ou demasiado lenta, sendo muitas vezes acompanhada de decomposição. Apenas alguns ligandos foram estudados com êxito por esta técnica calorimétrica, tendo sido, por vezes, necessário fazê-lo a temperaturas superiores ao intervalo de fusão desses ligandos. Verificou-se empiricamente que os compostos, cuja sublimação por esta técnica demonstrou ser mais fácil, foram os ligandos em que a parte acilo possui grupos alquilo (como o *tert*-butilo). Foram precisamente esses compostos os únicos cujo estudo pelo método de efusão de Knudsen, com medição de perda de massa, ficou demonstrado também ser possível.

O método de efusão de Knudsen, com medição de perda de massa, mostrou-se inadequado ao estudo da maioria dos ligandos. A pressão de vapor de ligandos derivados da benzoilureia, benzoiltioureia e furoiltioureia, bem como de grande parte dos complexos, verificou-se ser demasiado pequena, mesmo a temperaturas muito próximas da temperatura de fusão dos compostos, o que impossibilitou o estudo de qualquer destes compostos por esta técnica. O estudo de alquilcarbamoiltioureias não pôde ainda ser levado a cabo, uma vez que havendo ataque das tampas das células de efusão (latão) durante os ensaios experimentais, o prosseguimento do trabalho experimental impõe a utilização de células de efusão com tampas revestidas por um material inerte (como a platina). Este estudo, que estava previsto, foi cancelado devido à ocorrência de um incêndio no laboratório onde deveria ser levado a cabo, o qual deixou o equipamento inoperacional vários meses.

Outra variante do método de efusão de Knudsen, onde a efusão é avaliada a partir da variação de frequência de um cristal de quartzo onde se faz a deposição de material sublimado, foi aplicada ao estudo de ligandos e complexos. No entanto, como se descreverá no capítulo 6, a deposição em condições apropriadas ao estudo só foi possível para um muito limitado número de complexos.

É importante realçar que a divisão de estudo de complexos e ligandos por técnicas aconteceu por limitações das próprias espécies estudadas e não por qualquer decisão estabelecida *à priori*.

1.3.5. Unidades e intervalo de incerteza

Ao longo desta dissertação foi fundamentalmente adoptado o Sistema Internacional de Unidades (SI). Em alguns pontos do texto, contudo, surgem unidades como o angstrom (1 Å = 10^{-10} m) e o bar (1 bar = 10^5 Pa), que não pertencendo ao SI, foram utilizados sempre que se considerou indicado por razões de clareza e simplicidade. Por outro lado, a unidade de temperatura adoptada em algumas descrições foi o grau celsius, °C; os valores de temperatura expressos nesta unidade são convertidos em valores da escala termodinâmica de temperatura através da expressão 1.7.

$$T / \mathrm{K} = (t / {}^{\circ}\mathrm{C}) + 273{,}15 \qquad (1.7)$$

Apesar da unidade SI de energia ser o joule (J), muitos dos dados retirados da literatura estavam expressos em calorias (cal). A conversão adoptada foi: 1 cal = 4,184 J.

As massas atómicas adoptadas neste trabalho são as publicadas pela *Comissão IUPAC de Massas Atómicas e Abundâncias Isotópicas*, em 1995.[35]

Os resultados experimentais, μ, são apresentados em combinação com um intervalo de incerteza, s, sob a forma $\mu \pm s$. Neste trabalho, o cálculo do intervalo de incerteza foi efectuado do modo sugerido por F.Rossini,[36] que se tornou prática comum no âmbito da termoquímica,[37] e que consiste no dobro do desvio padrão da média ($\pm 2\sigma$) de, pelo menos, cinco medições experimentais independentes.

Referências

1. J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Londres (1970)
2. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, A.P.S.M.C. Carvalho, M.J. Akello, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **16**, 137-144 (1984)
3. M.A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochemistry and Its Applications to Chemical and Biochemical Systems*, M.A.V. Ribeiro da Silva (ed.), 317-338 (1984)
4. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, A.R. Dias, *J. Organometallic Chem.*, **345**, 105-115 (1988)
5. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, *Pure & Appl. Chem*, **60**(8), 1225-1234 (1988)
6. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.A.R. Matos, J.M. Gonçalves, P.M. Johnson, G. Pilcher, P.M. Burkinshaw, C.T. Mortimer, *Thermochimica Acta*, **247**, 245-263 (1994)
7. L.M.N.B.F. Santos, *Estudo termoquímico de algumas β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos*, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995)
8. M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, *J. Chem. Thermodynamics*, **30**, 1465-1481 (1998)
9. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 167-172 (1989)
10. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 423-429 (1989)
11. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 401-411 (1992)
12. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, R.I.M.C.P. Faria, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 1365-1372 (1995)
13. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.C.S.S. Rangel, G. Pilcher, M.J. Akello, A.S. Carson, E.H. Jamea, *Thermochimica Acta*, **160**, 267-280 (1990)
14. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.M.C. Bernardo, L.M.N.B.F. Santos, *Thermochimica Acta*, **205**, 99-113 (1992)
15. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, J.A.B.A. Tuna, L.M.N.B.F. Santos, *Thermochimica Acta*, **205**, 115-125 (1992)

16. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, J.M. Gonçalves, E.M.R. Fernandes, *J. Chem.* Soc. *Dalton Trans.*, 1257-1262 (1997)
17. D.C. Schröder, *Chem. Rev.*, **55**(1), 181-228 (1955)
18. M.Sosa, A.M. Esteva, Y. Rodriguez, M. Morales, A.M. Plutín, J. Alpízar, V.Cerdà, *Anales de Química*, **93**, 337-340 (1997)
19. K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweiss, B. Steinbrech, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **325**, 621 (1985)
20. P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 759 (1989)
21. P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **339**, 142-144 (1991)
22. M. Schuster, M. Schwarster, *Anal. Chim. Acta*, **328**, 1 (1996)
23. M. Schuster, B. Kugler, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **338**, 717-720 (1990)
24. P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **342**, 791 (1992)
25. E. Unterreitmaier, M. Schuster, *Anal. Chim. Acta*, **309**, 339 (1995)
26. K.R. Koch, T. Grimmbacher, C. Sacht, *Polyhedron*, **17**(2), 267-274 (1998)
27. M. Schuster, B. Kugler, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **338**, 717 (1990)
28. A. Dago, Yu. Shepelev, F. Fajardo, F. Alvarez, R. Pomés, *Acta Cryst.*, **C45**, 1192-1194 (1989)
29. P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.*, **26**(3), 81-94 (1986)
30. L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher, H. Hartmann, *Z. Chem.*, **21**, 81 (1981)
31. K.R. Koch, J. du Toit, M.R. Caira, C. Sacht, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **5**, 785-786 (1994)
32. F. Dietze, J. Lerchner, Sylke Schmidt, L. Beyer, R. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **600**, 37 (1991)
33. J. Lerchner, L. Beyer, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **445**, 13-19 (1978)
34. G. Pilcher, *Pure & Appl. Chem.*, **61**(5), 855-860 (1989)
35. IUPAC Comission on Atomic Weights and Isotopic Abundances, "Atomic Weights of the Elements 1993", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**(4), 1561-1576 (1995)
36. F.D. Rossini, Chap. 14, *Experimental Thermochemistry, vol.1*, F.D. Rossini (ed.), Interscience, New York (1956)
37. IUPAC Commission I.2 on Thermodynamics, "Assignment and presentation of uncertainties of the numerical results of thermodynamic measurements", *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 603-622 (1981)

Capítulo 2

Síntese e caracterização de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos

2. Síntese e caracterização de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos
   2.1. Síntese de ligandos
   2.2. Síntese de complexos
   2.3. Caracterização de compostos
      2.3.1. Pontos de fusão e análise elementar
      2.3.2. Espectroscopia de infra-vermelho
      2.3.3. Constantes de acidez e estabilidade
      2.3.4. Ressonância magnética nuclear
      2.3.5. Difracção de raios-X

Referências

2. Síntese e caracterização de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos

O estudo de substâncias como as acilcalcogenoureias e os seus derivados metálicos, um pequeno número das quais só muito recentemente começou a estar disponível comercialmente, implica um trabalho prévio de síntese e caracterização dos compostos que se pretendam estudar.

Neste capítulo, serão descritas as sínteses dos compostos estudados nesta dissertação. A caracterização desses compostos foi efectuada através de várias técnicas. Para além da utilização das técnicas básicas de identificação de compostos, como a medição de pontos de fusão e a análise elementar, foram estudadas outras propriedades que permitem uma mais completa identificação das amostras e informações complementares úteis na comparação qualitativa de parâmetros energéticos.

Foram efectuados estudos de espectroscopia de infra-vermelho, de ressonância magnética nuclear e de potenciometria ácido-base e de complexação. Esses estudos, em particular os de espectroscopia de infra-vermelho, potenciometria ácido-base e de complexação e ressonância magnética nuclear, contribuem para a discussão de algumas características e comparação com compostos anteriormente estudados. São ainda apresentadas algumas estruturas obtidas por difracção de raios-X, que constituem um contributo importante para a compreensão das relações entre energética e estrutura dos compostos abordados nesta dissertação.

2.1. Síntese de ligandos

A síntese de acilcalcogenoureias foi descrita pela primeira vez por Dixon em 1897,[1] tendo o interesse por este tipo de compostos ressurgido mais tarde, com os estudos de Douglass[2] e Hill.[3] Contudo, só a partir do reconhecimento da sua aplicabilidade em extracção líquido-líquido,[4] surgiu um redobrado interesse pelo estudo das suas propriedades. Não é pois de estranhar que a sua síntese não difira significativamente do que foi descrito por Douglass, àparte algumas pequenas alterações introduzidas pelos investigadores de Leipzig.[4,5]

No âmbito deste trabalho foram estudados dois tipos de calcogenoureias, as acilureias e as aciltioureias que apresentam estratégias de síntese diferentes. A síntese das acilureias[5,6] baseia-se nas reacções representadas pelas equações químicas 2.1 e 2.2,

$$R\,CO\,NH_2\,(l) + C_2Cl_2O_2\,(sol) \rightarrow R\,CO\,NCO\,(sol) + 2\,HCl\,(sol) + CO\,(g) \quad (2.1)$$

$$R\,CO\,NCO\,(sol) + (R')_2NH\,(l) \rightarrow R\,CO\,NH\,CO\,N(R')_2\,(cr) \quad (2.2)$$

Por seu lado, a síntese das aciltioureias, parte de reagentes como os cloretos de acilo e o tiocianato de potássio, como representado nas equações 2.3 e 2.4,

$$R\,CO\,Cl\,(l) + KSCN\,(cr) \rightarrow R\,CO\,NCS\,(sol) + KCl\,(cr) \quad (2.3)$$

$$R\,CO\,NCS\,(sol) + (R')_2NH\,(l) \rightarrow R\,CO\,NH\,CS\,N(R')_2\,(cr) \quad (2.4)$$

Ao longo desta dissertação foram estudados dezassete ligandos diferentes, todos sintetizados no Centro de Investigação em Química do Porto, ou no Instituto para a Química Inorgânica de Leipzig, à excepção de uma amostra comercial (Fluka, p.a.) da N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia, HBHX, que recentemente surgiu comercialmente.

Dado que houve ajustes específicos na síntese de cada um dos ligandos, estas serão descritas prolixamente de seguida. Das sínteses descritas, seis correspondem a ligandos sintetizados pela primeira vez no âmbito deste trabalho: HFET, HFIB, HIPET, HIBET, HPVNP e HPVNB.

2.1.1. Síntese da N,N-dietil-N'-benzoilureia, HBETU[5]

As amostras deste ligando foram sintetizadas em Leipzig. Uma solução de benzoilisocianato (14,7 g; 0,10 mol) diluído em 50 cm^3 de éter etílico, preparada pelo método proposto por Hill[RC], foi adicionada sob agitação a dietilamina (7,3 g; 0,10 mol) seca sobre filtros moleculares, BDH (tipo A4). O precipitado branco foi filtrado e seco. Recristalizou-se a partir da solução deste precipitado em *n*-propanol, obtendo-se cristais incolores, cujo ponto de fusão observado foi 95-96 °C.

2.1.2. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoilureia, HBIBU[6]

Tal como a HBETU, este ligando foi preparado em Leipzig. A benzoilisocianato (14,7 g; 0,10 mol) diluído em 50 cm^3 de éter etílico, foi adicionado, sob agitação, di-*iso*-butilamina (12,9 g; 0,1 mol) seca sobre filtros moleculares, BDH (tipo A4). O precipitado branco foi filtrado e seco. Recristalizou-se a partir da solução deste precipitado em *n*-heptano, obtendo-se cristais incolores, cujo ponto de fusão observado foi 116-117 °C.

2.1.3. Síntese da N,N-dimetil-N'-benzoiltioureia, HBMT

Adicionou-se, sob agitação, cloreto de benzoílo (12 cm^3; 0,1 mol), a tiocianato de potássio (9,7 g; 0,1 mol) solubilizados em 100 cm^3 de acetona recentemente destilada. Promoveu-se um aquecimento ligeiro durante meia hora. Adicionou-se, a frio, uma solução etanólica de dimetilamina a 33% (24 cm^3; 0,13 mol). Após uma hora e meia de agitação, o cloreto de potássio abundantemente formado, foi filtrado sob vácuo. A solução amarela formada foi adicionada rapidamente a 250 cm^3 de uma mistura de água e gelo (3:1). 9,8 g de precipitado branco imediatamente formado foram recolhidos. O precipitado foi recristalizado em etanol. O ponto de fusão dos cristais assim obtidos foi 134-136 °C.

2.1.4. Síntese da N,N-dietil-N'-benzoiltioureia, HBET

Este ligando foi preparado tendo em vista a síntese e estudo calorimétrico dos complexos de zinco(II) e chumbo(II) de que se tratará mais tarde. Uma porção de tiocianato de potássio (11,4 g; 0,12 mol) foi solubilizada em 50 cm^3 de acetona a 40 °C. Essa solução foi adicionada a cloreto de benzoílo (14,8 g, 0.15 mol) diluído com 10 cm^3 de acetona. Após filtração do cloreto de potássio formado, foi adicionada dietilamina (7,4 g; 0,10 mol) diluída em 100 cm^3 de acetona. A mistura amarela foi adicionada a 0,5 dm^3 de mistura água e gelo. Obteve-se um precipitado branco que foi solubilizado em etanol. A solução foi concentrada num evaporador rotativo, a 45 °C. Após repouso à temperatura ambiente obtiveram-se 6,6 g de cristais brancos com um ponto de fusão de 98-100 °C.

2.1.5. Síntese da N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureia, HBNP

Uma solução de cloreto de benzoílo (15,4 g; 0,11 mol) diluído em acetona (50 cm^3), foi adicionada sob agitação a tiocianato de potássio (10,5 g; 0,11 mol) solubilizados em 100 cm^3 de acetona recentemente destilada. Após meia hora de agitação, adicionou-se di-*n*-propilamina (10,9 g) diluída em acetona (30 cm^3). Após 45 minutos de agitação, adicionou-se a mistura reaccional sobre uma mistura de água e gelo. Deixou-se a repousar a frio. O precipitado recolhido foi lavado com éter e recristalizado em acetona e água. O ponto de fusão obtido para este composto foi 68-70 °C.

2.1.6. Síntese da N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureia, HBNB

Uma solução de cloreto de benzoílo (27,0 cm^3; 0,23 mol) em acetona (40 cm^3), foi adicionada sob agitação a tiocianato de potássio (19,5 g; 0,20 mol) solubilizado em acetona recentemente destilada (150 cm^3). Após 75 minutos de agitação, adicionou-se di-*n*-butilamina (39,0 cm^3). A agitação prosseguiu durante 30 minutos, após os quais se adicionou a mistura reaccional sobre 200 cm^3 de uma mistura de água e gelo. Deixou-se a repousar a frio. Filtrou-se um sólido amarelado com um forte odor a cloreto de benzoílo que foi lavado com etanol e posteriormente filtrado e seco. O precipitado branco obtido foi recolhido. O ponto de fusão deste composto foi 90-92 °C.

2.1.7. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureia, HBIB

A N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoiltioureia usada neste trabalho, nos estudos de solução-reacção dos complexos respectivos de zinco (II) e chumbo (II), foi produzida em Leipzig aplicando o método publicado por Douglass.[2]

2.1.8. N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia, HBHX

A N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia usada neste trabalho, na síntese de complexos e nos estudos calorimétricos de combustão e de solução-reacção, foi obtida comercialmente. A amostra proveniente da Fluka foi submetida a análise elementar e estudada sem tratamento adicional.

2.1.9. N,N-di-*iso*-butil-N'-mesitoiltioureia, HMSIB

A N,N-di-*iso*-butil-N'-mesitoiltioureia estudada neste trabalho por calorimetria de combustão em bomba rotativa, foi sintetizada em Leipzig a partir do cloreto de mesitoílo, de tiocianato de potássio e da di-*iso*-butilamina, aplicando o método publicado por Douglass.[2]

2.1.10. Tentativa de síntese da N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureia, HBIP

Uma porção de cloreto de benzoílo (19,1 g; 0,14 mol) diluído com acetona (15 cm^3) foi adicionada, sob agitação, a tiocianato de potássio (13,2 g; 0,14 mol) solubilizado em acetona (160 cm^3). Após 30 minutos de agitação, a cerca de 30 °C, adicionou-se di-*iso*-propilamina (16,8 g; 0,17 mol). A mistura que adquiriu a cor amarela, foi adicionada, após 30 minutos de agitação, sobre 0,5 dm^3 de uma mistura de água e gelo. Evidenciou-se um cheiro a amina. Pouco depois observou-se a formação de uma fase sólida amarela no fundo da mistura e de alguns cristais brancos sobrenadantes. As duas fases foram separadas e filtradas. O sólido branco pesava 9,8 g. Do sólido amarelo, apesar das sucessivas recristalizações e lavagens, não foi possível precipitar cristais brancos (ligando puro). Contudo, soluções destas amostras impuras foram usadas para sintetizar complexos de níquel (II) e cobre (II) com sucesso, como se verá mais tarde. O sólido branco recolhido inicialmente foi seco e guardado. O ponto de fusão observado foi 115-117 °C. A amostra foi, como será focado posteriormente, sujeita a vários tipos de caracterização, como estudos de IV e análise elementar e, mais tarde, RMN e

potenciometria ácido-base. Verificou-se que, apesar de não haver dúvidas quanto à identificação da substância, esta sofreu alteração. De facto, com o passar do tempo o composto em estudo foi adquirindo uma tonalidade amarelada e um odor a benzaldeído consistente com a suspeita de decomposição gradual. Uma vez que posteriores tentativas de síntese foram infrutíferas, o estudo termoquímico deste composto, nunca antes isolado, foi pois cancelado.

2.1.11. Síntese da N,N-dietil-N'-furoiltioureia, HFET

A utilização do cloreto de furoílo como reagente de partida já havia sido efectuada por Douglass.[2] Contudo, os ligandos HFET e HFIB nunca haviam sido sintetizados. Para tal, tiocianato de potássio (9,8 g; 0,10 mol) dissolvido em acetona (150 cm^3) foi adicionado a uma solução de cloreto de furoílo (13,9 g; 0,11 mol) diluído em acetona (30 cm^3). A mistura foi agitada durante 45 minutos, momento em que se adicionou dietilamina (10,3 g; 0,14 mol) em acetona (30 cm^3). Após 30 minutos de agitação, a mistura reaccional foi vertida sobre 0,35 dm^3 de mistura água/gelo. Deixou-se a repousar durante a noite a –30 °C. O precipitado branco formado foi filtrado. A recristalização foi efectuada a partir de mistura etanol/água. O ponto de fusão medido foi 100-102 °C.

2.1.12. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureia, HFIB

Adicionou-se tiocianato de potássio (9,9 g; 0,10 mol) solubilizado em acetona recentemente destilada (150 cm^3) a uma solução de cloreto de furoílo (14,4 g; 0,11 mol) diluído em acetona (40 cm^3). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 60 minutos. Adicionou-se nesse momento di-*iso*-butilamina (15,2 g; 0,12 mol) em acetona (40 cm^3). Após 30 minutos de agitação, a mistura reaccional foi vertida sobre 0,3 dm^3 de mistura água/gelo. A solução, que turvou imediatamente a branco foi deixada a repousar durante a noite a –30 °C. O precipitado amarelo formado foi filtrado e lavado com *n*-pentano, adquirindo uma coloração esbranquiçada. A recristalização foi efectuada a partir de mistura etanol/água. O ponto de fusão obtido foi 87-88 °C.

2.1.13. Síntese da N,N-dietil-N'-*iso*-butanoiltioureia, HIPET

Tanto o ligando HIPET, como o homólogo HIBET, foram sintetizados pela primeira vez no decorrer deste trabalho. Adicionou-se tiocianato de potássio (11,0 g; 0,11 mol) solubilizado em acetona recentemente destilada (100 cm^3) a cloreto de 2-metilpropanoílo (10,7 g; 0,10 mol). Após 45 minutos de agitação a 40 °C, adicionou-se dietilamina (7,7 g; 0,1 mol) arrefecida. A agitação foi prolongada por uma hora, após o que se verteu a mistura sobre uma mistura de água e gelo (1:1). Foram filtrados alguns cristais brancos, após um curto período de repouso. O precipitado foi recristalizado numa mistura etanol/água. O ponto de fusão dos cristais obtidos foi 65-66 °C.

2.1.14. Síntese da N,N-dietil-N'-isovaleroiltioureia, HIBET

Uma solução de 12,1 g (0,10 mol) de cloreto de *iso*-valeroílo diluído em 50 cm^3 de acetona foram adicionados a 9,8 g (0,10 mol) de tiocianato de potássio solubilizados em 75 cm^3 de acetona. Após 1 hora de agitação a 40 °C, adicionou-se, a frio, 7,5 g (0,10 mol) de dietilamina diluída em 100 cm^3 de acetona. Uma hora depois, a mistura foi adicionada a 0,5 dm^3 de uma mistura de água e gelo (1:1). Os cristais brancos recolhidos foram recristalizados numa mistura etanol/água. O ponto de fusão do sólido obtido foi 86-88 °C.

2.1.15. Síntese da N,N-dietil-N'-pivaloiltioureia, HPVET

Uma solução de cloreto de pivaloílo (9,5 g; 0,078 mol) diluído com acetona (30 cm^3) foi adicionada, sob agitação, a tiocianato de potássio (7,3 g; 0,075 mol) solubilizado em acetona (80 cm^3). Após 30 minutos de agitação a 40 °C, colocou-se a mistura reaccional em banho de gelo e adicionou-se dietilamina (7,0 g; 0,096 mol). Uma hora depois, a mistura foi adicionada a 0,3 dm^3 de uma mistura de água e gelo. Os cristais brancos recolhidos após repouso durante 12 horas, foram recristalizados numa mistura etanol/água e secos numa estufa a 70 °C. O ponto de fusão obtido foi 89-92 °C.

2.1.16. Síntese da N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureia, HPVNP

Os ligandos HPVNP e HPVNB foram isolados pela primeira vez no decurso deste trabalho. A tiocianato de potássio (9,7 g; 0,10 mol) solubilizado em acetona (90 cm^3) foi adicionado cloreto de pivaloílo (12,5 cm^3; 0,10 mol). A agitação e um aquecimento ligeiro foram mantidos durante 4 horas. À mistura reaccional, foi então adicionada di-*n*-propilamina (13,6 g; 0,13 mol) tendo a agitação prosseguido durante 90 minutos. Findo esse tempo, procedeu-se à adição da mistura sobre 0,5 dm^3 de uma mistura de água e gelo (1:2). Os cristais brancos abundantemente formados foram recristalizados numa mistura etanol/água. Após secagem do composto, foi observado um ponto de fusão de 61-63 °C.

2.1.17. Síntese da N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureia, HPVNB

Uma porção de tiocianato de potássio (10,0 g; 0,10 mol) foi solubilizada em acetona (100 cm^3). A essa solução foi adicionado cloreto de pivaloílo (12,5 cm^3; 0,10 mol). A agitação e um aquecimento ligeiro foram mantidos durante 30 minutos. À mistura assim obtida, adicionou-se di-*n*-butilamina (18 cm^3). Manteve-se a agitação durante 1 hora. A seguir adicionou-se a mistura sobre 0,3 dm^3 de uma mistura de água e gelo (1:1). Os cristais brancos, abundantemente formados após repouso, foram recristalizados em etanol. Após secagem, foi observado um ponto de fusão de 77-78 °C.

2.1.18. Síntese da N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureia, HPVIB

A amostra deste ligando usada neste trabalho, para os estudos de solução-reacção de complexos de níquel (II), cobre (II) e chumbo (II), foi obtida em Leipzig seguindo o procedimento descrito por Douglass[2] para a síntese de aciltioureias. O ponto de fusão observado foi 104-106 °C.

2.2. Síntese de complexos

Como foi referido em 2.1., a aplicabilidade das acilcalcogenoureias como agentes quelantes em extracção líquido-líquido[4] provocou um reacender do interesse neste tipo de compostos. A formação quantitativa de complexos deste tipo abre a possibilidade de fazer a sua aplicação em análise química e em extracção de metais pesados, na recuperação de metais a partir de efluentes, e no enriquecimento de um substracto num dado metal.[7-9] Por esse motivo, a síntese destes complexos tornou-se frequente, apesar de alguns aspectos da sua química de coordenação, permanecerem escassamente documentados.[10,11]

A síntese deste tipo de complexos é de uma grande simplicidade, apesar de nem sempre ser possível isolar os quelatos. A preparação de um complexo ML_2 pode ser descrita pela equação geral 2.5, em que M representa um átomo metálico (neste trabalho foram usados os metais Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II)) e X representa um átomo calcogenóide (no presente trabalho usaram-se O ou S).

$$\begin{aligned} 2\ \mathrm{R\ CO\ NH\ CX\ NR'_2} \ +\ \mathrm{M[CH_3COO]_2}.n\mathrm{H_2O} \ \rightarrow \\ \rightarrow\ \mathrm{M[R\ CO\ N\ CX\ NR'_2]_2} \ +\ 2\ \mathrm{CH_3COOH} \ +\ n\mathrm{H_2O} \end{aligned} \qquad (2.5)$$

Pode, portanto, obter-se acilcalcogenoureatos metálicos partindo das respectivas acilcalcogenoureias e dos acetatos metálicos, qualquer que seja o seu grau de hidratação.

Nesta dissertação foram estudados trinta complexos, vinte e um dos quais sintetizados no âmbito deste trabalho, pelo que as respectivas sínteses se descreverão a seguir. Serão também descritas as sínteses de dois complexos ($NiBIP_2$ e $CuBIP_2$) cujo estudo termoquímico não pôde ser efectuado por ausência de amostras de ligando (HBIP) com grau de pureza adequado. Das vinte e três sínteses descritas, dez correspondem a complexos que foram sintetizados pela primeira vez.

Os restantes complexos estudados foram sintetizados nos laboratórios do Instituto para a Química Inorgânica da Universidade de Leipzig, no âmbito de um projecto INIDA, em que esta dissertação de doutoramento esteve inserida. Assim, o N,N-dietil-N'-benzoilureato de cobre(II), $CuBETU_2$, o N,N-di-*iso*-butil-N'- benzoilureato de cobre(II), $CuBIBU_2$, o N,N-di-*iso*-butil-N'- benzoiltioureato de zinco (II), $ZnBIB_2$, o N,N-di-*iso*-butil-N'- benzoiltioureato de chumbo (II), $PbBIB_2$, o N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureato de níquel (II), $NiBNB_2$, o N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureato de cobre (II), $CuBNB_2$, o N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureato

de níquel (II), $NiPVIB_2$, o N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II), $CuPVIB_2$ e o N,N-di-*iso*-butil-N'-pivaloiltioureato de chumbo (II), $PbPVIB_2$ foram todos sintetizados em Leipzig por um procedimento análogo ao representado pela equação química 2.5.

Foram efectuadas diversas tentativas de preparação de outros complexos, de forma a completar as séries de cada um dos ligandos com Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II). Contudo, tais tentativas não levaram à obtenção das amostras pretendidas, ou não o fizeram com o grau de pureza adequado.

2.2.1. Síntese do N,N-dimetil-N'-benzoiltioureato de níquel (II), $NiBMT_2$

Este complexo foi sintetizado a partir de uma solução de ligando em acetona. A essa solução foi adicionado acetato de níquel tetraidratado (1,8 g, 7,3 mmol), solubilizado em metanol (40 cm^3). A mistura turvou a vermelho-tijolo. Procedeu-se à filtração do sólido que foi surgindo. Após recristalização em clorofórmio/etanol e secagem obtiveram-se 2,0 g de complexo. Foi efectuada uma tentativa de determinação experimental do ponto de fusão. Todavia, não se observou uma temperatura de fusão discreta, mas sim uma aparente decomposição a temperaturas superiores a 200 °C.

2.2.2. Síntese do N,N-dimetil-N'-benzoiltioureato de cobre (II), $CuBMT_2$

Uma solução de HBMT (4,5 g, 22 mmol) em metanol (60 cm^3) foi adicionada a uma outra constituída por acetato de cobre monoidratado (2,1 g, 11 mmol) em metanol (70 cm^3) e água (10 cm^3). Após adição verificou-se uma turvação esverdeada que após *scratching* provocou o aparecimento abundante de cristais verde-negros. Os cristais foram recristalizados em etanol e secos num exsicador sobre pentóxido de fósforo. O ponto de fusão observado para os cristais verdes assim obtidos foi 200-202 °C.

2.2.3. Síntese do N,N-dietil-N'- benzoiltioureato de zinco (II), $ZnBET_2$

Uma porção de HBET (9,4 g; 40 mmol) foi solubilizada numa mistura de etanol e metanol (150 cm^3). Esta solução foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a acetato de zinco monohidratado (4,4 g; 22 mmol) solubilizado em metanol (100 cm^3). Após 90 minutos de agitação, foram recolhidos os cristais brancos sobrenadantes. Estes cristais foram recristalizados em etanol. Após secagem, mediu-se o ponto de fusão do composto: 78-80 °C.

2.2.4. Síntese do N,N-dietil-N'- benzoiltioureato de chumbo (II), $PbBET_2$

Uma porção de HBET (2,8 g; 12 mmol) foi solubilizada em metanol (100 cm^3). Esta solução foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a uma solução de acetato de chumbo triidratado (2,0 g; 5,3 mmol) e carbonato de potássio (1,0 g) em metanol (30 cm^3) e água (10 cm^3). Após 3 horas de agitação contínua, começaram a surgir cristais brancos. Estes cristais foram recristalizados em etanol/clorofórmio, tendo-se filtrado o carbonato de potássio precipitado. Após secagem a 40 °C, durante 3 horas, mediu-se o ponto de fusão do composto que foi 146-147 °C.

2.2.5. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'- benzoiltioureato de níquel (II), $NiBNP_2$

A HBNP (4,2 g, 16 mmol) solubilizado em etanol (50 cm^3), foi adicionado sob agitação acetato de níquel tretraidratado (2,2 g, 8,8 mmol) em mistura etanol/metanol (3:2; 50 cm^3). Formaram-se cristais de cor vermelho-acastanhado, que foram recristalizados em etanol/clorofórmio. O composto obtido foi filtrado e seco a 60 °C. O ponto de fusão do composto foi 155-156 °C.

2.2.6. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'- benzoiltioureato de cobre (II), $CuBNP_2$

A HBNP (5,0 g, 19 mmol) solubilizado em etanol (50 cm^3), foi adicionado sob agitação acetato de cobre monoidratado (2,0 g, 10 mmol) em mistura etanol/metanol (2:1; 60 cm^3). Os cristais verdes, formados a partir dessa mistura, foram recristalizados em etanol/clorofórmio. O composto filtrado apresenta um ponto de fusão de 104-106 °C.

2.2.7. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'- benzoiltioureato de zinco (II), $ZnBNP_2$

Uma porção de ligando, HBNP (8,1 g, 31 mmol), foi solubilizada em metanol (50 cm^3). Juntou-se-lhe acetato de zinco diidratado (3,2 g, 15 mmol). Ocorreu abundante formação de precipitado. Após um período de agitação efectuou-se a filtração tendo-se obtido um composto branco que foi lavado com água desionizada. O precipitado foi seco na estufa a 60 °C. O ponto de fusão observado para este composto foi 80-85 °C.

2.2.8. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'- benzoiltioureato de chumbo (II), $PbBNP_2$

Uma porção de HBNP (4,0 g; 15 mmol) foi solubilizada em metanol (40 cm^3). Foi adicionado acetato de chumbo triidratado (3,0 g; 7,9 mmol) solubilizado em metanol (40 cm^3). Formou-se uma goma que foi solubilizada em acetona. Ocorreu a formação de um precipitado branco que foi filtrado, pulverizado e seco. O ponto de fusão observado para este composto foi 108-110 °C.

2.2.9. Síntese do N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureato de níquel (II), $NiBHX_2$

A uma solução de HBHX (3,0 g; 8,6 mmol) solubilizado em metanol (30 cm^3), foi adicionada lentamente e sob agitação, uma solução de acetato de níquel tetraidratado (1,1 g; 4,4 mmol) em metanol (30 cm^3). A solução adquiriu uma tonalidade cor-de-tijolo. O composto foi filtrado e seco a 60 °C durante 24 horas. Foi, posteriormente, solubilizado em clorofórmio e precipitado com etanol, por evaporação à temperatura ambiente, obtendo-se 2,9 g de composto seco. Os cristais vermelho-tijolo, secos num exsicador sobre gel de sílica e pentóxido de fósforo, fundem a 76-77 °C.

2.2.10. Síntese do N,N-dietil-N'-furoiltioureato de níquel (II), $NiFET_2$

Uma solução de HFET (3,5 g; 17 mmol) em etanol (30 cm^3) foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a acetato de níquel tetraidratado (2,0 g; 8,0 mmol) solubilizado em metanol (40 cm^3) e água (15 cm^3). A solução passou da cor inicial esverdeada a uma tonalidade violeta. Após 60 minutos de agitação, foram recolhidos cristais vermelhos, os quais, recristalizados em etanol/clorofórmio, fundiram a 182-184 °C

2.2.11. Síntese do N,N-dietil-N'-furoiltioureato de cobre (II), $CuFET_2$

Uma solução de HFET (8,2 g; 39 mmol) solubilizado em etanol (50 cm^3) foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a acetato de cobre monoidratado (3,9 g; 20 mmol) solubilizado em metanol (90 cm^3) e água (40 cm^3). A solução adquiriu uma tonalidade verde. Após meia hora de mistura, foram recolhidos cristais verdes brilhantes. Estes cristais, recristalizados em etanol/clorofórmio, fundiram a 142-144 °C.

2.2.12. Síntese do N,N-dietil-N'-furoiltioureato de zinco (II), $ZnFET_2$

Uma porção de HFET (4,2 g; 19 mmol) foi solubilizada em etanol (50 cm^3). Esta solução foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a acetato de cobre monoidratado (2,2 g; 10 mmol) solubilizado em metanol (50 cm^3). Após 90 minutos de agitação, foram recolhidos os cristais brancos formados. Foram recristalizados e secos a 60 °C durante 24 horas. Estes cristais fundiram a 100-102 °C.

2.2.13. Síntese do N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureato de níquel (II), $NiFIB_2$

Uma solução de HFIB (3,0 g; 11 mmol) solubilizado em metanol (50 cm^3) foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a acetato de níquel tetraidratado (2,2 g; 8,8 mmol) solubilizado em metanol (100 cm^3) e água (20 cm^3). A solução adquiriu uma cor vermelho vinoso. Após escassos minutos de agitação estavam formados cristais em abundância, que foram recolhidos. Estes cristais foram recristalizados em etanol/clorofórmio e secos a 60 °C durante vários dias. O composto fundiu a 137-138 °C.

2.2.14. Síntese do N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureato de cobre (II), $CuFIB_2$

Uma solução de HFIB (4,0 g; 14 mmol) em metanol (40 cm^3) foi adicionada gota a gota, e sob agitação, a acetato de cobre monoidratado (1,6 g; 8,0 mmol) solubilizado em metanol (100 cm^3) e água (20 cm^3). A solução adquiriu uma coloração verde, distinguindo-se imediatamente pequenos cristais escuros. Estes cristais foram recolhidos e recristalizados em etanol/clorofórmio (1:1; 100 cm^3), filtrados e secos a 60 °C. Foi medido o ponto de fusão deste composto correspondente a 146-147 °C.

2.2.15. Síntese do N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II), $NiPVET_2$

A uma solução de HPVET (3,2 g; 15 mmol) solubilizado em metanol (30 cm^3), foi adicionado sob agitação acetato de níquel tetraidratado (1,8 g; 7,2 mmol) solubilizado em 60 cm^3 de uma mistura de volumes iguais de metanol, etanol e água. A solução adquiriu uma tonalidade magenta. Pouco depois formaram-se cristais em abundância. Este composto, que foi recristalizado em etanol/clorofórmio e seco, fundiu a 147-150 °C.

2.2.16. Síntese do N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II), $CuPVET_2$

A uma solução de HPVET (3,3 g; 15 mmol) em metanol (30 cm^3), foi adicionado sob agitação, acetato de cobre monoidratado (1,5 g; 7,5 mmol) solubilizado numa mistura de metanol e água (75 cm^3). Deu-se a formação imediata de pequenos cristais verde-negro. Foram recolhidos, recristalizados e secos, tendo-se obtido um composto cuja fusão foi observada a 113-117 °C.

2.2.17. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II), $NiPVNP_2$

A uma solução de HPVNP (2,4 g; 9,8 mmol) em metanol (40 cm^3) foi adicionado, sob agitação, acetato de níquel tetraidratado (1,2 g; 4,8 mmol) solubilizado em metanol (35 cm^3). A solução magenta obtida foi filtrada e os cristais recolhidos foram recristalizados em clorofórmio/etanol. Após 24 horas de secagem a 60 °C, recolheram-se cristais cujo ponto de fusão foi 160-162 °C.

2.2.18. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II), $CuPVNP_2$

A uma solução de HPVNP (3,0 g; 12 mmol) em metanol (50 cm^3), foi adicionada uma solução de acetato de cobre (1,4 g; 7,0 mmol) em metanol (70 cm^3) e água (10 cm^3). Houve imediata turvação da solução formada, bem como uma abundante formação de cristais verdes. O composto foi recristalizado e seco, obtendo-se um ponto de fusão de 115-117 °C.

2.2.19. Síntese do N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureato de zinco (II), $ZnPVNP_2$

Uma solução com HPVNP (3,0 g; 12 mmol) e uma microespátula de hidrogenocarbonato de sódio em metanol (35 cm^3), foi adicionada a uma outra com acetato de zinco diidratado (1,3 g; 5,9 mmol) em metanol (35 cm^3). Após 18 horas de agitação contínua e sem aquecimento, deu-se a precipitação de um material branco. Filtrou-se quase imediatamente, para evitar contaminação, obtendo-se composto com um ponto de fusão de 69-70 °C.

2.2.20. Síntese do N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II), $NiPVNB_2$

Uma solução de acetato de níquel tetraidratado (1,1 g; 4,4 mmol) em metanol (30 cm^3) foi adicionada a HPVNB (2,5 g; 9,2 mmol) solubilizado em metanol (40 cm^3). Houve turvação imediata, recolhendo-se após filtração um sólido de cor magenta. O sólido recolhido foi recristalizado em clorofórmio/etanol. Após 24 horas de secagem a 60 °C, recolheu-se composto que funde a 107-109 °C.

2.2.21. Síntese do N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureato de cobre (II), $CuPVNB_2$

Uma solução de HPVNB (3,3 g; 12 mmol) em etanol foi adicionada a uma outra em que acetato de cobre (1,2 g; 6,0 mmol) se encontrava solubilizado numa mistura de metanol e água (7:1; 80 cm^3). Apesar da turvação surgida, só após algum *scratching* se deu a precipitação de um sólido verde-negro. O sólido foi recristalizado em etanol/clorofórmio e seco a 60 °C durante 24 horas. Por fim, foram recolhidos cristais de cor verde com um ponto de fusão de 93-94 °C.

2.2.22. Síntese do N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureato de níquel (II), $NiBIP_2$

Apesar de o ligando de que provém não ser estável à temperatura ambiente, os complexos que resultam do HBIP mantêm-se estáveis. Partiu-se das águas-mãe obtidas no passo de recristalização da síntese descrita em 2.1.10. A essa solução alcoólica de HBIP, adicionou-se acetato de níquel tetraidratado (3,0 g). Deu-se o aparecimento de uma coloração rosada na solução, bem como um precipitado avermelhado. Este precipitado, pastoso e difícil de filtrar foi recolhido. O sólido vermelho foi seco na estufa a 60 °C. Posteriormente, foi solubilizado em clorofórmio (30 cm^3), a que se adicionou etanol (30 cm^3). A solução foi deixada a repousar ao ar com o fim de ser concentrada por evaporação lenta. Os cristais recolhidos por filtração foram secos, sendo o seu ponto de fusão de 215-216 °C.

2.2.23. Síntese do N,N-di-*iso*-propil-N'-benzoiltioureato de cobre (II), $CuBIP_2$

Uma solução de acetato de cobre monoidratado (0,6 g; 3 mmol) em etanol (50 cm^3) foi adicionada a HBIP (1,5 g; 5,7 mmol) solubilizado em 30 cm^3 do mesmo solvente. Surgiu imediatamente uma coloração verde muito intensa, tendo pouco depois surgido pequenos cristais escuros em abundância. Estes foram filtrados e recristalizados em clorofórmio e etanol e posteriormente secos na estufa a 60 °C. O ponto de fusão do sólido isolado foi 178-180 °C.

2.3. Caracterização de compostos

2.3.1. Pontos de fusão e análise elementar

Os dados de pontos de fusão coligidos neste ponto, nas tabelas 2.1 e 2.2, foram obtidos num medidor de pontos de fusão SMP2 da Stuart Scientifics. Nessas tabelas também se encontram os registos das análises elementares a carbono, hidrogénio, azoto e enxofre (quando aplicável), efectuadas aos compostos estudados. O afastamento dos resultados experimentais deste tipo de análise relativamente aos valores calculados foi usada como critério de rejeição dos compostos passíveis de serem sujeitos a estudos termoquímicos. Os resultados das análises elementares foram efectuadas no Laboratório de MicroAnálise da Universidade de Manchester, excepto os ensaios assinalados com * ou **, efectuados respectivamente no Departamento de Química da Universidade de Aveiro e no Centro Técnico Analítico da Universidade de Leipzig.

Tabela 2.1. Percentagens elementares (calculadas e experimentais) dos ligandos estudados e respectivos pontos de fusão

	% elementar calc.				% elementar exp.				
Composto	C	H	N	S	C	H	N	S	p.f. / °C
HBETU*	65,43	7,28	12,72	-	65,49	7,20	12,72	-	95-96
HBIBU*	69,53	8,75	10,14	-	69,63	8,80	10,09	-	116-117
HBMT	57,67	5,81	13,45	15,40	57,76	5,78	13,21	15,54	134-136
HBNP	63,60	7,62	10,60	12,13	63,84	7,73	10,76	12,35	68-70
HBIP	63,60	7,62	10,60	12,13	62,27	7,53	10,40	11,99	115-117
HBNB	65,71	8,27	9,58	10,96	65,78	8,51	9,59	11,28	90-92
HBIB**	65,71	8,27	9,58	10,96	65,22	8,14	9,79	11,83	131-133
HBHX	68,92	9,25	8,04	9,20	68,35	9,22	8,19	9,50	59-61
HMSIB	68,22	9,04	8,37	9,58	68,06	9,17	8,52	9,61	100-102
HFET	53,08	6,24	12,38	14,17	53,50	6,49	12,44	13,98	100-102
HFIB	59,54	7,85	9,92	11,35	58,95	8,34	10,01	11,95	87-88
HIPET	53,43	8,97	13,85	15,85	53,70	9,24	13,87	16,15	65-66
HIBET	55,52	9,32	12,95	14,82	55,74	9,42	13,01	14,70	86-88
HPVET	55,52	9,32	12,95	14,82	55,42	9,22	12,55	15,00	89-92
HPVNP	58,97	9,90	11,46	12,11	58,83	9,82	11,29	12,87	61-63
HPVNB	61,72	10,36	10,28	11,77	61,63	10,09	10,37	11,79	77-78
HPVIB**	61,72	10,36	10,28	11,77	61,68	10,16	10,52	12,92	104-106

Análises efectuadas em Manchester excepto as assinaladas com * (Aveiro) e ** (Leipzig)

Tabela 2.2. Percentagens elementares (calculadas e experimentais) dos complexos estudados e respectivos pontos de fusão

	% elementar calc.				% elementar exp.				
Composto	C	H	N	S	C	H	N	S	p.f. / °C
$CuBETU_2$**	57,45	5,98	11,16	-	58,27	5,67	10,86	-	143-144
$CuBIBU_2$**	62,57	7,55	9,12	-	62,38	7,04	9,34	-	127-129
$NiBMT_2$	50,76	4,69	11,84	13,55	50,72	4,57	11,28	13,59	> 200
$CuBMT_2$	50,24	4,64	11,72	13,41	50,32	4,66	11,66	13,08	200-202
$NiBNP_2$	57,44	6,54	9,57	10,95	57,45	6,44	9,61	10,77	155-156
$CuBNP_2$	56,97	6,49	9,49	10,86	56,69	6,54	9,54	11,06	104-106
$ZnBNP_2$	56,79	6,47	9,46	10,83	57,01	6,68	9,24	10,84	80-85
$PbBNP_2$	45,82	5,22	7,63	8,74	45,88	5,10	7,72	8,64	108-110
$NiBIP_2$	57,44	6,54	9,57	10,95	57,28	6,51	9,68	10,25	215-216
$CuBIP_2$	56,97	6,49	9,49	10,86	57,35	6,51	9,52	10,55	178-180
$NiBNB_2$	59,91	7,23	8,73	10,00	59,92	7,35	8,59	8,68	129-131
$CuBNB_2$	59,46	7,17	8,67	9,92	59,26	7,37	8,65	10,05	94-96
$NiBHX_2$	63,74	8,29	7,43	8,51	64,06	8,48	7,48	8,21	76-77
$NiFET_2$	47,15	5,14	11,00	12,59	47,20	4,84	10,76	-	182-184
$CuFET_2$	46,72	5,10	10,90	12,47	46,79	5,15	11,02	12,92	142-144
$ZnFET_2$	46,56	5,08	10,86	12,43	46,53	4,86	10,83	12,26	100-102
$NiFIB_2$	54,11	6,81	9,01	10,32	54,12	6,91	9,07	10,51	137-138
$CuFIB_2$	53,69	6,76	8,95	10,24	53,58	6,80	8,99	10,42	146-147
$NiPVET_2$	49,09	7,83	11,45	13,10	49,30	8,04	11,59	12,92	147-150
$CuPVET_2$	48,61	7,75	11,34	12,98	46,86	7,95	11,11	12,50	113-117
$NiPVNP_2$	52,85	8,50	10,27	11,76	53,27	8,63	10,37	11,98	160-162
$CuPVNP_2$	52,38	8,42	10,18	11,65	52,29	8,47	9,92	11,86	115-117
$ZnPVNP_2$	52,20	8,40	10,15	11,61	52,19	8,18	10,07	11,60	69-70
$NiPVNB_2$	55,88	9,04	9,31	10,66	56,03	9,10	9,34	9,15	107-109
$CuPVNB_2$	55,46	8,98	9,24	10,58	55,52	8,53	9,22	10,63	93-94
$NiPVIB_2$	55,88	9,04	9,31	10,66	56,11	9,04	9,36	10,76	122-124
$CuPVIB_2$	55,46	8,98	9,24	10,58	55,44	8,80	9,21	10,98	108-110
$PbPVIB_2$	44,84	7,26	7,47	8,55	44,90	7,21	7,41	8,40	104-106

2.3.2. Espectroscopia de infra-vermelho

Um espectro de infra-vermelho de um composto complexo não fornece, em geral, informação analítica qualitativa que permita inequivocamente a sua identificação, mas possibilita quase sempre a comparação de amostras distintas por *fingerprinting* e a avaliação de relações energéticas de certos grupos funcionais ou ligações.

Nesse sentido, foram determinados espectros nesta região para a maioria dos ligandos e complexos estudados. Estes espectros foram determinados num espectrofotómetro de FTIR UNICAM Mattson 5000 existente no Departamento de Química da Universidade do Porto. Os valores de $\nu_{C=O}$ e ν_{N-H} dos ligandos encontram-se resumidos na tabela 2.3. Na tabela 2.4, apresentam-se dados de espectroscopia de infra-vermelho para complexos.

Como decorre da estrutura deste tipo de compostos, espera-se encontrar nos ligandos uma banda intensa para o estiramento da ligação N-H, que deve obviamente desaparecer nos espectros dos complexos respectivos. Variações de localização dessa banda, que deve ser encontrada por volta dos 3200 cm^{-1},[10] podem ser explicadas por uma maior ou menor densidade electrónica no átomo de azoto e consequente variação da força de ligação. Neste tipo de compostos, a presença de certos substituintes leva a uma alteração na densidade electrónica da região CO – N – CS.[12] A influência mais marcada deve-se ao substituinte R do grupo acilo, como pode ser observado por comparação dos valores de frequência das bandas ν_{N-H}. É, contudo, aconselhável alguma prudência na análise destes dados, uma vez que as bandas deste tipo são largas e dificultam a identificação inequívoca de máximos.

Outra consequência da alteração do substituinte R do grupo acilo é a posição relativa da banda correspondente à vibração de estiramento da ligação C=O do próprio grupo acilo. A densidade electrónica desta ligação é altamente dependente da natureza do substituinte, mas também da deslocalização na zona N – C(O). Evidentemente, a coordenação pelo átomo de oxigénio vai trazer um deslocamento batocrómico da banda $\nu_{C=O}$ que nos ligandos aparece por volta dos 1700 cm^{-1} e nos complexos a valores inferiores a 1500 cm^{-1}.[10] A identificação dessas bandas nos complexos torna-se portanto difícil, uma vez que coincide com uma região abundantemente povoada de bandas relacionadas com o esqueleto carbonado.

Este deslocamento batocrómico é comum à vibração $\nu_{C=S}$ que surgindo nos ligandos entre 1260 e 1290 cm^{-1}, ocorre em complexos semelhantes a valores próximos de 1220 cm^{-1}.[13] A menor variação de frequência observada para esta ligação, devida à complexação, poderia levar a propôr que a coordenação seria preferencialmente efectuada pelo átomo de oxigénio, uma vez que a variação de frequência de estiramento para a ligação C=O é bastante mais

significativa. Todavia, há uma explicação para este facto que parece estar ligada à deslocalização electrónica da ligações C(S) – $N(R')_2$. Foi demonstrado[14] que a ordem desta ligação é superior a 1, o que pode ser confirmado pelo aumento da barreira rotacional desta ligação, o que pode explicar que a densidade electrónica C=S não varie muito significativamente durante a coordenação. A identificação destas bandas é, apesar de tudo, dificil, uma vez que além de também coincidir com uma zona de *impressões digitais* do esqueleto carbonado, as bandas C=S são de baixa intensidade devido ao baixo momento dipolar que apresentam.

Em contrapartida, um deslocamento ipsocrómico é verificado na coordenação, relativamente à vibração ν_{C-N} correspondente às ligações C(O) – N(H) e C(S) – N(H) que aumentam de ordem de ligação por distribuição de densidade electrónica do átomo de azoto para os grupos carbonilo e tiocarbonilo, os quais cedem carga ao átomo metálico que coordenam. Assim, estas bandas vibracionais que se esperam surgir para o ligando entre 1450 e 1490 cm^{-1}, passam a aparecer a números de onda ligeiramente maiores no complexo.[13] Também aqui a identificação deste tipo de bandas apresenta algum grau de dúvida: a) existe uma banda característica da matriz (nujol) a cerca de 1460 cm^{-1}, que coincide precisamente com o valor mais provável para esta vibração no ligando; b) encontra-se numa região de bandas características do esqueleto carbonado.

Finalmente, ao contrário do que seria desejável, não foi possível identificar as bandas correspondentes às vibrações M-O, e muito menos M-S, uma vez que a área de infra-vermelho varrida, 4000 a 500 cm^{-1}, não inclui a zona em que se espera que estas bandas surjam (cerca de 450 cm^{-1} para ν_{M-O} e 300 cm^{-1} para ν_{M-S}).[15]

Tabela 2.3. Resultados obtidos por espectroscopia de infra-vermelho para ligandos.

Composto	ν_{N-H} / cm^{-1}	$\nu_{C=O}$ / cm^{-1}	ν_{C-N} / cm^{-1}	$\nu_{C=S}$ / cm^{-1}
HBETU	3201	1696	1461	-
HBIBU	3214	1689	1464	-
HBMT	3192	1694	-	-
HBET[16]	3395	1695	1460	1285
HBNP	3166	1675	1499	1263
HBIP	3240	1651	1465	1225
HBNB	3167	1690	-	1245
HBIB	3187	1693	1460	1258
HBHX	3283	1682	-	-
HMSIB	3255	1670	1466	1271
HFET	3351	1668	1456	1285
HFIB	3313	1688	1466	1281
HIPET	3226	1661	1463	1288
HIBET	3167	1655	1461	1283
HPVET	3231	1649	1462	1280
HPVNP	3292	1660	1486	1258

Tabela 2.4. Resultados obtidos por espectroscopia de infra-vermelho para complexos.

Composto	ν_{C-N} / cm^{-1}	ν_{C-O} / cm^{-1}	$\nu_{N-(CS)}$ / cm^{-1}	ν_{C-S} / cm^{-1}
$CuBETU_2$	1543	-	-	-
$CuBIBU_2$	1550	-	-	-
$CuBMT_2$	1534	1505	1304	746
$CuBIP_2$	1520	-	1267	719
$CuBNP_2$	1587	1488	1308	715
$CuBNB_2$	1587	1485	1312	715
$CuPVET_2$	-	1481	1312	690
$CuFET_2$	1583	1501	1321	761
$CuFIB_2$	1576	1488	1340	759
$NiBMT_2$	1585	1463	1378	715
$NiBIP_2$	1586	1480	1375	714
$NiBIP_2$	1587	1487	1358	715
$NiBNP_2$	-	1493	1366	715
$NiBNB_2$	1586	1486	1369	716
$NiBHX_2$	-	1494	1372	713
$NiFET_2$	1578	1496	1355	763
$NiFIB_2$	1579	1491	-	761
$NiPVET_2$	1522	1492	1352	693
$NiPVNP_2$	1513	1481	1377	722
$NiPVIB_2$	1518	1483	1357	722
$ZnBMT_2$	1587	1461	1379	707
$ZnBET_2$	1586	1501	1378	717
$ZnBNP_2$	1586	1496	1366	703
$ZnBIB_2$	1588	1488	1388	704
$PbBET_2$	1587	1503	1356	710
$PbBNP_2$	-	1494	1366	710
$PbBIB_2$	1587	1496	1360	705
$PbPVIB_2$	-	1498	1358	714

2.3.3. Constantes de acidez e estabilidade

A medição de constantes de acidez e de estabilidade, para ligandos e complexos, respectivamente, é uma contribuição para a caracterização das propriedades destes compostos, permitindo um estudo do seu comportamento em solução. A análise dos dados obtidos por esta técnica para novos compostos e a sua comparação com dados obtidos anteriormente para compostos da mesma família, permite uma primeira abordagem à discussão da energética de compostos deste tipo.

A determinação de constantes de equilíbrio para a formação de complexos metálicos ou constantes de estabilidade, β, é há muito efectuada como forma de obter uma medida da afinidade de um ligando por um ião metálico em solução.[17] A uma dada temperatura, estas constantes são obtidas a partir do quociente das actividades de produtos e reagentes elevados aos respectivos coeficientes estequiométricos, que para a reacção genérica traduzida pela equação 2.5 está representado na equação 2.6. No caso de se fixar a força iónica, o que se faz através da utilização de electrólito em largo excesso, é possível traduzir a constante de estabilidade na formação de complexos ML_2 correspondente, partindo das concentrações dos intervenientes, como representado em 2.7.

$$2\,HL + M^{2+} \rightleftarrows ML_2 + 2\,H^+ \qquad (2.5)$$

$$K_{eq} = \frac{a_{ML_2} \cdot a_{H^+}^2}{a_{HL}^2 \cdot a_{M^{2+}}} \qquad (2.6)$$

$$\beta = \frac{\left[ML_2\right] \cdot \left[H^+\right]^2}{\left[HL\right]^2 \cdot \left[M^{2+}\right]} \qquad (2.7)$$

A potenciometria é uma das técnicas mais usadas para determinar este tipo de parâmetros. Especificamente, a medição da concentração de catião hidrogénio por utilização de eléctrodo de vidro é bastante comum e foi adoptada neste trabalho. O procedimento utilizado consiste na adição de uma base (hidróxido de potássio) a uma solução de sal metálico e ligando preparada de forma a garantir um largo excesso do ligando completamente

protonado (por adição de ácido nítrico), num meio de força iónica controlada (por utilização de nitrato de tetrametilamónio).

Também as constantes de acidez dos ligandos, pK_a, foram determinadas, servindo como parâmetro indicador da facilidade de desprotonação do ligando, importante para interpretar variações na quelatação de ligandos com diferentes vizinhanças da ligação N-H.

Todas as medições foram efectuadas sob uma atmosfera de argon numa mistura dioxano/água (3:1), a T = 298,15 K, numa força iónica de 0,1 mol.dm^{-3}. Usou-se um equipamento de titulação automática PHM 84, ABU 80 da Radiometer Copenhagen, interfaciado a um computador pessoal. A célula usada é uma combinação dos eléctrodos G202B/K701 da Radiometer Copenhagen. A célula foi calibrada por titulação ácido base, usando KHO descarbonatado, para um $pK_{água}$ = 16,74. Os dados foram tratados por aplicação do programa MINIQUAD 75A/B.[17] A tabela 2.5 resume os resultados obtidos no presente trabalho, no Instituto para a química Inorgânica da Universidade de Leipzig, e alguns resultados anteriormente publicados. Nos compostos estudados neste trabalho não foi possível a determinação de constantes de estabilidade para os complexos de cobre(II).

Tabela 2.5. Resultados de estudos potenciométricos

Composto	pK_a	$lg\beta$ (Ni^{2+})	$lg\beta$ (Zn^{2+})	Ref.
HBETU	11,79	12,4	12,3	4,18
HBIBU	12,21	13,89		4
HBMT	10,98	14,05	13,67	19
HBET	10,87	15,32	15,08	4,18
HBNP	10,98	15,78	15,25	4,18
HBIP	10,49	13,81	-	*
HBNB	11,12	15,81	15,91	4,10
HBIB	11,56	16,32	15,98	4,10
HBHX	11,81	17,32	16,97	4,10
HFET	10,16	13,08	13,40	*
HFIB	10,81	14,04	14,53	*
HIPET	12,06	15,47	-	*
HIBET	11,93	14,51	-	*
HPVET	12,12	16,48	-	**

* Este trabalho ** trabalho não publicado

Como pode ser apreciado a partir da tabela, a acidez da tioureia HBET é superior por um factor de 10 relativamente à acidez da ureia homóloga (HBETU). Essa tendência é confirmada pela maior estabilidade dos ureatos em relação aos tioureatos, uma vez que a constante de estabilidade é mil vezes inferior nos primeiros. Este efeito corresponde a uma maior estabilização do anião (ligando desprotonado) por deslocalização na região CO-N-CS.

Por outro lado, a acidez dos ligandos vai diminuindo com o aumento do volume das cadeias alquilo, como se verifica pela comparação de valores de HBET a HBHX, mas a estabilidade dos respectivos complexos vai aumentando.

Os ligandos com o substituinte acilo aromático (HBET) apresentam maior acidez do que os ligandos em que esse grupo é alifático (HIPET).

É especialmente notória a acidez das furoiltioureias (HFET e HFIB), quando comparadas com as benzoiltioureias correspondentes (HBET e HBIB).

Os complexos de zinco (II) são em geral ligeiramente menos estáveis do que os de níquel (II) nesta classe de compostos. A ordem das constantes de estabilidade estar invertida nas furoiltioureias não é consistente com a existência de efeitos de retrodoação através do átomo de enxofre, que favoreceriam, em princípio a ligação ao metal mais macio, o zinco. Os complexos das furoiltioureias apresentam grande distorção da geometria quadrangular plana exibida pelos outros complexos, não possibilitando o mesmo tipo de sobreposição orbital e atenuando efeitos de retrodoação através do átomo de enxofre. É essa distorção que provoca a menor estabilidade de furoiltioureatos relativamente aos correspondentes benzoiltioureatos.

2.3.4. Ressonância magnética nuclear

A ressonância magnética nuclear pode permitir definir a estrutura dos compostos estudados, sendo assim, uma técnica preciosa quando se pretende a identificação inequívoca de compostos orgânicos., mas que apresenta algumas limitações quanto a compostos inorgânicos. Foi possível utilizar esta técnica para complementar a caracterização de alguns dos ligandos sintetizados pela primeira vez neste trabalho. Para tal foram traçados os espectros de ressonância de ^{1}H e ^{13}C, obtidos por um aparelho Varian GEMINI-200 existente no Instituto para a Química Inorgânica da Universidade de Leipzig, dos quais se apresentam, na tabela 2.6, alguns valores relevantes de desvios químicos.

Tabela 2.6. Resultados de estudos por ressonância magnética para núcleos de ^{1}H e ^{13}C.

Composto	δ_{NH} / ppm†	δ_{CO} / ppm‡	δ_{CS} / ppm‡	Ref.
HBMT	8,50	-	-	12
HBET	-	163,9	179,6	14
HBIB	8,94	-	-	18
HFET	8,38	154,22	178,65	*
HFIB	8,50	153,64	180,01	*
HIPET	8,70	174,41	180,05	*
HIBET	8,61	170,84	179,75	*

* Este trabalho † (^{1}H) ‡ (^{13}C)

Na tabela são comparados resultados obtidos neste estudo, com valores anteriormente publicados para benzoiltioureias. Destes dados, obtidos a partir das soluções dos ligandos em $CDCl_3$, pode observar-se que há uma relação entre desprotonação (pK_a) e desprotecção electrónica aos núcleos de hidrogénio amínicos, sendo os valores de pK_a tanto mais altos quanto mais alto for o desvio químico δ_{NH}. Por outro lado, a diferença de blindagem do protão amínico não parece ser significativamente elevada para explicar as diferenças de acidez demonstradas, ou para levantar a possibilidade de uma energética de ligação N-H significativamente diferente de ligando para ligando.

Outro dado que emerge da tabela é que o carbono do grupo tiocarbonilo tem uma menor densidade electrónica do que o do carbono do grupo carbonilo. Esta tendência é muito mais acentuada nas furoiltioureias (HFET e HFIB) do que nas alquiltioureias (HIPET e HIBET) e mesmo maior do que nas benzoiltioureias (HBET). Uma explicação para este facto pode ser a

existência de uma gradação de deslocalização electrónica do substituinte acilo para o seu grupo carbonilo no sentido crescente alquiltioureias < benzoiltioureias < furoiltioureias. Pelo contrário, o tiocarbonilo concentra densidade electrónica no átomo de enxofre e, como foi já demonstrado,[14,16,20] cede ainda alguma densidade para os átomos de azoto, proporcionando ordens de ligação C-N superiores a 1. Estas diferenças de localização de densidade electrónica podem estar na origem de diferentes comportamentos de quelatação.

2.3.5. Difracção de raios-X

A difracção de raios-X permite determinar a disposição espacial dos componentes de uma amostra numa determinada matriz, fornecendo dados sobre os comprimentos de ligações e os ângulos de ligações intramoleculares e distanciamento entre átomos de moléculas adjacentes, que se podem tornar essenciais na discussão da energética da molécula. Esta técnica apresenta o inconveniente de a sua utilização não poder ser generalizada ao estudo de todas as amostras devido à necessidade de obtenção de cristais adequados em morfologia e dimensão para o estudo cristalográfico. Assim, o estudo sistemático de compostos por esta técnica é limitado às amostras com qualidade adequada a esse estudo, o que quase sempre não coincide apenas com um elevado grau de pureza.

A forma como os ligandos se dispõem em torno do átomo metálico neste tipo de complexos foi já largamente documentada, no que concerne a derivados de benzoiltioureatos[21-27] ou mesmo ferrocenoiltioureatos.[28-30] Contudo, nenhum estudo havia ainda sido apresentado para furoiltioureatos, pivaloiltioureatos e respectivas aciltioureias.

Tabela 2.7. Alguns comprimentos de ligação de aciltioureias e aciltioureatos metálicos.

Composto	C-S / Å	C_S-N_{CO} / Å	C_O-N / Å	C-O / Å	C_S-N_R / Å	C_O-C / Å	Ref.
HNFNB	1,662(2)	1,420(6)	1,376(4)	1,215(3)	1,320(3)	-	11,21
HB(HET)	1,672(2)	1,391(2)	1,371(2)	1,213(2)	1,335(3)	-	22
H(Cl)BET	1,658(2)	1,428(2)	1,360(2)	1,218(2)	1,327(3)	-	23
$NiBET_2$	1,732(4)	1,342(7)	1,326(7)	1,258(6)	1,338(5)	1,496(9)	24
$Ni[(Cl)BET]_2$	1,728(5)	1,350(5)	1,326(6)	1,256(6)	-	-	23
$CuBET_2$	1,74(1)	1,34(1)	1,32(1)	1,26(1)	1,34(1)	1,50(1)	25
$PdBET_2$	1,78(2)	1,35(2)	1,34(2)	1,34(2)	1,38(4)	1,54(4)	26
$PtNFNB_2$	1,75(2)	1,36(2)	1,30(2)	1,28(2)	-	-	21
AuBET	1,70(1)	1,42(1)	1,38(1)	1,20(2)	1,31(2)	1,50(1)	27

HNFNB = $(C_{10}H_7)CO\ NH\ CS\ N(n\text{-}C_4H_9)_2$;
HB(HET) = $(C_6H_5)CO\ NH\ CS\ N(C_2H_4OH)_2$;
H(Cl)BET = $((4\text{-}Cl)(C_6H_4))CO\ NH\ CS\ N(C_2H_5)_2$

As tabelas 2.7 e 2.8 resumem alguns dados relevantes obtidos por difracção por raios-X para alguns compostos deste tipo. Apesar de não ser patente na tabela, pode-se adiantar que quase[11,21] todos os complexos apresentam uma disposição *cis* relativamente ao átomo central, o que é uma indicação de possível retrodoação π através dos átomos coordenantes (de enxofre).[23] A geometria em torno do metal é quadrangular plana, salvo uma pequena

distorção, o que não exclui a possibilidade de existência desses efeitos. Essa distorção pode dever-se precisamente ao facto de, sendo uma disposição *cis*, grupos volumosos coincidirem espacialmente, interactuando para ganhar espaço e consequentemente causando a distorção.

Tabela 2.8. Alguns comprimentos de ligação metal-oxigénio e metal-enxofre em aciltioureatos.

Composto	M-S /Å	M-S /Å	M-O /Å	M-O /Å	Geometria	Ref.
$NiBET_2$	2,123(2)	2,144(1)	1,863(2)	1,856(2)	Quad. Plana	24
$Ni[(Cl)BET]_2$	2,138(2)	2,142(2)	1,842(3)	1,848(4)	Planar	23
$CuBET_2$	2,243(2)	2,210(3)	1,927(4)	1,932(4)	Tetrahédr.	25
$PdBET_2$	2,215(7)	2,310(7)	2,10(1)	1,99(2)	Planar	26
$AgBET_3$	2,502(4)*	-	-	-	-	31
$PtNFNB_2$	2,250(4)†	-	1,98(1)°	-	Q. Pl. (*trans*)	21
AuBET	2,258(3)†	-	-	-	-	27

* média de três valores de Ag-S, † média dos valores dos 2 ligandos

As alterações de comprimentos de ligação após complexação (tabela 2.7) indicam extensa deslocalização de electrões no anel do quelato.[21] Veja-se, por exemplo, a forma como o comprimento da ligação C-S aumenta quando o átomo de enxofre passa a estar coordenado ao centro metálico por uma ligação pelo menos parcialmente dativa (pares $HBET/NiBET_2$ ou $CuBET_2$, $H(Cl)BET/Ni[(Cl)BET]_2$, $HNFNB/PtNFNB_2$).

Estando o comprimento de ligação relacionado com a ordem de ligação, o.l., pode-se tentar estabelecer a ordem de ligação em ligandos e complexos.[32] A ligação $N_{(CO)}$-$C_{(S)}$, apresenta no ligando um carácter quase simples (o.l. = 1,1) tornando-se, após complexação, uma ligação com ordem 1,4, o que demonstra um grande grau de deslocalização do átomo de azoto para o grupo tiocarbonilo.

Um ligeiro aumento da ordem de ligação de 1,3 para 1,5 é observado na ligação $C_{(O)}$-N. Também pode ser interpretado com base na coordenação pelo átomo de oxigénio. No entanto o facto de a diferença não ser tão marcada quanto com a ligação ao tiocarbonilo parece confirmar a ideia de que a coordenação é feita preferencialmente pelo átomo de enxofre. Outro dado interessante é a ligação referida ter, mesmo no ligando, alguma densidade electrónica acrescida, talvez proveniente do substituinte acilo.

A ligação C-O, que no ligando apresenta uma ordem de ligação 2,0, perde alguma densidade electrónica durante a coordenação passando para valores próximos de 1,6. Também

aqui é de notar que a variação, de cerca de 0,05 Å, não é tão dramática quanto a que ocorre na ligação C-S onde há uma variação de quase 0,1 Å.

As ligações Cu-ligando para o complexo apresentado na tabela 2.8 são consideravelmente mais longas que as apresentadas para complexos do mesmo ligando com outros metais. Essa anomalia deve-se essencialmente à geometria da esfera de coordenação S_2O_2 em torno do metal, que é quadrangular plana para complexos de níquel e paládio e tetrahédrica para o complexo de cobre. É difícil explicar esta diferença. Contudo, esta pode não ser alheia ao aumento de tensão das ligações Cu-O e Cu-S relativamente ao átomo de níquel, bem como à ausência no primeiro dos efeitos de ligação d-π presentes em Ni-S.[23]

Nas tabelas 2.9 e 2.10 são apresentados os resultados obtidos no âmbito deste trabalho por A.M. Damas (Instituto de Biologia Molecular e Celular da Universidade do Porto). Os resultados foram obtidos num equipamento equipado com um prato Stoe IPDS com radiação Mo Kα, tendo as estruturas sido resolvidas por utilização do programa SHELXS86[33,34] e refinadas pelo programa SHELXL93.[35]

Representações gráficas (figuras 2.1 a 2.4), e numeração automática dos átomos, foram obtidas por aplicação dos programas XPMA[36] e ORTEP.[37]

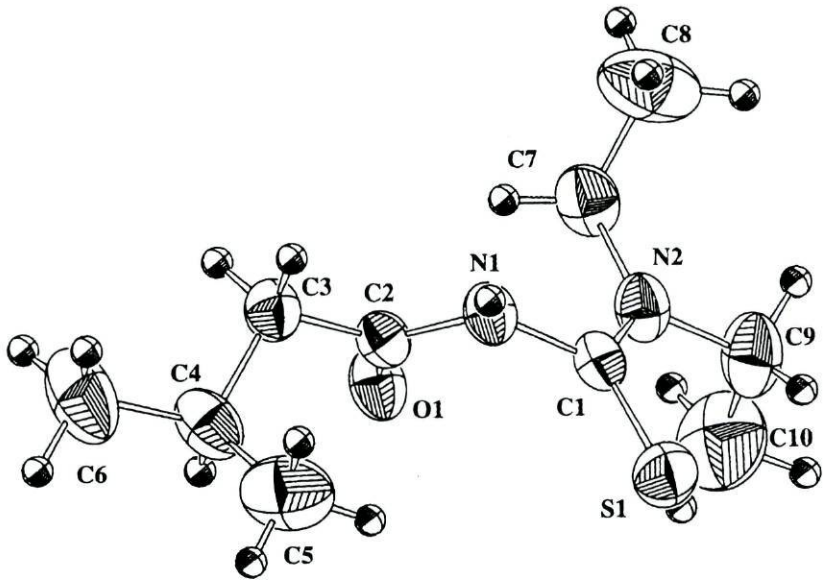


Figura 2.1. Estrutura do HIBET, obtida por difracção de raios-X

Tabela 2.9. Alguns comprimentos de ligação obtidos neste trabalho

Composto	C-S / Å	C_S-N_{CO} / Å	C_O-N / Å	C-O / Å	C_S-N_R / Å	C_O-C / Å
HIBET	1,672(2)	1,433(2)	1,359(2)	1,228(2)	1,323(2)	1,510(3)
$NiPVET_2$	1,734(6)	1,347(7)	1,320(8)	1,248(8)	1,349(8)	1,533(8)
$CuPVET_2$	1,739(5)	1,342(6)	1,310(7)	1,238(6)	1,337(6)	1,534(8)
$CuFIB_2$	1,755(4)	1,336(6)	1,326(6)	1,261(5)	1,342(5)	1,466(6)

Tabela 2.10. Comprimentos de ligação metal-oxigénio e metal-enxofre

Composto	M-S /Å	M-S /Å	M-O /Å	M-O /Å	Geometria
$NiPVET_2$	2,151(1)	2,146(1)	1,870(3)	1,849(3)	Quad. Plana
$CuPVET_2$	2,235(1)	2,228(1)	1,928(3)	1,899(3)	Quad. Plana
$CuFIB_2$	2,262(2)	2,255(1)	1,936(2)	1,936(2)	Tetrahédrica

O ligando HIBET não apresenta propriedades estruturais significativamente diferentes dos restantes referidos na tabela 2.7. Contudo, nota-se um comprimento de ligação C-O ligeiramente superior ao dos compostos cujo substituinte acilo é aromático.

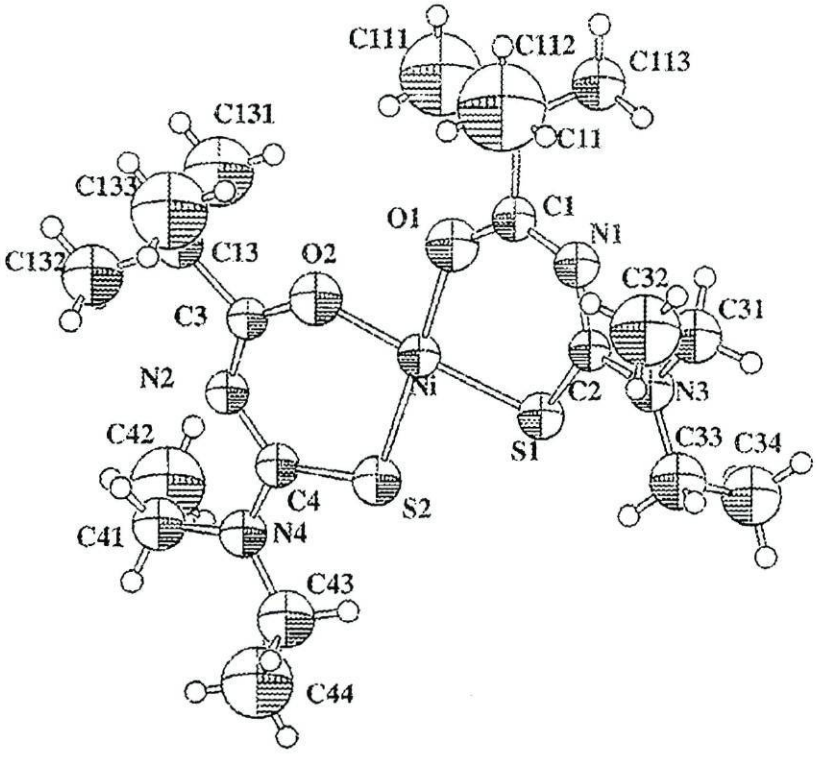


Figura 2.2. Estrutura do complexo $NiPVET_2$

Nos complexos $NiPVET_2$ e $CuPVET_2$, derivados de um ligando isómero do HIBET, o comprimento de ligação $C_{(O)}$-C é ligeiramente superior ao encontrado para os complexos do HBET, o que parece confirmar essa menor deslocalização R-C(O) nos derivados R alifáticos.

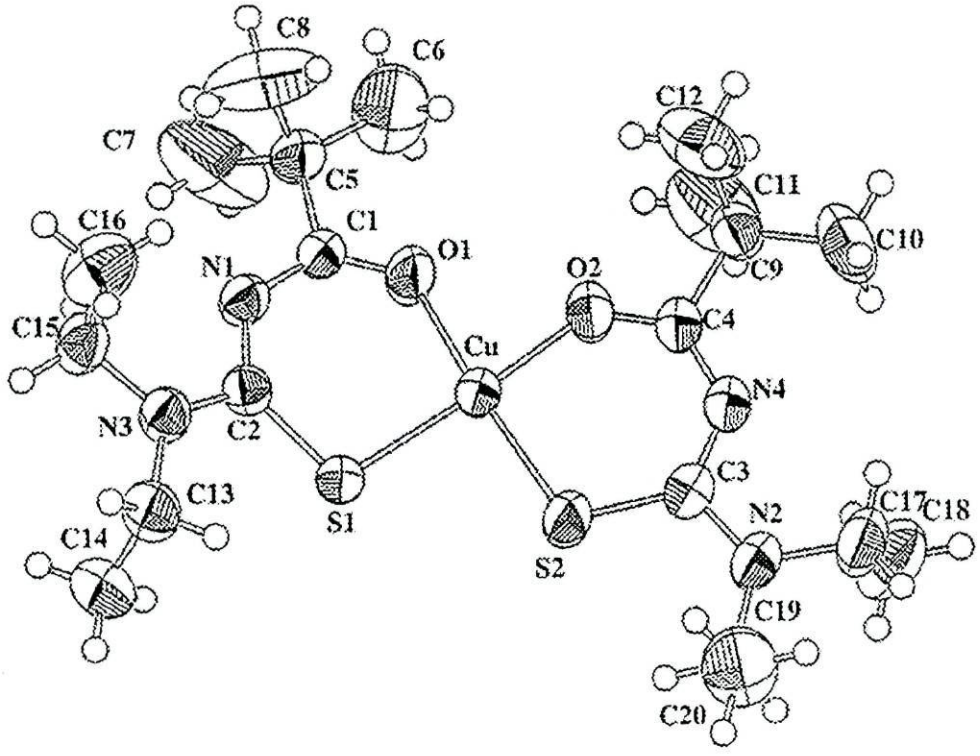


Figura 2.3. Estrutura do complexo $CuPVET_2$

Já para o complexo da furoiltioureia $CuFIB_2$, essa ligação apresenta um comprimento inferior, o que é coerente com o que foi afirmado anteriormente. De resto, este complexo tem parâmetros estruturais quase indiferenciáveis dos complexos de benzoiltioureias ($CuBET_2$, p.ex.), excepto por ter ainda maiores comprimentos de ligação cobre-enxofre e cobre-oxigénio, o que pode ser uma consequência de uma ainda maior distorção da esfera de quelatação em relação ao plano.

Os comprimentos de ligações metal-ligando nos complexos $NiPVET_2$ e $CuPVET_2$ não parecem diferir dos obtidos para outros complexos referidos na tabela 2.8. Estes complexos apresentam uma perfeita planaridade em torno do átomo central metálico, exibindo uma geometria quadrangular plana típica.

Por fim, cabe referir que a estrutura do HIBET revelou a existência de ligações intermoleculares por pontes de hidrogénio (N-H···O), cuja distância H···O é 2,06 Å.

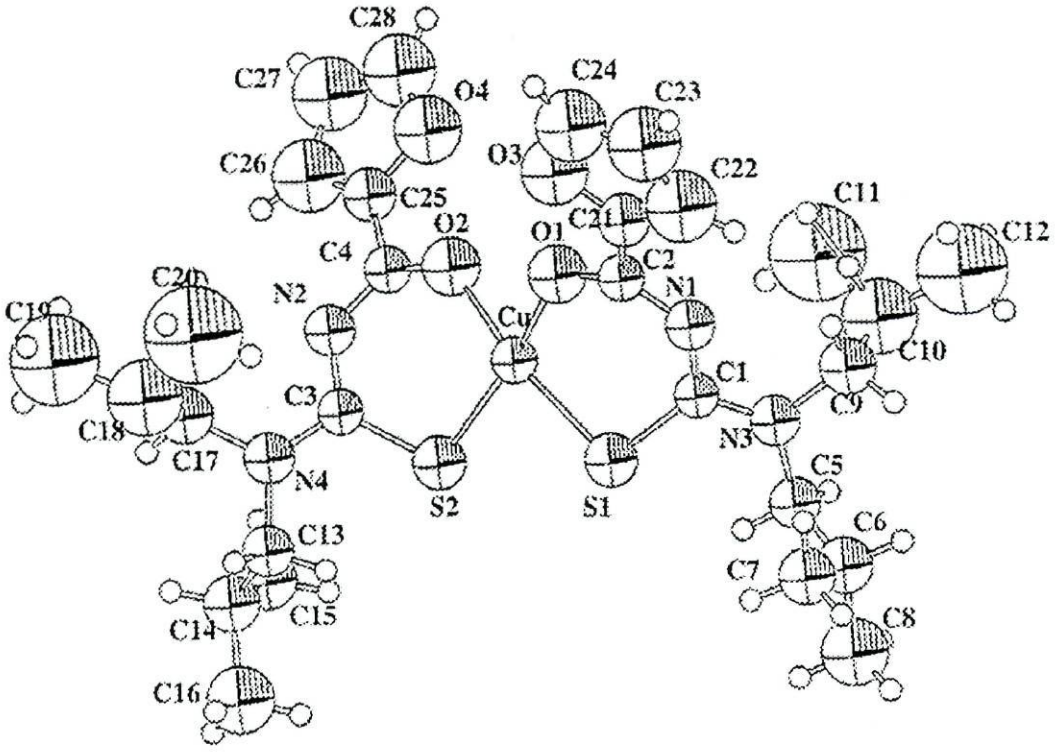


Figura 2.4. Estrutura do complexo $CuFlB_2$

Referências

1. A.E. Dixon, *J. Chem. Soc.*, **71**, 617-641 (1897)
2. I.B. Douglass, F.B. Dains, *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 719-721 (1934)
3. A.J. Hill, W.M. Degnau, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1595 (1940)
4. P. Mühl, K. Gloe, F. Dietze, E. Hoyer, L. Beyer, *Z. Chem.*, **26**(3), 81-94 (1986)
5. R. Herzschuh, B. Birner, L. Beyer, F. Dietze, E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **464**, 159-168 (1980)
6. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.C.M. da Silva, F. Dietze, E. Hoyer, *J. Chem. Thermodynamics*, **32**, 1115-1121 (2000)
7. P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **342**, 791 (1992)
8. K.-H. König, M. Schuster, G. Schneeweiss, B. Steinbrech, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **325**, 621 (1985)
9. P. Vest, M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 759 (1989)
10. L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher, H. Hartmann, *Z. Chem.*, **21**, 81 (1981)
11. K.R. Koch, C. Sacht, T. Grimmbacher, S. Bourne, *S. Afr. J. Chem.*, **48**(1/2), 71-77 (1995)
12. Y.I.R. Esteva, M.C.C. Vazquez, A.M.P. Stevens, A.M. Cabrera, J.R.B. Arin, *Anales de Química*, **91**, 696-701 (1995)
13. U. Schröder, L. Beyer, F. Dietze, R. Richter, Sylke Schmidt, E. Hoyer, *J. prakt. Chem.*, **337**, 184-188 (1995)
14. E. Kleinpeter, S. Behrendt, L. Beyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **495**, 105-114 (1982)
15. D.M. Adams, *Metal-Ligand and related vibrations,* Edward Arnold Publishers, London (1967)
16. L. Beyer, S. Behrendt, E. Kleinpeter, R. Borsdorf, E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **437**, 282-288 (1977)
17. A.E. Martell, R.J. Motekaitis, *Determination and use of Stability Constants,* 2nd Edition, VCH Publishers, New York (1992)
18. F. Dietze, J. Lerchner, Sylke Schmidt, L. Beyer, R. Köhler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **600**, 37 (1991)
19. L. Beyer, R. Herzschuh, F. Dietze, F. Höppner, E. Hoyer, *Z. anorg. allg. Chem.*, **458**, 33-36 (1979)
20. S. Behrendt, L. Beyer, F. Dietze, E. Kleinpeter, E. Hoyer, E. Ludwig, E. Uhlemann, *Inorg. Chim. Acta*, **43**, 141-144 (1980)

21. K.R. Koch, J. du Toit, M.R. Caira, C. Sacht, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **5**, 785-786 (1994)
22. K.R. Koch, C. Sacht, S. Bourne, *Inorg. Chim. Acta*, **232**, 109-115 (1995)
23. R.A. Bailey, K.L. Rothaupt, R.K. Kullnig, *Inorg. Chim. Acta*, **147**, 233-236 (1988)
24. P. Knuutila, H. Knuutila, H. Hennig, L. Beyer, *Acta Chem. Scand.*, **A 36**, 541-545 (1982)
25. R. Richter, L. Beyer, J. Kaiser, *Z. anorg. allg. Chem.*, **461**, 67-73 (1980)
26. G. Fitzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser, *Z. anorg. allg. Chem.*, **433**, 237-241 (1977)
27. W. Bensch, M. Schuster, *Z. anorg. allg. Chem.*, **611**, 99-102 (1992)
28. Y.-F. Yuan, S.-M. Ye, L.-Y. Zhang, B. Wang, Y.-M. Xu, J.-T. Wang, H.-G. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, **256**, 313-318 (1997)
29. Y.-F. Yuan, S.-M. Ye, L.-Y. Zhang, B. Wang, J.-T. Wang, *Polyhedron*, **16**(10), 1713-1718 (1997)
30. Y.-F. Yuan, S.-M. Ye, L.-Y. Zhang, J.-T. Wang, H.-G. Wang, *Polyhedron*, **16**(13), 2271-2277 (1997)
31. U. Braun, R. Richter, J. Sieler, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, *Z. anorg. allg. Chem.*, **529**, 201-208 (1985)
32. R. Allmann, "Structural Chemistry", S. Patai (ed.), *The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups – Part 1*, John Wiley and Sons (1975)
33. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallographica*, **A46**, 467 (1990)
34. G.M. Sheldrick, SHELX86 *Program for the solution of Crystal Structures*, Univ. of Gottingen (1985)
35. G.M. Sheldrick, SHELXL-93, Univ. of Gottingen (1993)
36. L. Zsolnai, XPMA *Molecular Geometry Program for Silicon Graphics Computer*, Univ. of Heidelberg (1996)
37. L. Zsolnai, H. Pritzkow, ORTEP *Program for Silicon Graphics Computer*, Univ. of Heidelberg (1995)

Capítulo 3

Determinação de entalpias de formação por calorimetria de combustão

3. Determinação de entalpias de formação por calorimetria de combustão
   3.1. Generalidades
      3.1.1. Cálculo de variação de temperatura
      3.1.2. A experiência calorimétrica
   3.2. Calorimetria de combustão em bomba estática
      3.2.1. O sistema calorimétrico
      3.2.2. Execução da experiência calorimétrica
      3.2.3. Resultados
   3.3. Calorimetria de combustão em bomba rotativa
      3.3.1. O sistema calorimétrico
      3.3.2. Execução da experiência calorimétrica
      3.3.3. Resultados
         3.3.3.1.Calibração
         3.3.3.2.Teste de exactidão
         3.3.3.3.Energia mássica de combustão de aciltioureias

Referências

3. Determinação de entalpias de formação por calorimetria de combustão

3.1. Generalidades

A calorimetria de combustão é a técnica mais usada para a determinação da entalpia de formação de compostos orgânicos. Esta técnica, nomeadamente a variante de bomba estática, aplicável a compostos de carbono, oxigénio, hidrogénio e azoto, foi introduzida por Berthelot e colaboradores em 1869, menos de meio século volvido sobre os trabalhos pioneiros de Hess (1840) e Helmholtz (1847) que estabeleceram os conceitos termodinâmicos inerentes ao desenvolvimento desta técnica.

As reacções de combustão, em atmosfera de oxigénio, que se estudam por esta técnica podem ser descritas de uma forma geral pela equação química 3.1, que se refere ao caso particular de compostos do tipo $C_aH_bO_cN_d$.

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

Para que o calor desenvolvido nesta reacção seja quantitativamente medido, a combustão tem que ser completa, para o que se procede à reacção na presença de largo excesso de oxigénio. Também a formação de produtos nos devidos estados físicos deve ser quantitativa, colocando-se na bomba, para tal, uma quantidade de água suficiente para saturar a atmosfera, permitindo que toda a água formada se encontre forçosamente no estado líquido.

É este requisito na definição de produtos e reagentes que impõe que os compostos orgânicos contendo enxofre ou halogéneos não possam ser estudados por calorimetria de combustão em bomba estática. De facto, a presença destes elementos (enxofre, flúor, cloro ou bromo) impede, em calorimetria de bomba estática, a caracterização dos estados finais, quer por originar diferentes produtos (mistura da substância elementar com os correspondentes hidretos ácidos ou coexistência de compostos com diferentes números de oxidação), quer por originar esses produtos em concentrações não uniformes no interior da bomba e, até mesmo, diferentes estados físicos. A inequívoca caracterização dos estados finais ou a obtenção de uma solução homogénea dos produtos finais seria assim impossível.

Para suprir esta dificuldade, foi criada em 1933, por Popoff,[1] uma técnica alternativa à calorimetria de bomba estática, que se caracteriza pela rotação da bomba após a reacção de

combustão e que foi inicialmente aplicada a compostos contendo cloro ou bromo. Esta variante foi aplicada por Sunner[2] na resolução dos problemas inerentes à queima de compostos contendo enxofre, os quais podem ser estudados por calorimetria de combustão em bomba rotativa, numa reacção em que se dá a formação de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (equação 3.2).

$$C_aH_bN_cO_dS_e\,(cr,l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{d}{2} + \frac{3}{2}e\right)O_2\,(g) + \left(115e + e - \frac{b}{2}\right)H_2O\,(l) \rightarrow$$

$$\rightarrow a\,CO_2\,(g) + \frac{c}{2}N_2\,(g) + e\,H_2SO_4.115H_2O \qquad (3.2)$$

Em qualquer dos casos, numa experiência calorimétrica, determina-se a variação de temperatura gerada pelo calor, q, desenvolvido no decorrer de uma reacção de combustão que, ocorrendo num vaso fechado e indeformável, converte reagentes a uma temperatura inicial, T_i, e uma pressão p_i, em produtos à temperatura final T_f e à pressão p_f.

3.1.1. Cálculo de variação de temperatura

O sistema calorimétrico não é um sistema adiabático e, portanto, a variação de temperatura corrigida para condições de adiabaticidade é calculada a partir dos valores T_i e T_f de acordo com a equação 3.3.

$$\Delta T_{ad} = T_f - T_i + \Delta T_c \qquad (3.3)$$

Esta equação corrige a variação de temperatura medida num sistema isoperibol, convertendo-a numa diferença correspondente a um processo decorrendo adiabaticamente, por aplicação de um termo correctivo, ΔT_c, calculado por um método adequado. Esse método de cálculo tem que ter em conta a já referida não idealidade, que se manifesta visivelmente nos declives das curvas correspondentes aos períodos inicial ($\overline{AB}$) e final ($\overline{CD}$) de experiências calorimétricas como é patente na figura 3.1.

Estas variações de temperatura devem-se à troca de calor entre o calorímetro e a vizinhança, que se encontra a uma temperatura, T_v, superior à do calorímetro, bem como ao fluxo de calor gerado no próprio vaso calorimétrico, u, fundamentalmente devido ao sistema de agitação do banho calorimétrico.

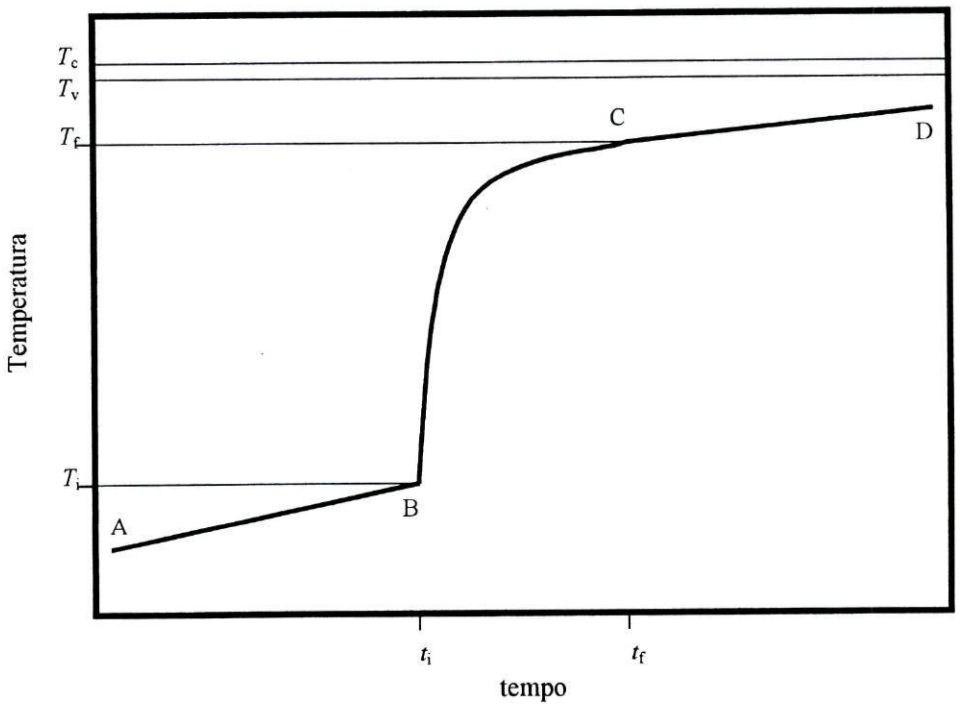


Figura 3.1. Representação esquemática da variação de temperatura com o tempo numa experiência calorimétrica típica (o intervalo AB corresponde ao período inicial, BC corresponde ao período principal e CD corresponde ao período final.

Assim, a temperatura do banho calorimétrico evoluirá assimptoticamente para uma temperatura de convergência, T_c, um pouco superior à temperatura constante das vizinhanças, T_v, rigorosamente controlada.

Como será descrito no ponto 3.2.1. deste capítulo, a concepção deste tipo de calorímetros impõe que a transferência de calor entre vaso calorimétrico e vizinhança se dê de acordo com a Lei de Arrefecimento de Newton, que prevê que a variação de temperatura, T, ao longo do tempo, t, obedeça à equação 3.4, na qual o factor k corresponde à constante de fuga térmica.

$$\frac{dT}{dt} = k(T_v - T) \tag{3.4}$$

Uma modificação da equação 3.4, em que se inclui um termo para o auto-aquecimento do vaso calorimétrico, u, descreve a troca de calor no sistema calorimétrico.

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_v - T) \tag{3.5}$$

Desta equação pode retirar-se o termo u, dado que dT/dt é nulo para $T = T_c$, o que converte a equação anterior na expressão 3.6.

$$\frac{dT}{dt} = k(T_c - T) \tag{3.6}$$

O diferencial dT/dt, correspondente ao declive das curvas do período inicial e final para qualquer momento, diminui ao longo da experiência calorimétrica. Contudo, a diminuta grandeza dessa variação, e a calibração do sistema em condições semelhantes às das restantes experiências, permite que este diferencial seja considerado constante,[3] podendo ser calculado conforme as equações 3.7 e 3.8 ou 3.9, em que g corresponde ao declive da recta correspondente aos períodos inicial ou final.

$$g = \frac{dT}{dt} = k(T_c - T) \tag{3.7}$$

$$g_i = k(T_c - \langle T_i \rangle) \tag{3.8}$$

$$g_f = k(T_c - \langle T_f \rangle) \tag{3.9}$$

Estas equações podem ser combinadas para calcular a constante de fuga térmica do sistema calorimétrico, traduzida pela equação 3.10, na qual $<T_i>$ e $<T_f>$ representam, respectivamente, as temperaturas médias dos períodos inicial e final.

$$k = \frac{g_i - g_f}{\langle T_f \rangle - \langle T_i \rangle} \tag{3.10}$$

A constante de fuga térmica assim calculada, permite que se calcule o termo de correcção da equação 3.3 através do integral da equação 3.11.

$$\Delta T_c = \int_{t_i}^{t_f} k(T_c - T)dt \tag{3.11}$$

Esta equação é equivalente a uma outra, representada em 3.12, em que Δt corresponde à duração do período principal e T_m corresponde à temperatura média desse período, que pode ser calculada por um método numérico.

$$\Delta T_c = k(T_c - T_m)\Delta t \tag{3.12}$$

No método de Regnault-Pfaundler, inserido no programa LABTERMO,[4] o período principal é dividido num número de trapézios de base igual (e correspondente ao intervalo de aquisição de registos). A temperatura média de cada trapézio $\{(T_2 - T_1) / 2\}$ é calculada, e a média desses valores médios corresponde a T_m, a qual é aplicada na equação 3.12.

O termo referente à correcção da variação de temperatura para condições de adiabaticidade é então calculado a partir da equação 3.13 (de Regnault-Pfaundler).

$$\Delta T_c = [g_i - k(T_m - \langle T_i \rangle)]\Delta t \tag{3.13}$$

3.1.2. A experiência calorimétrica

O processo observado, que se manifesta pela variação de temperatura descrita no ponto anterior, corresponde a uma variação de energia interna que pode ser traduzida pela equação 3.14:

$$q = U(\text{produtos}, T_f, p_f) - U(\text{reagentes}, T_i, p_i) \tag{3.14}$$

Todavia, não é a grandeza assim obtida que se pretende determinar com este tipo de experiência, uma vez que não se refere a uma só temperatura e não fixa condições. O que se procura determinar é um valor de variação de energia interna associada à reacção de combustão, $\Delta_c u$, a uma temperatura de referência (T = 298,15 K) e à pressão padrão ($p = 10^5$ Pa).

Convertendo produtos e reagentes das temperaturas T_f e T_i para a temperatura de referência pretendida, T = 298,15 K, converte-se a grandeza medida num valor relacionado com o processo isotérmico correspondente a:

$$\Delta_c U\,(\text{PBI}) = U\,(\text{produtos, } 298{,}15\ \text{K}, p_f) - U\,(\text{reagentes, } 298{,}15\ \text{K}, p_i) \qquad (3.15)$$

Esta variação de energia interna, representada por $\Delta_c U$ (PBI) denomina-se variação de energia interna do processo de bomba isotérmico. Converter o calor medido, q, na variação de energia em condições isotérmicas implica o conhecimento das capacidades caloríficas de conteúdos no estado inicial e final, ε_i e ε_f, para as respectivas temperaturas, T_i e T_f, podendo essa relação ser traduzida pelas equações 3.16 ou 3.17.

$$\Delta_c U\,(\text{PBI}, T_f) + (\varepsilon_i + \varepsilon_{cal})\Delta T_{ad} = 0 \qquad (3.16)$$

$$\Delta_c U\,(\text{PBI}, T_i) + (\varepsilon_f + \varepsilon_{cal})\Delta T_{ad} = 0 \qquad (3.17)$$

Em ambas as equações (3.16 e 3.17), ε_{cal} representa o equivalente energético para o calorímetro vazio com uma massa de água fixa no vaso calorimétrico. A determinação dessa grandeza, chamada equivalente energético do sistema calorimétrico, pode ser efectuada por calibração eléctrica, usual em laboratórios de certificação, ou pela mais difundida calibração por combustão de um padrão calorimétrico certificado: o ácido benzóico. A abordagem a essa calibração será efectuada no ponto 3.3.3.1.

Uma vez que os ensaios experimentais desta técnica não se desenvolvem em condições padrão, mas a pressões próximas de 3,0 MPa, há ainda que converter os dados obtidos para o processo de bomba isotérmico em condições de pressão padrão, isto é, $p_i = p_f = 10^5$ Pa.

Essa conversão foi proposta inicialmente por Washburn[5] para compostos de C, H e O, pelo que é conhecida ainda hoje por *correcções de Washburn*. Estas correcções, detalhadamente descritas por Hubbard e colaboradores,[6,7] habitualmente representadas por ΔU_Σ, admitem dois termos: um termo para correcções do estado inicial, $\Delta U_{\Sigma,i}$, e outro para correcções do estado final, $\Delta U_{\Sigma,f}$.

Para $\Delta U_{\Sigma,i}$ contribuem essencialmente:

- a compressão dos conteúdos (gases, líquidos e sólidos) de $p = 10^5$ Pa a $p^o = 3{,}0$ MPa
- evaporação de água até saturação na fase gasosa
- dissolução do O_2 e N_2, da fase gasosa, na fase líquida

Para $\Delta U_{\Sigma,f}$ as contribuições mais relevantes são:

- a descompressão dos conteúdos até $p = 10^5$ Pa

- a condensação de H_2O
- passagem de O_2 e N_2, bem como outros gases dissolvidos, à fase vapor
- diluição da solução final ao estado de referência

Estes dois termos parciais originam ΔU_Σ, segundo a equação (eq. 3.18):

$$\Delta U_\Sigma = \Delta U_{\Sigma,f} - \Delta U_{\Sigma,i} \tag{3.18}$$

Partindo da variação de energia para o processo de bomba isotérmico e tendo em conta termos correctivos para as correcções de Washburn, ΔU_Σ, para a energia fornecida durante o processo de ignição, ΔU(ign), para a combustão de auxiliares (algodão, $\Delta_c u$(alg), *n*-hexadecano, $\Delta_c u$(hex)), para as reacções laterais, que incluem a formação de ácido nítrico a partir de azoto, $\Delta_c U(HNO_3)$, e a formação de carbono proveniente de combustão incompleta, ΔU_C, pode calcular-se a energia envolvida pela combustão da amostra, ou seja, $\Delta_c u^\circ$, segundo a equação geral 3.19.

$$\Delta_c u^\circ = \frac{\Delta U(\mathrm{PBI}) - \Delta U(\mathrm{ign}) - \Delta U(HNO_3) - m_{\mathrm{alg}}.\Delta_c u(\mathrm{alg}) - m_{\mathrm{hex}}.\Delta_c u(\mathrm{hex}) - \Delta U_\Sigma + \Delta U_C}{m_{\mathrm{comp}}} \tag{3.19}$$

Por outro lado, o termo ΔU (PBI) pode ser calculado a partir da expressão 3.20, na qual $C_p(H_2O, l)$ representa a capacidade calorífica da água, no estado líquido.

$$\Delta U(\mathrm{PBI}) = -\left\{\varepsilon_{\mathrm{cal}} + C_p(H_2O,l)\Delta m(H_2O)\right\}\Delta T_{\mathrm{ad}} + \varepsilon_i(T_i - 298{,}15) + \varepsilon_f(298{,}15 - T_i - \Delta T_{\mathrm{ad}}) \tag{3.20}$$

3.2. Calorimetria de combustão em bomba estática

3.2.1. O sistema calorimétrico

As entalpias molares de formação padrão dos compostos N,N-dietil-N'-benzoilureia (HBETU) e N,N-di-*iso*-butil-N'-benzoilureia (HBIBU), de fórmulas moleculares $C_{12}H_{16}N_2O_2$ e $C_{16}H_{24}N_2O_2$ respectivamente, foram determinadas pela técnica de calorimetria de combustão em bomba estática.

Como o nome da técnica indica, a execução da reacção de combustão dá-se numa bomba que permanece numa posição fixa durante toda a experiência. O sistema calorimétrico usado é um sistema em que a vizinhança ao vaso calorimétrico é mantida a uma temperatura constante, controlando-se as trocas de calor entre o vaso e a vizinhança. A concepção deste tipo de calorímetro difere pouco daquela estabelecida por Dickinson[8] em 1915. A bomba de combustão é imersa num vaso calorimétrico em que se coloca uma massa de água pré-determinada e na qual se efectuarão as medições de temperatura. Este vaso é colocado no interior de um banho termostatizado, ficando separado da parede interna deste por um espaço, uniforme em toda a sua extensão, por forma a garantir que o fluxo de calor entre vaso e banho seja constante e uniforme em qualquer ponto do calorímetro.

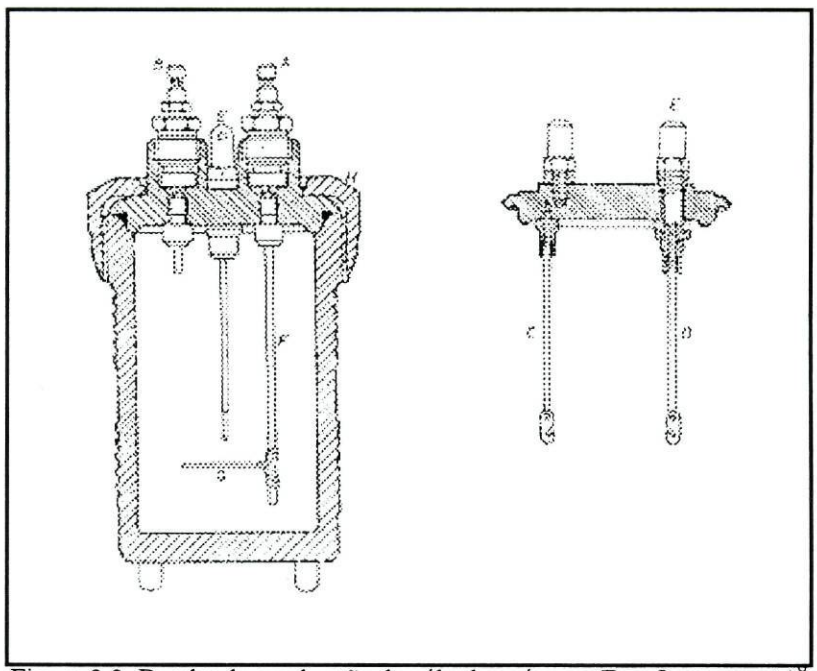


Figura 3.2. Bomba de combustão de válvulas gémeas (Parr Instruments)[9]

O sistema calorimétrico[10] usado neste trabalho é constituído por uma bomba de combustão *Parr Instruments*, modelo 1105. Trata-se de uma bomba em aço inoxidável *Carpenter* 20 Cb3, de 6,7 mm de espessura, dotada de válvulas gémeas, e possuindo um volume interno de 340 cm^3. Apesar de ser correntemente usada à pressão de 30 bar, esta bomba pode suportar pressões da ordem dos 200 bar. A bomba (figura 3.2) possui uma cabeça onde, para além das válvulas gémeas A e B, estão inseridos os eléctrodos. A válvula A está destinada à entrada de gases através do tubo F e a válvula B permite a saída de gases.

O eléctrodo C encontra-se em contacto com a cabeça da bomba, ao passo que o eléctrodo D se encontra isolado por um anel de *teflon*, podendo ser ligado ao terminal de um condensador através da extremidade,E. Um aro de platina, G, serve de suporte para o cadinho e encontra-se suspenso no tubo de entrada de gases, F.

O vaso calorimétrico, A, representado na figura 3.3, é um cilindro de 14 cm de diâmetro e 26 cm de altura em cobre cromado. A ele está acoplado um tubo vertical onde se encontra inserido o agitador, B, dotado de dois hélices, e ligado a um motor de agitação. Este agitador destina-se a fazer circular a água dentro do vaso de forma a garantir o máximo contacto térmico da água com a bomba.

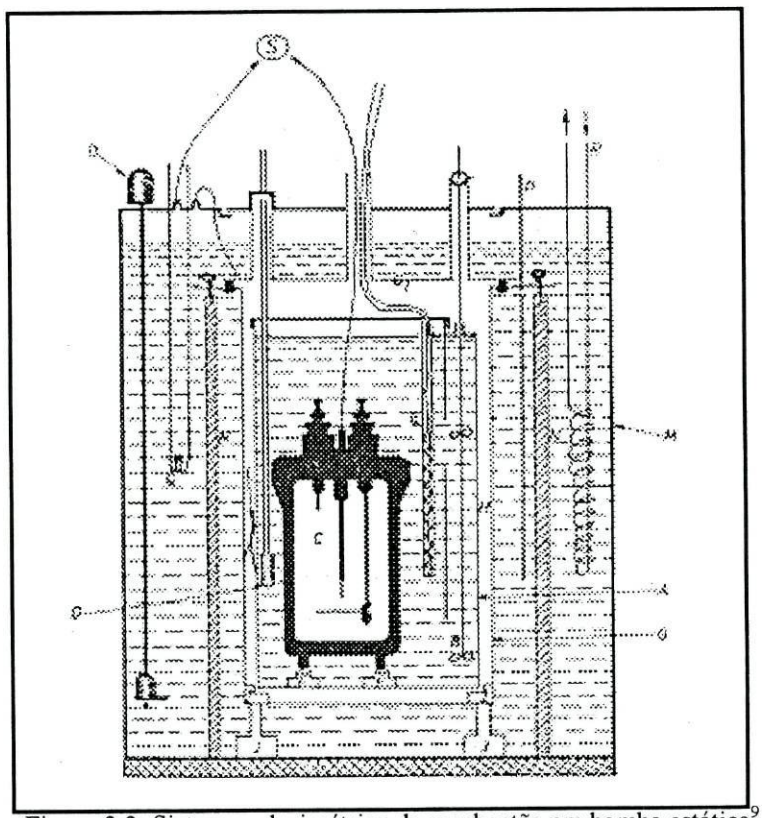


Figura 3.3. Sistema calorimétrico de combustão em bomba estática[9]

No fundo deste vaso encontra-se um suporte, F, onde se fixa a bomba, que permanece imersa na água contida no vaso calorimétrico. A tampa do vaso calorimétrico dispõe de três orifícios. Por esses orifícios são introduzidos, no vaso, o contacto eléctrico do circuito de ignição, a resistência de pré-aquecimento, E, e o termómetro de quartzo, D. Este vaso é introduzido num recipiente que estando introduzido no banho termostatizado, lhe serve de parede interna, sendo responsável por manter a vizinhança do vaso calorimétrico à temperatura constante de aproximadamente 301,5 K. Esse recipiente, G, possui a forma do vaso calorimétrico e uma dimensão superior em toda a extensão de forma a manter um espaço de 10 mm entre a parede externa do vaso calorimétrico e a sua parede interna. Tal espaço sob o vaso calorimétrico é garantido pelos suportes, I, feitos de *perspex* e possuindo 10 mm de altura. Entre as paredes laterais é ainda colocada uma mola de aço, L, destinada a garantir de contacto eléctrico para o circuito de ignição.

Sobre este último recipiente fecha-se uma tampa, G_1. Esta é atravessada pelos contactos eléctricos da resistência interna e do circuito de ignição, pelo agitador do vaso calorimétrico e pelo termómetro de quartzo. Uma vez fechada e aparafusada a tampa, isolada internamente por um *o-ring*, este recipiente é descido no tanque cilíndrico de aproximadamente 40 dm^3 que constitui o banho termostatizado. O recipiente é aí sustentado por dois suportes reguláveis, J. Uma bomba centrífuga, O, mantém a agitação da água deste banho termostático, enquanto a temperatura é controlada com uma precisão da ordem do milikelvin por um controlador, P, do tipo Tronac PTC-41. Este controlador é auxiliado por uma resistência, Q, usada em conjunto com uma serpentina de água fria, R.

3.2.2. Execução da experiência calorimétrica

Como os dois compostos estudados por esta técnica são sólidos à temperatura ambiente, foram usadas nos ensaios experimentais pastilhas destes compostos, prensadas a partir da amostra pulverizada.

Um fio de algodão, rastilho, e um cadinho de platina são pesados. A pastilha é colocada dentro do cadinho e a sua massa é registada. Em certos casos, uma porção de *n*-hexadecano (auxiliar de combustão) é adicionada à pastilha, procedendo-se a nova pesagem. A operação de manuseamento do hidrocarboneto é efectuada em atmosfera inerte.

Um fio de platina é suspenso entre os eléctrodos. A esse fio é atada uma extremidade do rastilho de algodão previamente pesado. O cadinho de platina é colocado no suporte e a outra extremidade do rastilho de algodão é colocada sob a pastilha ou imersa no óleo.

No fundo da bomba é colocado 1,00 cm^3 de água desionizada.

A bomba é fechada por acção de um anel metálico que comprime o *o-ring* entre a cabeça e o corpo da bomba.

A bomba é cheia com oxigénio até uma pressão de aproximadamente 1,5 MPa. Liberta-se posteriormente este gás que servirá para desarejar a bomba, substituindo os seus conteúdos gasosos por uma atmosfera de oxigénio. A operação é repetida uma ou duas vezes. Enche-se a bomba, então definitivamente, com oxigénio, até se atingir a pressão de 3,04 MPa.

O eléctrodo isolado é ligado ao terminal do condensador e a bomba é submersa no vaso calorimétrico contendo cerca de 3119,6 g de água. O vaso é fechado e montado no contentor do calorímetro e faz-se descer o contentor, fechado, no banho termostatizado.

O motor de agitação é ligado ao veio do agitador do vaso calorimétrico, o termómetro de quartzo HP-2804 A é introduzido e é efectuado um pré-aquecimento, por acção da resistência interna, até a temperatura da água no vaso calorimétrico atingir os 297,6 K. O sistema é deixado a estabilizar termicamente durante alguns minutos. Assim que a temperatura é de aproximadamente 297,95 K, são iniciados os registos de temperatura do vaso calorimétrico, procedendo-se ao seu registo, cada 10 s. Fica assim definido o período inicial, com cerca de 100 registos. Escolhe-se o ponto correspondente ao primeiro registo de temperatura superior a 298,15 K como fim do período inicial, temperatura à qual se procede à ignição. Na ignição, obtida por descarga de um condensador de 1400 μF, são registados os valores de voltagem inicial e final. O período reaccional e o período final, em conjunto, contêm cerca de 200 registos.

Obtém-se assim uma representação de uma curva calorimétrica que pode ir sendo acompanhada em tempo real pelo programa de aquisição de dados LABTERMO[4] instalado num computador pessoal 286. Este programa permite, para lá da aquisição de dados de temperatura ao longo do tempo, o cálculo dos valores de variação de temperatura corrigida para condições de adiabaticidade, pela aplicação do método de Regnault-Pfaundler (vidé 3.3.1.).

Por fim, após o fim da experiência, a bomba é esvaziada, recolhendo-se os gases de combustão em tubos de recolha de CO_2. Trata-se de tubos de *pyrex*, representados esquematicamente na figura 3.4, cujo enchimento é constituído por *Carbosorb* e $MgClO_4$.

O Carbosorb (ou ascarite) é um material que contém NaHO e que permite uma reacção quantitativa do CO_2 (equação 3.21).

$$CO_2\,(g) + 2\,NaHO\,(cr) \rightarrow Na_2CO_3\,(cr) + H_2O\,(l) \qquad (3.21)$$

Este método de recolha constitui uma análise elementar ao carbono, permitindo deduzir a quantidade de composto que realmente reagiu. A contaminação destes tubos com água proveniente do interior da bomba é evitada fazendo passar os gases de exaustão por um tubo em U, colocado à saída da bomba, contendo perclorato de magnésio, um material exsicante.

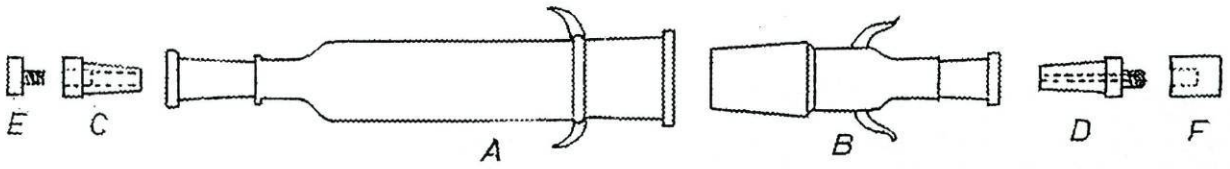


Figura 3.4. Tubos para recolha de CO_2[9]

Os tubos são constituídos por duas partes em *pyrex*, A e B, unidas por esmerilados selados com *apiezon* negra, e nas suas extremidades dispõem de dois cones em alumínio, C e D, selados ao vidro por uma resina epóxida. Estes cones são vedados por *o-rings*, comprimidos pelas tampas, E e F.

Nas extremidades de A e B coloca-se uma pequena porção de lã de vidro, para garantir espaço a pequenas expansões da camada de *Carbosorb* que é colocada em A, e impedir a passagem de perclorato de magnésio através dos cones de alumínio. São, aliás, essas

expansões, e consequente redução de gases adsorvidos, que obriga a que se multiplique a massa de CO_2, obtida por pesagem diferencial, pelo factor de 1,0045[11] calculado por Rossini.

Após a abertura da bomba, procede-se ainda à lavagem das suas paredes e outros componentes, recolhendo-se a solução de lavagem para titulação por hidróxido de sódio. Pode assim avaliar-se a quantidade de HNO_3 formada, quer a partir do azoto existente no composto, quer a partir de restos de azoto atmosférico que permaneceram na bomba após o seu fecho e desarejamento.

3.2.3. Resultados

Como foi já referido, através desta técnica foram obtidas as energias mássicas de combustão padrão de duas benzoilureias, HBETU e HBIBU. No cálculo dos seus valores usou-se como constante de calibração, o valor de $\varepsilon = (15911{,}2 \pm 1{,}5)\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$, determinado por outro operador[12] para 3119,6 g de água no calorímetro. A energia específica de combustão do *n*-hexadecano (Aldrich Gold Label, 99+%), utilizado como auxiliar para a combustão da HBETU, foi determinada como sendo – (47156,9 ± 1,2) $\mathrm{J\cdot g^{-1}}$.[13] Como valor de energia de combustão de algodão, com fórmula empírica $CH_{1,686}O_{0,843}$, usou-se – (16250) $\mathrm{J\cdot g^{-1}}$.[3] O valor adoptado para a energia da reacção de formação de uma solução aquosa de HNO_3 (0,1 $\mathrm{mol.dm^{-3}}$) a partir de N_2 (g), O_2 (g) e H_2O (l) foi – (59,7) $\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$.[14] Admitiu-se, para efeitos de cálculo que o valor de $(\partial u/\partial p)_T$ para todos os compostos estudados é da ordem dos –0,2 $\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot MPa^{-1}}$, que é um valor típico[15] para compostos orgânicos.

Os cálculos foram efectuados numa folha de cálculo descrita em trabalhos precedentes,[4] na qual os termos ε_i e ε_f da equação 3.20, são calculados pelas expressões 3.22 ou 3.23.

$$\varepsilon_i / \mathrm{J\cdot K^{-1}} = 21{,}154 n_i(\mathrm{O_2}) + 4{,}171 V_i(\mathrm{H_2O}) + C_p(\mathrm{comp}) m(\mathrm{comp}) + \\ + 1{,}2 m(\mathrm{alg}) + 0{,}136 m(Pt) + 2{,}22 m(\mathrm{hex}) \quad (3.22)$$

$$\varepsilon_f / \mathrm{J\cdot K^{-1}} = 21{,}154 n_f(\mathrm{O_2}) + 30{,}34 n_f(\mathrm{CO_2}) + 10{,}5\left[n(\mathrm{N,comp}) - n_f(\mathrm{HNO_3})\right] + 0{,}136 m(Pt) + \\ + 4{,}171\left[\left(1 - 0{,}029\frac{m(\mathrm{HNO_3})}{m_f(\mathrm{sol})}\right)\left(m_f(\mathrm{sol}) + 18 n_g(\mathrm{H_2O})\right)\right] \quad (3.23)$$

As equações 3.22 e 3.23 incluem termos para as quantidades inicial e final de oxigénio, $n_i(O_2)$ e $n_f(O_2)$, o volume inicial de água no estado líquido, $V_i(H_2O)$, a capacidade calorífica e massa de amostra, C_p(comp) e m(comp), as massas de algodão, m(alg), platina m(Pt), e *n*-hexadecano, m(hex), as quantidades de dióxido de carbono e ácido nítrico formadas, $n_f(CO_2)$ e $n_f(HNO_3)$, a quantidade de átomos de azoto na amostra, n(N,comp), as massas de ácido nítrico e de solução final, $m(HNO_3)$ e m_f(sol) e a quantidade de água no estado gasoso, $n_g(H_2O)$.

Tabela 3.1. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N-benzoil-N',N'-dietilureia (HBETU)

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2$, total) / g	-	1,40287	2,24746	2,67226	1,92184	-
m(comp.) / g	0,55783	0,58252	0,37917	0,46073	0,42592	0,32811
m(hex.) / g	-	-	0,42843	0,50234	0,28802	0,28898
m(alg.) / g	0,00409	0,00385	0,00378	0,00341	0,00312	0,00407
ΔT_{ad} / K	1,05018	1,09529	1,98346	2,35607	1,65471	1,47574
ε_f / (J K^{-1})	15,60	15,98	17,31	18,31	16,76	16,70
$\Delta m(H_2O)$ / g	-1,3	0,4	0,1	-0,1	-0,1	0,0
$-\Delta U$(PBI) / J	16720,30	17446,72	31594,40	37530,05	26355,46	23505,44
$\Delta U(HNO_3)$ / J	36,29	38,16	43,90	42,48	37,12	45,81
ΔU(ign.) / J	0,62	1,03	1,19	1,17	0,46	0,49
ΔU_Σ / J	9,86	10,33	12,57	15,65	11,36	9,31
$-m\Delta_c u^\circ$(hex.) / J	-	-	20203,46	23688,90	13581,97	13627,30
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	66,42	62,52	61,39	55,38	50,67	66,10
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	29770,92	29758,09	29727,96	29792,60	29756,67	29735,24

$$\langle \Delta_c u^\circ \rangle = -29756{,}9 \pm 9{,}6 \text{ J g}^{-1}$$

Tabela 3.2. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N-benzoil-N',N'-di-*iso*-butilureia (HBIBU)

Ensaio	1	2	3	4	5	6
$m(CO_2$, total) / g	-	1,38155	-	-	1,55181	1,34566
m(comp.) / g	0,68864	0,53984	0,61167	0,61128	0,60611	0,52676
m(alg.) / g	0,00358	0,00380	0,00327	0,00363	0,00467	0,00334
ΔT_{ad} / K	1,43508	1,12607	1,27392	1,27494	1,26582	1,09899
ε_f / (J K^{-1})	16,62	15,85	16,07	16,05	16,03	16,11
$\Delta m(H_2O)$ / g	+0,3	0,1	0,1	0,0	-0,1	-0,1
$-\Delta U$(PBI) / J	22859,50	17935,44	20290,60	20306,30	20160,48	17503,49
ΔU(C) / J	-	-	-	-	-	16,50
$\Delta U(HNO_3)$ / J	36,94	28,98	32,48	34,67	34,10	30,69
ΔU(ign.) / J	0,98	0,84	0,90	0,87	0,73	0,75
ΔU_Σ / J	11,80	9,02	10,34	10,33	10,24	8,76
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	58,14	61,71	53,10	58,95	75,84	54,24
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	33038,75	33037,47	33014,27	33047,96	33062,57	33080,60

$$\langle \Delta_c u^\circ \rangle = -33046{,}9 \pm 9{,}3 \text{ J g}^{-1}$$

Tabela 3.3. Valores padrão de $\Delta_c u^o$, $\Delta_c U^o_m$, $\Delta_c H^o_m$ e $\Delta_f H^o_m$, a T = 298,15 K, obtidos para 2 benzoilureias, no estado cristalino.

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_c u^o}{J.g^{-1}}$	$\frac{\Delta_c U^o_m}{kJ.mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H^o_m}{kJ.mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H^o_m}{kJ.mol^{-1}}$
(C_6H_5) CO NH CO $N(C_2H_5)_2$	HBETU	- 29756,9 ± 9,6	- 6524,6 ± 4,5	- 6529,6 ± 4,5	- 479,2 ± 4,8
(C_6H_5) CO NH CO $N(^iC_4H_9)_2$	HBIBU	- 33047,0 ± 9,3	- 9133,5 ± 5,6	- 9143,4 ± 5,6	- 582,8 ± 6,0

3.3. Calorimetria de combustão em bomba rotativa

3.3.1. O sistema calorimétrico

As entalpias molares de combustão padrão de doze compostos, resumidos na tabela 3.4, foram determinadas pela técnica de calorimetria de combustão em bomba rotativa. Esta técnica baseia-se na execução de uma reacção de combustão numa bomba que é rodada, após a extinção da chama resultante da combustão da amostra, o que implica uma especial atenção à minimização dos atritos e fugas térmicas na rotação da bomba e à eficaz lavagem, pelo solvente calorimétrico, das suas paredes internas e restantes elementos.

Tabela 3.4. Nomes e acrónimos dos compostos cuja energia de combustão mássica foi obtida por aplicação da calorimetria de combustão em bomba rotativa

Composto	Nome	Acrónimo
Ph CO NH CS $N(Me)_2$	N,N-dimetil-N'-benzoiltioureia	HBMT
Ph CO NH CS $N(^nPr)_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureia	HBNP
Ph CO NH CS $N(^nBu)_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureia	HBNB
Ph CO NH CS $N(^nHx)_2$	N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia	HBHX
(2-frl) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-furoiltioureia	HFET
(2-frl) CO NH CS $N(^tBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureia	HFIB
$(Me)_3$Ph CO NH CS $N(^tBu)_2$	N,N-di-*iso*-butil-N'-mesitoiltioureia	HMSIB
(^{i}Pr) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-*iso*-butanoiltioureia	HIPET
(^{t}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-*iso*-valeroiltioureia	HIBET
(^{t}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	N,N-dietil-N'-pivaloiltioureia	HPVET
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nPr)_2$	N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureia	HPVNP
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nBu)_2$	N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureia	HPVNB

O sistema calorimétrico que foi usado neste trabalho é originário do National Physical Laboratory (NPL), Teddington,[16] que esteve posteriormente instalado em Manchester.[17] Conforme se encontra descrito,[18,19] foi reinstalado no Porto e sofreu algumas alterações, relacionadas com o sensor de temperatura e um sistema de controlo e aquisição de dados. Assim, o termómetro de quartzo encontra-se interfaciado a um computador pessoal em que uma versão do programa LABTERMO[4] permite a monitorização da evolução da temperatura em tempo real e a execução automática das operações de pré-aquecimento, ignição e início da rotação.

O sistema calorimétrico, figura 3.5, tal como no caso do calorímetro de bomba estática, é constituído fundamentalmente por uma bomba de combustão, um vaso calorimétrico e um banho termostatizado.

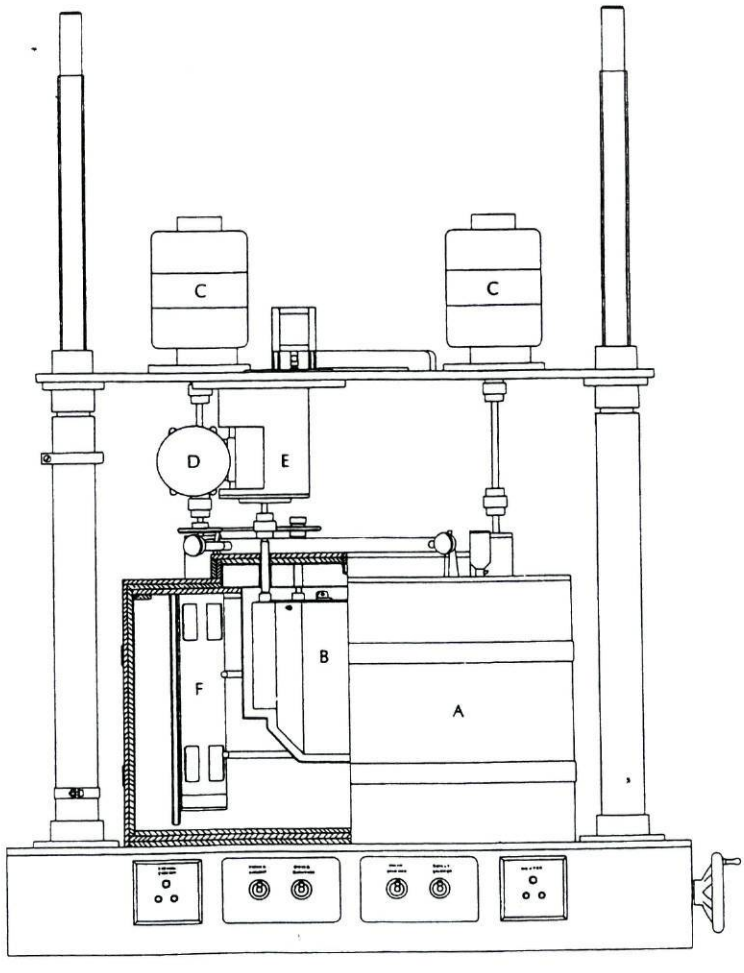


Figura 3.5. Sistema calorimétrico para combustão em bomba rotativa[18]

O banho termostatizado representado por A na figura 3.5 e esquematizado na figura 3.6, é um cilindro contendo água a uma temperatura de cerca de 299,0 K mantida por um controlador Tronac PTC-40. Este aparelho mantém a temperatura, auxiliado por uma resistência de aquecimento, C, e uma serpentina de água fria, com uma variação da ordem dos milikelvin. O banho tem uma cavidade, A, com os contornos do vaso calorimétrico. Dois motores, B, garantem a agitação, fazendo circular a água por todo o cilindro, bem como por duas tampas que cobrem o orifício A.

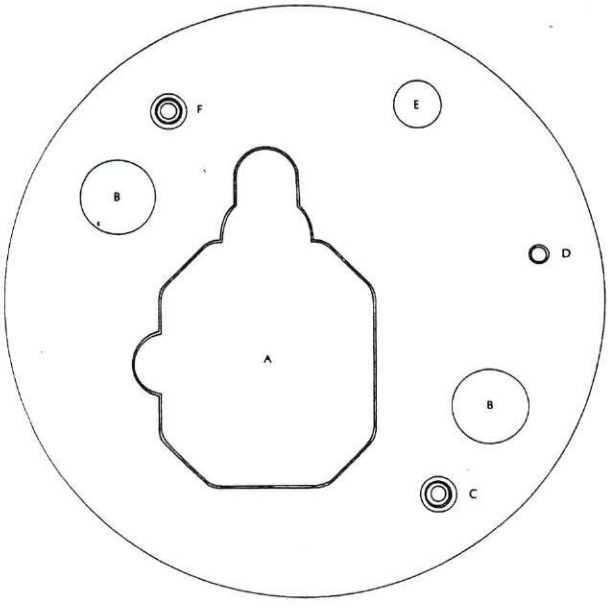


Figura 3.6. Esquema de corte de topo do sistema calorimétrico[18]

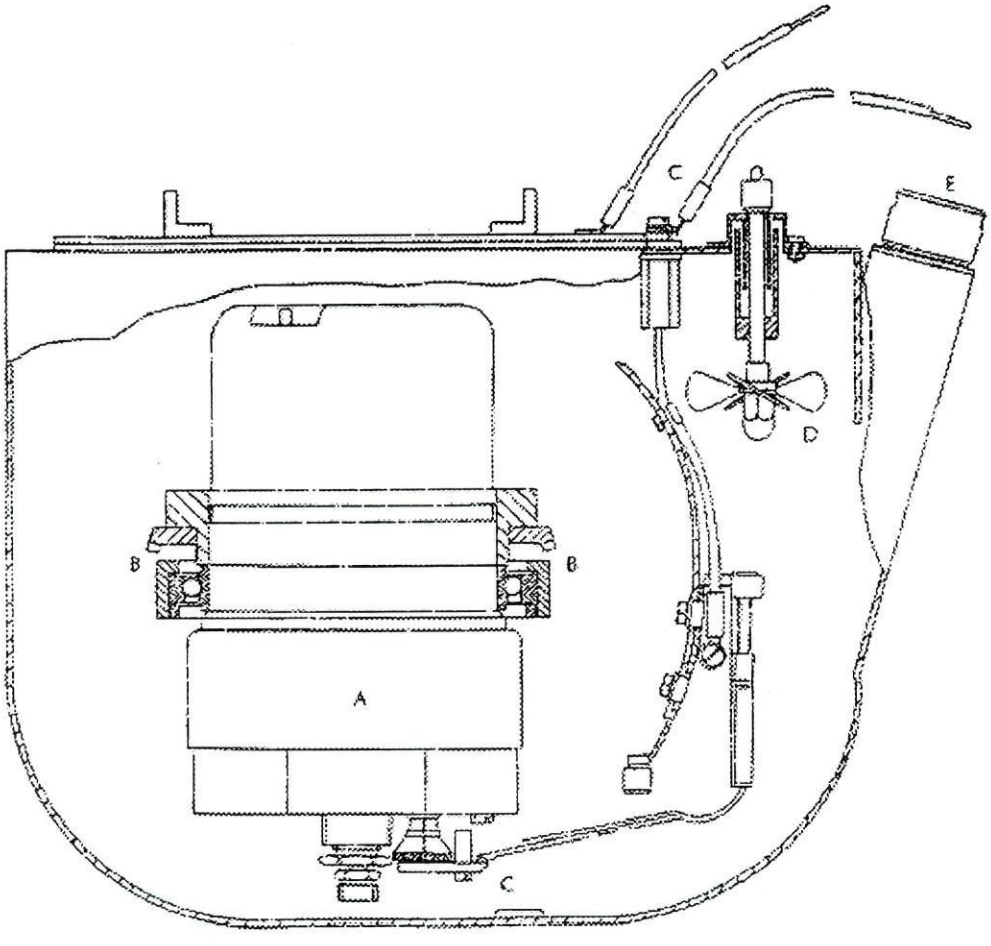


Figura 3.7. Vaso calorimétrico[18]

O vaso calorimétrico, figura 3.7, é um vaso metálico de interior cromado que possui orifícios para a entrada do termómetro de quartzo HP-2804A, em E, e do veio do agitador, D. Neste, a bomba de combustão, A, é colocada invertida, sendo suportada pelo mecanismo de rotação, B. Os contactos eléctricos da bomba ficam ligados aos contactos do sistema de ignição, C, que se soltam assim que a rotação é iniciada.

A figura 3.8 representa a bomba de combustão, A, em aço inoxidável revestido a platina, cujo volume interno é 0,337 dm^3. Na tampa da bomba, B, distinguem-se as válvulas de admissão e saída de gases, 1 e 2, o contacto eléctrico, 3. Internamente à tampa da bomba estão ainda colocados outros elementos: um tubo de entrada de gases, 6, o suporte do cadinho, 4, e o conjunto do cadinho e anel de platina, 5.

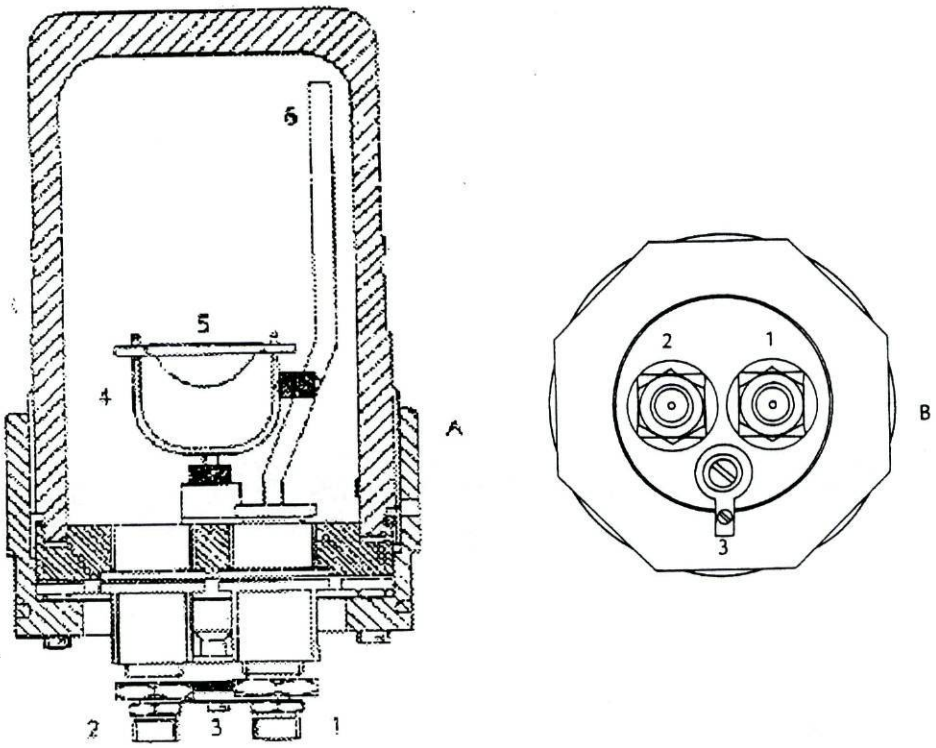


Figura 3.8. Bomba rotativa de combustão[18]

3.3.2. Execução da experiência calorimétrica

Com esta técnica de calorimetria de combustão, também foram estudados apenas compostos sólidos.

Um fio de algodão, um anel de platina (suporte para o cadinho) e um cadinho de platina são pesados, numa balança Mettler AE-240. A massa de amostra, sob a forma de pastilha, é determinada por diferença das massas obtidas por pesagem do conjunto cadinho e amostra e do cadinho vazio.

Um fio de platina é suspenso entre os eléctrodos. A esse fio é atado o rastilho de algodão. O cadinho de platina com a amostra é colocado no anel de platina, suspenso no respectivo suporte de forma a que a sua rotação se efectue livremente sem que a pastilha caia do cadinho. Este passo é importante uma vez que a bomba de combustão é invertida no vaso calorimétrico antes da realização da experiência. A outra extremidade mais longa do rastilho de algodão é colocada sob a pastilha no fundo do cadinho.

Para o fundo da bomba é pipetada a "solução calorimétrica" que no caso dos compostos de enxofre é água desionizada, num volume entre 5,00 cm^3 e 15,00 cm^3, dependendo do teor de enxofre das amostras, tendo em vista a obtenção de uma solução final de ácido sulfúrico hidratado por 115 moléculas de água ($H_2SO_4.115H_2O$).

A bomba é fechada por acção de um anel metálico que comprime um *o-ring* entre a cabeça e o corpo da bomba, garantindo que esta permanece estanque.

A bomba é cheia com oxigénio até à pressão de 3,04 MPa. No caso dos compostos de enxofre não se efectua um desarejamento prévio, uma vez que o azoto atmosférico deverá catalisar a conversão quantitativa do enxofre em trióxido de enxofre e consequentemente à sua obtenção no estado de ácido sulfúrico.

A rotação da bomba fechada e com os seus conteúdos é feita de forma a que não se desloque a pastilha. De seguida, a bomba é colocada no respectivo suporte no vaso calorimétrico de forma a que o contacto eléctrico fique posicionado sob o contacto do vaso calorimétrico.

São introduzidos no vaso cerca de 4059,0 g de água medidos numa balança Mettler PC8000. O vaso calorimétrico é fechado e trancado (aquando da rotação a tampa não pode deslocar-se permitindo a saída do banho calorimétrico).

O eléctrodo isolado é ligado ao terminal do condensador e a resistência de aquecimento interno do vaso.

As tampas do banho termostático são fechadas sobre o orifício do vaso calorimétrico e o agitador do vaso e o veio de rotação da bomba são encaixados aos respectivos motores de agitação. O termómetro de quartzo é introduzido e dá-se início à agitação e ao pré-aquecimento.

Ao contrário da técnica anteriormente descrita em 3.2.2., tenta-se obter uma temperatura final do período principal de aproximadamente 298,15 K. Para isso, é necessário iniciar a experiência a uma temperatura que permita que, com a elevação da temperatura resultante da combustão, se atinja esse valor. Assim, é efectuado um pré-aquecimento, por acção da resistência interna do vaso, até a uma temperatura da ordem dos 296 K e deixa-se o sistema estabilizar termicamente durante alguns minutos.

Assim que se chega à temperatura estimada, iniciam-se os registos dos valores de temperatura do vaso calorimétrico, cada 10 s, definindo-se um período inicial, de 125 pontos. No ponto 125 dá-se a descarga do condensador de 1400 μF. Entre 6 e 8 registos depois inicia-se a rotação da bomba. Esse intervalo de tempo permite que a combustão se dê completamente e deverá corresponder a cerca de 63% da variação de temperatura total. O período reaccional e o período final, em conjunto, são constituídos por 225 registos.

Obtém-se, assim, uma representação de uma curva calorimétrica que pode ir sendo acompanhada em tempo real pelo programa de aquisição de dados LABTERMO[4] instalado num computador pessoal 386.

Tal como para a calorimetria de combustão em bomba estática, o cálculo dos valores de variação de temperatura é efectuado pelo método de Regnault-Pfaundler. Este método, como foi anteriormente verificado por Good e colaboradores,[20] não necessita qualquer correcção para a rotação da bomba desde que a mesma se inicie quando a variação de temperatura atinja cerca de 63% (0,63 = 1 – 1/e) da variação de temperatura total. Esse requisito pode ser garantido através da fixação do momento após a ignição em que se dá início à rotação da bomba.

Após o fim da experiência, a bomba é esvaziada, procedendo-se à sua lavagem. Para determinar a quantidade de ácido nítrico formado, sem interferência dos restantes ácidos (ác. sulfúrico), a solução assim obtida é destilada na presença de 3 g de liga de Devarda constituída por cobre, alumínio e zinco, finamente dividida, após a adição de uma solução saturada de hidróxido de potássio. Faz-se borbulhar o amoníaco resultante da redução dos compostos azotados (ácido nítrico/nitroso) numa solução de ácido clorídrico 0,1 mol·dm^{-3}.

Quando todo o amoníaco já foi borbulhado nesta solução, adiciona-se uma quantidade de hidróxido de sódio 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$ titulando-se o excesso com uma solução padrão de ácido clorídrico 0,1000 $mol \cdot dm^{-3}$. Efectua-se um ensaio a branco para, por diferença, determinar o ácido nítrico produzido.

3.3.3. Resultados

3.3.3.1. Calibração

O cálculo das energias mássicas de combustão padrão dos compostos em estudo impõe o conhecimento prévio do equivalente energético do equipamento. A sua determinação pode ser efectuada por recurso a uma calibração eléctrica, aplicada em laboratórios de certificação, ou ao uso de uma substância de energia de combustão padrão conhecida e certificada. A calibração química foi a adoptada neste trabalho, e a substância utilizada como calibrante foi uma amostra de ácido benzóico, padrão calorimétrico, certificada pelo National Bureau of Standards sob o código BCS-CRM 190r. Esta amostra tem o valor de energia mássica de combustão padrão – (26432,3 ± 3,8) $J.g^{-1}$, valor certificado para:

- combustão de amostras com uma massa de ácido benzóico, expressa em g, correspondente ao triplo do volume interno da bomba, em dm^3,
- $p(O_2) = 3,04$ MPa e $T = 298,15$ K,
- presença massa de água desionizada, em g, que corresponde ao triplo do volume interno da bomba, em dm^3.

O valor de energia de combustão certificado para essas condições pode ser corrigido para pequenos desvios através da aplicação do factor f proveniente da equação 3.24.

$$f = 1 + 10^{-6}\left[197(p - 3,04) + 42\left(\frac{m_{AB}}{V} - 3\right) + 30\left(\frac{m_{ag}}{V} - 3\right) - 45(T - 298,15)\right] \qquad (3.24)$$

Para que esta equação seja válida,

- a pressão deve corresponder a valores entre 2.0 e 4.0 MPa,
- a razão entre massas (ácido benzóico e água) e volume interno da bomba deve ser mantida entre 2 e 4 g/dm^3
- a temperatura de trabalho deve situar-se entre os 293 e os 303 K.

A experiência de calibração decorre da forma estabelecida para uma experi~encia geral, mantendo-se a rotação após a combustão.

Conhecida a massa de ácido benzóico padrão usada, bem como o valor de $\Delta_c u^\circ$ para essa amostra, anteriormente referido, calcula-se o calor, q, desenvolvido pela combustão da amostra. Esse valor permitirá, com o conhecimento da elevação de temperatura corrigida para

condições de adiabaticidade, ΔT_{ad}, devida a q, chegar ao equivalente energético do calorímetro pela aplicação da equação 3.25:

$$\varepsilon = q/\Delta T_{ad} \tag{3.25}$$

Este equivalente energético corresponde, neste caso, ao somatório da capacidade calorífica dos conteúdos da bomba (ε_i ou ε_f) e da capacidade calorífica do sistema calorimétrico com a bomba vazia (ε_{cal}) e uma quantidade de água fixa em 4059,0 g.

O equivalente energético ε pode ser calculado a partir dos dados experimentais, através da equação 3.26 em que m_{AB} corresponde à massa da amostra de ácido benzóico queimada e $\Delta_c u^o$ (AB) corresponde à energia mássica de combustão do ácido benzóico corrigida pelo factor f.

$$\varepsilon = \frac{-m_{AB}\left(\Delta_c u^o(\mathrm{AB})\right) + \Delta U(\mathrm{ign}) + \Delta U(\mathrm{a\,lg}) + \Delta U(\mathrm{HNO_3})}{\Delta T_{ad}} \tag{3.26}$$

Este equivalente energético foi redeterminado periodicamente, indicando-se o valor utilizado para cada estudo de combustão nas tabelas de resultados de combustão respectivas.

Tabela 3.5. Calibração do calorímetro NPL, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), com a amostra BCS-CRM 190r

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
m(AB) / g	1,03430	0,98611	1,05966	1,01033	0,99698	1,00390	1,01341	1,00729
m(alg.) / g	0,00361	0,00546	0,00415	0,00364	0,00455	0,00539	0,00409	0,00447
ΔT_{ad} / K	1,32412	1,26346	1,35697	1,29384	1,27739	1,28724	1,29979	1,29143
ε_i / (J·K^{-1})	15,84	15,78	15,87	15,81	15,79	15,80	15,81	15,81
ε_f / (J·K^{-1})	16,95	16,84	17,00	16,89	16,86	16,88	16,90	16,88
$\Delta m(H_2O)$ / g	-3,0	+1,7	+0,5	+1,0	+0,6	0,0	-1,1	0,0
$-\Delta U$(PBI) / J	27 421,97	26 178,22	28 101,78	26 788,47	26 459,73	26 646,84	26 902,56	26 721,70
$\Delta U(HNO_3)$ / J	0,30	1,70	0,47	0,53	10,39	0,78	25,97	0,80
ΔU(ign.) / J	1,19	1,05	1,05	1,18	1,03	1,01	1,03	1,11
ΔU(alg.) / J	58,63	88,67	67,40	59,11	73,89	87,53	66,42	72,59
$-m\Delta_c u^{\circ}$(AB) / J	27 361,86	26 086,81	28 032,86	26 727,64	26 374,42	26 557,51	26 809,13	26 647,20
ε_{cal} / J·K^{-1}	20 706,32	20 696,56	20 691,26	20 684,62	20 695,57	20 684,97	20 686,42	20 675,78

ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) J·K^{-1}

3.3.3.2. Teste de exactidão

Após a calibração do calorímetro foi efectuado um teste de exactidão ao sistema calorimétrico. Foi, para isso, escolhido como substância de teste uma substância indicada por vários autores[21-23] como adequada para efectuar testes em calorímetros onde se meçam energias de combustão de compostos contendo enxofre. Esta substância é o tiantreno, $C_{12}H_8S_2$, tendo sido usada uma amostra comercial JANSSEN, > 99 %, duas vezes purificada por sublimação e, por fim, purificada por fusão por zonas.

Os resultados apresentados na tabela 3.6, referem-se a experiências na presença de 15,00 cm^3 de água, para uma massa de amostra que origine uma solução final de $H_2SO_4 \cdot 115H_2O$.

O resultado obtido para a energia mássica de combustão média da amostra de tiantreno foi: $\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (33479,90 ± 1,15) $J \cdot g^{-1}$. Este valor está de acordo com o valor descrito por Sabbah.[24]

Os cálculos apresentados nas tabelas que se seguem foram efectuados numa folha de cálculo MS-Excel desenvolvida no decorrer deste trabalho e listada no Anexo A. Esta folha de cálculo constitui a adaptação de um programa em QuickBASIC desenvolvido anteriormente.[25] A expressão de cálculo de ΔU(PBI) incluida na folha de cálculo diferencia-se da expressão 3.20 pela inclusão de um termo para a energia de ignição, como demonstra a equação 3.27.

$$\Delta U(\mathrm{PBI}) = -\left\{\varepsilon_{\mathrm{cal}} + C_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2O},\mathrm{l})\Delta m(\mathrm{H_2O})\right\}\Delta T_{\mathrm{ad}} + \varepsilon_{\mathrm{i}}\left(T_{\mathrm{i}} - 298{,}15\right) + \\ + \varepsilon_{\mathrm{f}}\left(298{,}15 - T_{\mathrm{i}} - \Delta T_{\mathrm{ad}}\right) + \Delta U(ign) \qquad (3.27)$$

Este valor de ΔU(PBI) é utilizado na equação de cálculo da energia mássica de combustão, para compostos contendo enxofre, expressão 3.28.

$$\Delta_{\mathrm{c}} u^{\mathrm{o}} = \frac{\left\{\Delta U(\mathrm{PBI}) - \Delta U(\mathrm{HNO_3}) - m_{\mathrm{alg}}.\Delta_{\mathrm{c}} u(\mathrm{alg}) - \Delta U_{\Sigma} + \Delta U_{\mathrm{C}}\right\}}{m_{\mathrm{comp}}} \qquad (3.28)$$

Tabela 3.6. Teste de Exactidão do calorímetro NPL, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), com uma amostra de Tiantreno, $C_{12}H_8S_2$

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
$m(C_{12}H_8S_2)$ / g	0,76563	0,78742	0,78520	0,76994	0,77793	0,77502	0,77665	0,76459
m(alg.) / g	0,00381	0,00333	0,00335	0,00300	0,00338	0,00380	0,00314	0,00426
ΔT_{ad} / K	1,24128	1,27519	1,27188	1,24622	1,26071	1,25639	1,25780	1,23876
ε_i / (J K^{-1})	74,398	74,419	74,416	74,401	74,409	74,407	74,40785	74,39817
ε_f / (J K^{-1})	73,300	73,326	73,323	73,303	73,329	73,297	73,30516	73,30636
$\Delta m(H_2O)$ / g	+0,1	+1,3	-0,6	+1,7	-1,1	0,0	+1,1	+0,4
$-\Delta U$(PBI) / J	25 774,01	26 484,57	26 405,74	25 884,94	26 171,21	26 087,27	26 122,34	25 723,26
$\Delta U(HNO_3)$ / J	37,97	37,97	37,97	37,97	28,54	47,28	42,27	33,73
ΔU(ign.) / J	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
ΔU_Σ / J	29,65	30,08	30,04	29,72	29,97	29,77	29,83	29,67
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	61,87	54,08	54,40	48,72	54,89	61,71	50,99	69,18
$-\Delta_c u^\circ(C_{12}H_8S_2)$ / J g^{-1}	33 494,73	33 479,37	33 473,35	33 468,18	33 496,48	33 480,88	33 476,33	33 469,91

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (33479,9 ± 1,2) J g^{-1}

3.3.3.3. Energia mássica de combustão de aciltioureias

Foram determinados valores de energia mássica de combustão padrão, $\Delta_c u^\circ$, para doze aciltioureias, no estado cristalino, a $T = 298{,}15$ K. O conhecimento deste dado para cada um dos compostos, obtido a partir das tabelas 3.8. a 3.19., permitiu o cálculo das respectivas energia e entalpia molares de combustão, $\Delta_c U_m^\circ$ e $\Delta_c H_m^\circ$. Os valores da entalpia molar de combustão padrão de cada composto, bem como dos dados auxiliares apresentados na tabela 3.7, permite o cálculo das entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H_m^\circ$, à mesma temperatura, como resumido na tabela 3.20.

Os valores de $\Delta_c H_m^\circ$ são obtidos por aplicação da equação 3.29, em que Δn_g corresponde à diferença do número de moléculas na fase gasosa entre produtos e reagentes:

$$\Delta_c H_m^\circ = \Delta_c U_m^\circ + \Delta n_g RT \qquad (3.29)$$

A entalpia molar de formação padrão das aciltioureias foi obtida por aplicação do ciclo termoquímico correspondente à respectiva reacção de combustão, referida na equação 3.2:

$$C_aH_bN_cO_dS_e\,(cr/l) + \left(a + \frac{b}{4} - \frac{d}{2} + \frac{3}{2}e\right)O_2\,(g) + \left(115e + e - \frac{b}{2}\right)H_2O\,(l) \rightarrow$$

$$\rightarrow a\,CO_2\,(g) + \frac{c}{2}N_2\,(g) + e\,H_2SO_4.115H_2O \qquad (3.2)$$

O conhecimento das entalpais molares de formação padrão publicadas e patentes na tabela 3.7., aplicadas na equação geral 3.30,

$$\Delta_f H_m^\circ\,(C_aH_bN_cO_dS) = \left(\frac{b}{2} - e\right)\Delta_f H^\circ\,(H_2O, l) + a\,\Delta_f H^\circ\,(CO_2, g) +$$

$$+ e\,\Delta_f H^\circ\,(H_2SO_4\ em\ 115H_2O) - \Delta_c H^\circ \qquad (3.30)$$

permitem o cálculo dos valores de entalpia molar de formação padrão, no estado cristalino, os quais são apresentados na tabela 3.20.

Tabela 3.7. Entalpias molares de formação padrão, a $T = 298,15$ K

Composto	$\Delta_f H_m^o$ / kJ.mol^{-1}
H_2O, l	-285,83 ± 0,04[14]
CO_2, g	-393,51 ± 0,13[14]
H_2SO_4 *em* 115 H_2O	-887,84 ± 0,40[14]

Tabela 3.8. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-dimetil-N'-benzoiltioureia (HBMT); ε_{cal} = (20680,60 ± 1,67) J/K[26]

Ensaio	1	2	3	4	5	6
m(comp.) / g	0,59676	0,61956	0,61948	0,48447	0,58057	0,49787
m(alg.) / g	0,00360	0,00448	0,00439	0,00401	0,00367	0,00462
ΔT_{ad} / K	0,84966	0,88233	0,88230	0,69020	0,82655	0,70975
T_i / °C	23,9962	23,9868	24,0956	24,1016	24,1002	24,2347
T_f / °C	24,8786	24,9013	25,0064	24,8265	24,9588	24,9739
ε_i / (J K^{-1})	32,976	33,005	33,005	32,838	32,656	32,256
ε_f / (J K^{-1})	32,432	32,485	32,484	32,172	32,105	31,618
Δm(H_2O) / g	-0,3	0,5	-0,8	0,3	-0,4	0,3
m(C) / g	-	-	-	0,0003	-	-
$-\Delta U$(PBI) / J	17 597,33	18 276,96	18 271,48	14 296,23	17 118,01	14 700,69
ΔU(HNO_3) / J	44,18	47,16	47,16	39,10	38,81	35,82
ΔU(ign.) / J	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
ΔU_Σ / J	12,91	13,23	13,23	11,23	12,46	11,04
ΔU(C) / J	-	-	-	9,90	-	-
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	58,46	72,76	71,29	65,12	59,60	75,03
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	29 294,37	29 285,12	29 282,43	29 291,15	29 293,65	29 282,10

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (29288,1 ± 2,3) J g^{-1}

Tabela 3.9. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p^o = 0,1 MPa), para a N,N-di-*n*-propil-N'-benzoiltioureia (HBNP); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) J K^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6
m(comp.) / g	0,62919	0,64525	0,63101	0,65622	0,63448	0,62825
m(alg.) / g	0,00432	0,00367	0,00379	0,00423	0,00385	0,00414
ΔT_{ad} / K	1,00698	1,03204	1,00912	1,04983	1,01458	1,00573
T_i / °C	23,9914	23,8898	23,9197	23,9472	23,8858	23,9689
T_f / °C	25,0319	24,9572	24,9642	25,0290	24,9341	25,0054
ε_i / (J K^{-1})	33,104	33,125	33,106	33,141	33,111	33,103
ε_f / (J K^{-1})	32,884	32,932	32,892	32,964	32,901	32,882
Δm(H_2O) / g	-0,6	-1,2	+0,2	-0,4	+1,5	-2,1
– ΔU(PBI) / J	20 864,23	21 380,94	20 911,97	21 753,03	21 030,64	20 832,02
ΔU(HNO_3) / J	49,67	48,66	47,16	49,85	48,06	48,66
ΔU(ign.) / J	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
ΔU_Σ / J	14,48	14,76	14,52	14,96	14,58	14,46
-$m\Delta_c u^o$(alg.) / J	70,16	59,60	61,55	68,70	62,52	67,23
-$\Delta_c u^o$(comp.) / J g^{-1}	32 946,77	32 945,17	32 945,36	32 945,39	32 949,00	32 951,14

$\langle \Delta_c u^o \rangle$ = - (32947,1 ± 1,0) J g^{-1}

Tabela 3.10. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-di-*n*-butil-N'-benzoiltioureia (HBNB); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) J K^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
m(comp.) / g	0,61572	0,77573	0,71063	0,76241	0,86543	0,77630	0,67521
m(alg.) / g	0,00484	0,00547	0,00458	0,00454	0,00431	0,00359	0,00413
ΔT_{ad} / K	1,02462	1,29001	1,18072	1,26736	1,43881	1,28875	1,12269
T_i / °C	23,8562	23,5654	23,7921	23,6071	23,4867	23,7283	23,8576
T_f / °C	24,9178	24,8929	25,0066	24,9148	24,9656	25,0494	25,0129
ε_i / (J K^{-1})	33,116	33,344	33,250	33,324	33,469	33,342	33,199
ε_f / (J K^{-1})	32,996	33,499	33,290	33,454	32,767	33,496	32,178
Δm(H_2O) / g	-0,1	+0,1	+2,0	-1,6	-1,4	+1,3	-0,4
$-\Delta U$(PBI) / J	21 231,90	26 732,88	24 477,26	26 254,46	29 807,76	26 713,27	23 262,88
ΔU(HNO_3) / J	37,13	45,49	43,58	45,07	54,80	45,07	41,79
ΔU(ign.) / J	1,19	1,19	1,19	1,18	1,19	1,18	1,17
ΔU_Σ / J	14,67	17,66	16,43	17,40	19,25	17,65	15,77
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	78,60	88,83	74,38	73,73	69,99	58,30	67,07
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	34 271,08	34 265,75	34 255,49	34 257,35	34 276,43	34 255,18	34 268,32

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (34264,2 ± 3,2) J g^{-1}

Tabela 3.11. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-di-*n*-hexil-N'-benzoiltioureia (HBHX); ε_{cal} = (20680,60 ± 1,67) J/K[26]

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
m(comp.) / g	0,93777	0,77332	0,83867	0,76273	0,76914	0,93449	0,91610
m(alg.) / g	0,00375	0,00465	0,00401	0,00402	0,00434	0,00463	0,00505
ΔT_{ad} / K	1,64904	1,35764	1,47221	1,33856	1,34896	1,64045	1,60813
T_i / °C	23,5895	23,5985	23,5355	23,6116	23,6397	23,4648	23,4304
T_f / °C	25,2584	24,9851	25,0351	24,9775	25,0169	25,1307	25,0662
ε_i / (J·K^{-1})	33,639	33,395	33,492	33,378	33,388	33,635	33,608
ε_f / (J·K^{-1})	34,296	33,728	33,946	33,681	33,713	34,288	34,218
$\Delta m(H_2O)$ / g	-10,4	1,5	-2,0	1,6	3,6	0,9	2,2
m(C) / g	-	-	-	-	0,0002	-	-
$-\Delta U$(PBI) / J	34 085,82	28 129,47	30 481,98	27 734,66	27 961,47	33 985,72	33 324,77
$\Delta U(HNO_3)$ / J	60,30	52,54	60,30	57,91	52,36	59,70	63,28
ΔU(ign.) / J	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
ΔU_Σ / J	21,64	18,30	19,59	18,03	18,21	21,59	21,18
ΔU(C) / J	-	-	-	-	6,60	-	-
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	60,90	75,52	65,12	65,28	70,48	75,19	82,01
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J·g^{-1}	36 195,61	36 185,90	36 172,86	36 177,03	36 179,36	36 200,69	36 195,01

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (36184,6 ± 4,0) J·g^{-1}

Tabela 3.12. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-dietil-N'-furoiltioureia (HFET); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) JK^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
m(comp.) / g	0,80351	0,81703	0,80350	0,81933	0,81916	0,77715	0,79344
m(alg.) / g	0,00399	0,00394	0,00408	0,00402	0,00347	0,00358	0,00372
ΔT_{ad} / K	1,07082	1,08919	1,07214	1,09354	1,09269	1,03772	1,05866
T_i / °C	23,7225	23,8782	23,8947	23,9027	23,9134	23,9467	23,8706
T_f / °C	24,8354	25,0002	24,9998	25,0263	25,0387	25,0203	24,9631
ε_i / (JK^{-1})	74,702	74,720	74,702	74,723	74,721	74,667	74,689
ε_f / (JK^{-1})	74,390	74,384	74,341	74,386	74,380	74,274	74,318
$\Delta m(H_2O)$ / g	+1,6	+0,4	+0,4	+0,2	-2,0	-0,5	-0,4
$-\Delta U$(PBI) / J	22 241,51	22 617,58	22 263,49	22 706,99	22 679,28	21 544,76	21 980,01
$\Delta U(HNO_3)$ / J	34,92	60,89	66,86	63,28	66,27	65,67	64,48
ΔU(ign.) / J	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
ΔU_{Σ} / J	34,17	34,40	33,89	34,45	34,41	33,00	33,56
$-m\Delta_c u^{\circ}$(alg.) / J	64,80	63,99	66,26	65,28	56,35	58,14	60,41
$-\Delta_c u^{\circ}$(comp.) / Jg^{-1}	27 513,75	27 487,89	27 500,22	27 515,21	27 494,41	27 520,83	27 502,42

$\langle \Delta_c u^{\circ} \rangle$ = - (27505,0 ± 4,5) Jg^{-1}

Tabela 3.13. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-di-*iso*-butil-N'-furoiltioureia (HFIB); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) JK^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6
m(comp.) / g	0,79771	0,69355	0,73358	0,63139	0,73627	0,68656
m(alg.) / g	0,00543	0,00461	0,00436	0,00362	0,00364	0,00470
ΔT_{ad} / K	1,21041	1,05151	1,11149	0,95638	1,11552	1,04056
T_i / °C	23,7661	24,0604	23,8172	25,0187	23,9534	23,9122
T_f / °C	25,0125	25,1385	24,9656	25,8846	25,0999	24,9853
ε_i / (JK^{-1})	33,365	33,217	33,273	33,128	33,275	33,207
ε_f / (JK^{-1})	33,435	33,130	33,236	32,935	33,250	33,109
$\Delta m(H_2O)$ / g	-3,9	+1,0	+2,7	+2,6	-0,6	+2,4
$-\Delta U$(PBI) / J	25 063,05	21 794,07	23 045,29	19 828,39	23 113,44	21 573,19
$\Delta U(HNO_3)$ / J	58,21	47,04	57,91	48,06	52,83	47,16
ΔU(ign.) / J	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,19
ΔU_{Σ} / J	16,58	14,92	15,50	13,83	15,58	14,80
$-m\Delta_c u^{\circ}$(alg.) / J	88,18	74,87	70,81	58,79	59,11	76,33
$-\Delta_c u^{\circ}$(comp.) / Jg^{-1}	31 214,43	31 226,88	31 218,10	31 213,20	31 219,56	31 220,88

$\langle \Delta_c u^{\circ} \rangle$ = - (31218,8 ± 2,0) $J \cdot g^{-1}$

Tabela 3.14. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-di-*iso*-butil-N'-mesitoiltioureia (HMSIB); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) J K^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7	8
m(comp.) / g	0,75671	0,84933	0,79876	0,90457	0,92825	0,81016	0,82035	0,83304
m(alg.) / g	0,00403	0,00458	0,00445	0,00471	0,00472	0,00346	0,00384	0,00451
ΔT_{ad} / K	1,31099	1,46943	1,38296	1,56643	1,60738	1,40193	1,42035	1,44287
T_i / °C	23,6632	23,5258	23,6338	23,3906	23,3774	23,5215	23,5405	23,4815
T_f / °C	25,0094	25,0274	25,0503	24,9885	25,0187	24,9580	24,9939	24,9600
ε_i / (J K^{-1})	33,356	33,493	33,419	33,575	33,610	33,434	33,449	33,469
ε_f / (J K^{-1})	33,606	33,940	33,765	34,114	34,209	33,800	33,847	33,862
$\Delta m(H_2O)$ / g	+0,8	+2,0	-0,8	+1,8	+0,7	+1,3	-0,2	+2,7
$-\Delta U$(PBI) / J	27 171,54	30 463,10	28 654,10	32 472,90	33 726,98	29 059,48	29 432,42	29 916,83
$\Delta U(HNO_3)$ / J	56,83	49,67	49,67	61,49	53,13	56,19	44,06	63,28
ΔU(ign.) / J	1,19	1,19	1,18	1,18	1,18	1,17	1,18	1,17
ΔU_Σ / J	17,74	19,69	18,66	20,71	21,26	18,87	19,14	19,24
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	65,45	74,38	72,27	76,49	76,65	56,19	62,36	73,24
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	35 722,38	35 697,86	35 697,14	35 723,32	35 726,98	35 713,73	35 724,93	35 725,49

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (35716,5 ± 4,4) J g^{-1}

Tabela 3.15. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-dietil-N`-*iso*-butanoiltioureia (HIPET); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) J K^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6
m(comp.) / g	0,98395	0,79291	0,86112	0,86629	0,84216	0,93059
m(alg.) / g	0,00483	0,00493	0,00450	0,00473	0,00459	0,00398
ΔT_{ad} / K	1,49506	1,20649	1,30901	1,31636	1,28148	1,41372
T_i / °C	24,2555	23,7293	23,8763	24,6629	23,8845	23,4852
T_f / °C	25,7582	24,9729	25,2114	25,9791	25,1939	24,9326
ε_i / (J K^{-1})	54,446	54,157	54,260	54,268	54,231	54,364
ε_f / (J K^{-1})	54,953	54,326	54,550	54,562	54,495	54,780
$\Delta m(H_2O)$ / g	+3,0	-0,3	+1,6	+3,2	-0,9	+0,4
– ΔU(PBI) / J	31 032,42	25 025,13	27 162,32	27 323,89	26 577,58	29 328,12
$\Delta U(HNO_3)$ / J	74,63	62,09	65,67	69,85	59,70	68,06
ΔU(ign.) / J	1,19	1,18	1,18	1,18	1,19	1,18
ΔU_Σ / J	25,87	22,28	23,60	23,66	23,28	24,91
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	78,44	80,06	73,08	76,82	74,54	64,64
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	31 356,73	31 353,84	31 354,35	31 344,68	31 371,69	31 346,22

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (35716,5 ± 4,4) J g^{-1}

Tabela 3.16. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-dietil-N'-*iso*-valeroiltioureia (HIBET); ε_{cal} = (20690,18 ± 3,30) J·K^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6
m(comp.) / g	1,03491	0,92344	0,88384	1,01877	0,90159	0,90449
m(alg.) / g	0,00435	0,00364	0,00368	0,00481	0,00413	0,00353
ΔT_{ad} / K	1,61605	1,44020	1,37923	1,59063	1,40655	1,41031
T_i / °C	23,8910	24,9239	23,7051	23,4269	23,6397	23,5772
T_f / °C	25,5211	26,3521	25,1110	25,0472	25,0772	25,0204
ε_i / (J K^{-1})	54,547	54,374	54,314	54,523	54,342	54,345
ε_f / (J K^{-1})	55,244	54,870	54,733	55,205	54,806	54,899
$\Delta m(H_2O)$ / g	-5,6	-1,3	-1,3	-1,5	0,0	+2,4
– ΔU(PBI) / J	33 485,83	29 867,97	28 602,78	32 986,00	29 177,03	29 269,19
$\Delta U(HNO_3)$ / J	77,61	65,67	64,48	66,86	58,51	74,03
ΔU(ign.) / J	1,18	1,18	1,18	1,18	1,19	1,18
ΔU_{Σ} / J	27,98	25,80	24,98	27,77	25,42	25,32
$-m\Delta_c u^{\circ}$(alg.) / J	70,64	59,11	59,76	78,11	67,07	57,33
$-\Delta_c u^{\circ}$(comp.) / J g^{-1}	32 185,84	32 181,13	32 193,20	32 208,80	32 194,38	32 186,65

$\langle \Delta_c u^{\circ} \rangle$ = - (32191,7 ± 4,0) J·g^{-1}

Tabela 3.17. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p^{o} = 0,1 MPa), para a N,N-dietil-N'-pivaloiltioureia (HPVET); ε_{cal} = (20675,25 ± 3,02) J/K[27]

Ensaio	1	2	3	4	5	6	7
m(comp.) / g	0,53903	0,51593	0,52049	0,52210	0,52038	0,51493	0,51205
m(alg.) / g	0,00461	0,00373	0,00406	0,00343	0,00389	0,00465	0,00442
ΔT_{ad} / K	0,84563	0,80697	0,81424	0,82223	0,81365	0,80544	0,80055
T_i / °C	24,1886	24,5584	24,1321	24,3761	24,4180	24,1279	24,1235
T_f / °C	25,0659	25,3824	24,9780	25,2275	25,2553	24,9662	24,9568
ε_i / (J K^{-1})	33,074	33,037	33,045	33,046	33,044	33,037	33,032
ε_f / (J K^{-1})	32,886	32,809	32,824	32,820	32,825	32,814	32,804
$\Delta m(H_2O)$ / g	-11,7	0,0	-2,0	-35,4	-0,1	0,0	+1,6
$-\Delta U$(PBI) / J	17 469,00	16 709,71	16 853,54	16 903,97	16 846,37	16 678,12	16 582,21
$\Delta U(HNO_3)$ / J	48,48	44,48	45,49	51,04	44,48	40,30	40,00
ΔU(ign.) / J	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
ΔU_{Σ} / J	10,10	9,84	9,89	9,86	9,90	9,87	9,84
$-m\Delta_c u^{o}$(alg.) / J	74,87	60,58	65,93	55,70	63,17	75,52	71,78
$-\Delta_c u^{o}$(comp.) / J g^{-1}	32 160,69	32 164,56	32 147,07	32 153,46	32 147,35	32 144,77	32 146,41

$\langle \Delta_c u^{o} \rangle$ = - (32152,0 ± 3,2) J g^{-1}

Tabela 3.18. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-di-*n*-propil-N'-pivaloiltioureia (HPVNP); ε_{cal} = (20680,60 ± 1,67) J/K[26]

Ensaio	1	2	3	4	5	6
M(comp.) / g	0,61015	0,61870	0,61482	0,64679	0,61123	0,67825
M(alg.) / g	0,00312	0,00321	0,00310	0,00360	0,00390	0,00355
ΔT_{ad} / K	1,00608	1,01950	1,01348	1,06567	1,00692	1,11780
T_i / °C	23,9441	23,9686	23,9500	23,9090	23,9491	23,8593
T_f / °C	24,9789	25,0174	24,9932	25,0056	24,9844	25,0064
ε_i / (J K^{-1})	32,297	32,310	32,304	32,355	32,300	32,405
ε_f / (J K^{-1})	32,370	32,393	32,378	32,495	32,373	32,614
Δm(H_2O) / g	-2,2	2,0	0,1	1,4	3,9	0,4
– ΔU(PBI) / J	20 828,37	21 124,15	20 991,35	22 078,22	20 871,47	23 153,67
ΔU(HNO_3) / J	38,98	44,72	45,01	46,92	41,01	44,83
ΔU(ign.) / J	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
ΔU_{Σ} / J	11,25	11,32	11,27	11,67	11,26	12,08
$-m\Delta_c u^{\circ}$(alg.) / J	50,67	52,13	50,34	58,46	63,34	57,65
$-\Delta_c u^{\circ}$(comp.) / J g^{-1}	33 971,28	33 968,18	33 968,73	33 954,24	33 957,03	33 968,38

$\langle \Delta_c u^{\circ} \rangle$ = - (33964,7 ± 2,9) J g^{-1}

Tabela 3.19. Resultados de combustão, a T = 298,15 K (p° = 0,1 MPa), para a N,N-di-*n*-butil-N'-pivaloiltioureia (HPVNB); ε_{cal} = (20680,60 ± 1,67) J/K[26]

Ensaio	1	2	3	4	5	6
m(comp.) / g	0,61862	0,69070	0,66792	0,56175	0,63718	0,73067
m(alg.) / g	0,00354	0,00321	0,00397	0,00378	0,00361	0,00371
ΔT_{ad} / K	1,06158	1,17796	1,13947	0,95864	1,08787	1,24680
T_i / °C	23,7724	23,7969	24,2774	24,0028	23,8991	23,7369
T_f / °C	24,8674	25,0046	25,4327	24,9937	25,0152	25,0123
ε_i / (J K^{-1})	32,330	32,445	32,410	32,238	32,359	32,510
ε_f / (J K^{-1})	32,472	32,762	32,676	32,280	32,567	32,916
Δm(H_2O) / g	-26,0	-1,0	0,7	0,8	-1,7	-1,8
– ΔU(PBI) / J	21 871,71	24 393,02	23 604,11	19 858,17	22 524,07	25 814,52
ΔU(HNO_3) / J	44,76	48,89	48,72	39,82	41,91	50,09
ΔU(ign.) / J	1,21	1,19	1,19	1,19	1,19	1,19
ΔU_Σ / J	11,94	12,97	12,65	11,15	12,25	13,54
$-m\Delta_c u^\circ$(alg.) / J	57,49	52,13	64,47	61,39	58,63	60,25
$-\Delta_c u^\circ$(comp.) / J g^{-1}	35 166,44	35 151,58	35 151,32	35 150,28	35 172,81	35 160,46

$\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ = - (35158,8 ± 3,8) J g^{-1}

Tabela 3.20. Valores padrão de $\Delta_c u^o$, $\Delta_c U_m^o$, $\Delta_c H_m^o$ e $\Delta_f H_m^o$, a T = 298,15 K, obtidos para as doze aciltioureias, no estado cristalino

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_c u^o}{J.g^{-1}}$	$\frac{\Delta_c U_m^o}{kJ.mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_c H_m^o}{kJ.mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o}{kJ.mol^{-1}}$
(C_6H_5) CO NH CS $N(CH_3)_2$	HBMT	- 29288,1 ± 2,3	- 6100,3 ± 1,4	- 6107,7 ± 1,4	- 144,4 ± 1,9
(C_6H_5) CO NH CS $N(^nC_3H_7)_2$	HBNP	- 32947,1 ± 1,0	- 8710,9 ± 3,1	- 8723,3 ± 3,1	- 246,1 ± 3,6
(C_6H_5) CO NH CS $N(^nC_4H_9)_2$	HBNB	- 34264,2 ± 3,2	- 10020,4 ± 4,0	- 10035,3 ± 4,0	- 292,8 ± 4,5
(C_6H_5) CO NH CS $N(^nC_6H_{13})_2$	HBHX	- 36186,0 ± 4,0	- 12613,0 ± 3,5	- 12632,8 ± 3,5	- 412,7 ± 4,4
(C_4H_3O) CO NH CS $N(C_2H_5)_2$	HFET	- 27505,0 ± 4,5	- 6224,4 ± 3,0	- 6231,8 ± 3,0	- 306,1 ± 3,3
(C_4H_3O) CO NH CS $N(^iC_4H_9)_2$	HFIB	- 31218,8 ± 2,0	- 8816,4 ± 3,3	- 8828,8 ± 3,3	- 426,4 ± 3,8
$(CH_3)_3(C_6H_5)$ CO NH CS $N(^iC_4H_9)_2$	HMSIB	- 35716,5 ± 4,4	- 11948,1 ± 5,1	- 11966,7 ± 5,1	- 399,4 ± 5,7
(^iPr) CO NH CS $N(C_2H_5)_2$	HIPET	- 31354,6 ± 3,9	- 6343,7 ± 2,7	- 6354,8 ± 2,7	- 361,2 ± 3,0
$(^tC_4H_9)$ CO NH CS $N(C_2H_5)_2$	HIBET	- 32191,7 ± 4,0	- 6964,6 ± 3,0	- 6977,0 ± 3,0	- 418,4 ± 3,3
$(^tC_4H_9)$ CO NH CS $N(C_2H_5)_2$	HPVET	- 32152,0 ± 3,2	- 6956,0 ± 2,0	- 6968,4 ± 2,0	- 427,0 ± 2,4
$(^tC_4H_9)$ CO NH CS $N(^nC_3H_7)_2$	HPVNP	- 33964,7 ± 2,9	- 8301,0 ± 2,0	- 8315,9 ± 2,0	- 438,2 ± 2,5
$(^tC_4H_9)$ CO NH CS $N(^nC_4H_9)_2$	HPVNB	- 35158,8 ± 3,8	- 9579,2 ± 2,6	- 9596,6 ± 2,6	- 516,2 ± 3,2

Referências

1. M.M. Popoff, P.K. Schirokich, *Z. Phys. Chem.*, **167**, 183 (1933)
2. S. Sunner, *Svensk Kem. Tidr.*, **58**, 71 (1946)
3. J. Coops, R.S. Jessup, K. van Nes, *Experimental Thermochemistry, vol.1*, F.D. Rossini (ed.), Interscience, New York (1956)
4. L.M.N.B.F. Santos, *Estudo termoquímico de algumas β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1995)
5. E.W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **10**, 525 (1933)
6. W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **58**, 152 (1954)
7. W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, *Experimental Thermochemistry, vol.1*, F.D. Rossini (ed.), Interscience, New York (1956)
8. H.C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Stand.*, **11**, 189 (1915)
9. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *Contribuição para o estudo termoquímico de compostos orgânicos e organometálicas*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1985)
10. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *Rev. Port. Quím.*, **26**, 163 (1984)
11. F.D. Rossini, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **6**, 1 (1931)
12. M.F.B.M. Monteiro, *Energia de combustão de aminas substituídas*, Seminário Científico, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1994)
13. C.M.G.S. Piedade, *Entalpia de combustão de algumas diazinas*, Seminário Científico, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1994)
14. "The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (s. 2) (1982)
15. E.W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **10**, 525 (1933)
16. J.D. Cox, H.A. Gundry, A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 653-665 (1964)
17. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, P. Souza, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 173-178 (1989)
18. J.M. Gonçalves, *Termoquímica de complexos metálicos de β-dicetonas fluoradas e 8-hidroxiquinolinas*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1996)

19. M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 253-260 (1997)
20. W.D. Good, D.W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1080 (1956)
21. G. Waddington, S. Sunner, W.N. Hubbard, *Experimental Thermochemistry, vol.1*, F.D. Rossini (ed.), Interscience, New York (1956)
22. J.D. Cox, "Test and auxiliary substances in combustion calorimetry", S. Sunner, M.Mansson, (ed.), *Experimental Chemical Thermodynamics, Vol.1: Combustion calorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1979)
23. R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, **331** (1999)
24. R. Sabbah, Torres Gomez, *Thermochim. Acta*, **138**, 241-247 (1989)
25. M.L.C.C.H. Ferrão, comunicação pessoal (1997)
26. A.D. Barrocas, *Entalpias de combustão de alguns fluorobenzenos*, Seminário Científico, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1999)
27. L.M.P.F. Amaral, comunicação pessoal (1998)

Capítulo 4

Determinação de entalpias de formação por calorimetria de solução-reacção

4. Determinação de entalpias de formação por calorimetria de solução-reacção
   - 4.1. Generalidades
   - 4.2. Calibração do calorímetro
   - 4.3. Descrição do sistema calorimétrico
   - 4.4. Execução da experiência calorimétrica
   - 4.5. Testes ao sistema calorimétrico
   - 4.6. Resultados experimentais
     - 4.6.1. Estudo de benzoilureatos de cobre
     - 4.6.2. Estudo de benzoiltioureatos metálicos
     - 4.6.3. Estudo de furoiltioureatos metálicos
     - 4.6.4. Estudo de novos benzoiltioureatos metálicos
     - 4.6.5. Estudo de pivaloiltioureatos metálicos
     - 4.6.6. Resumo dos resultados experimentais

Referências

4. Determinação de entalpias de formação por calorimetria de solução-reacção

4.1. Generalidades

Assim como a calorimetria de combustão remonta aos primórdios da Termoquímica através das experiências de Berthelot, a calorimetria de solução também se encontra presente desde desde os primeiros tempos deste ramo da Química através dos trabalhos pioneiros de Thomsen.[1] A calorimetria de solução é uma técnica utilizada no estudo de processos envolvendo dissolução, mistura, diluição e reacção que ocorram essencialmente, embora não necessariamente por completo, numa solução líquida, a uma dada temperatura. Existem diversos tipos de calorímetros de solução, diferindo em aspectos técnicos adaptados à resolução de diferentes problemas, mas os seus princípios básicos continuam a ser os estabelecidos, já há muito, para o desenho de calorímetros.[2,3]

A calorimetria de solução permite determinar, entre outros parâmetros, a entalpia de formação de uma substância, a partir de calores de solução ou de reacção no seio de um solvente. Tal determinação é feita de uma forma indirecta, medindo variações de temperatura originadas em sucessivas reacções num mesmo solvente, convertidas em valores entálpicos, $\Delta_r H_i$, através da utilização dos respectivos equivalentes energéticos do sistema. Concretamente, considere-se a reacção hipotética, traduzida pela equação 4.1, para a qual, por hipótese, são conhecidas as entalpias de formação $\Delta_f H_m$, para todos os intervenientes (designadamente A, B, C e D) excepto um (neste caso, E).

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + c\,\mathrm{C} \rightarrow d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E} \qquad (4.1)$$

Considere-se uma solução calorimétrica em que A, B e C por um lado, e D e E, por outro, sejam sucessivamente solúveis e em que as soluções finais (solução R e solução P, respectivamente) sejam termodinamicamente equivalentes. Se o calor de reacção de cada uma das substâncias com o solvente, na sequência estabelecida (A, B, C e D, E) e em proporções estequiométricas que satisfaçam a equação 4.1 (a:b:c e d:e), for medido sucessiva e separadamente, obtêm-se as soluções R (solvente + a A + b B + c C) e P (solvente + d D + e E), tornando-se então possível estabelecer o ciclo:

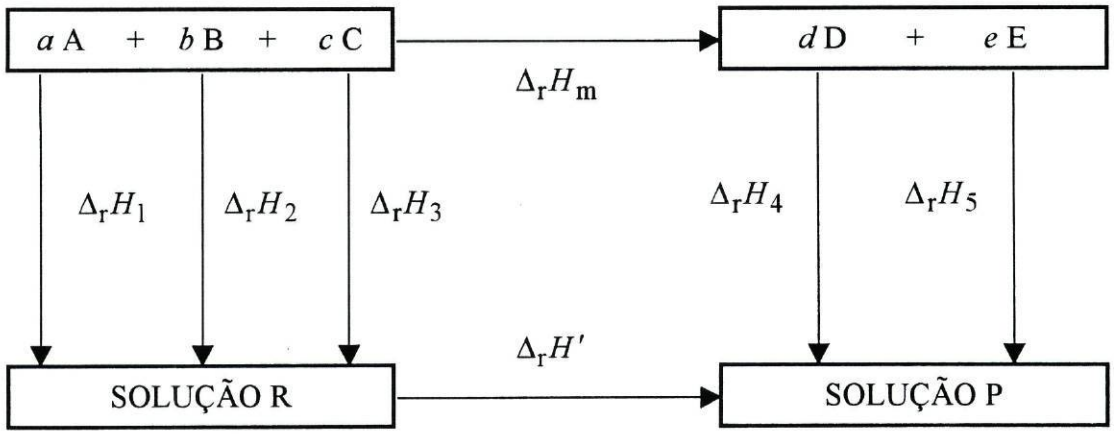


Figura 4.1. Esquema reaccional geral

A partir deste ciclo, pode calcular-se o valor da entalpia da reacção 4.1, $\Delta_r H_m$, usando-se a expressão 4.2.

$$\Delta_r H_m = a\,\Delta_r H_1 + b\,\Delta_r H_2 + c\,\Delta_r H_3 - d\,\Delta_r H_4 - e\,\Delta_r H_5 + \Delta_r H' \qquad (4.2)$$

Se as soluções finais R e P forem termodinamicamente equivalentes, então $\Delta_r H'$ será nulo, simplificando a equação anterior para

$$\Delta_r H_m = a\,\Delta_r H_1 + b\,\Delta_r H_2 + c\,\Delta_r H_3 - d\,\Delta_r H_4 - e\,\Delta_r H_5. \qquad (4.3)$$

Este facto pode ser verificado experimentalmente pela atermicidade da solução de uma alíquota de R na solução P, ou vice-versa. Adicionalmente, pode recorrer-se à aplicação de uma técnica que permita a caracterização das duas soluções, confirmando a sua equivalência. No presente trabalho, recorreu-se para esse fim, em alguns casos, à espectroscopia de ultravioleta e visível.

A determinação da entalpia molar da reacção hipotética acima descrita, $\Delta_r H_m$, e o conhecimento das entalpias de formação, $\Delta_f H_m$, para os intervenientes A, B, C e D, permite calcular a entalpia de formação da substância em estudo, E, à partida desconhecida, pela aplicação da equação 4.4.

$$\Delta_f H_m\,(E) = [\Delta_r H_m + a\,\Delta_f H_m\,(A) + b\,\Delta_f H_m\,(B) + c\,\Delta_f H_m\,(C) - d\,\Delta_r H_m\,(D)] / e \qquad (4.4)$$

4.2. Calibração do calorímetro

Nesta técnica calorimétrica, a determinação do equivalente energético do calorímetro, ε, pode ser efectuada fornecendo uma corrente eléctrica de intensidade I, medida por um multímetro, durante um espaço de tempo cronometrado, t, numa resistência, R, previamente conhecida, que se encontra colocada no seio da solução calorimétrica. O conhecimento da grandeza destas quantidades permite calcular a energia fornecida ao sistema por efeito de Joule, E, através da Lei de Joule (equação 4.5):

$$E = R \cdot t \cdot I^2 \tag{4.5}$$

A energia assim fornecida provocará no sistema calorimétrico uma variação de temperatura, ΔT_{cal}, cujo valor permite determinar o equivalente energético do calorímetro, ε, segundo a expressão 4.6.

$$\varepsilon = \frac{E}{\Delta T_{cal}} \tag{4.6}$$

Nesta calibração eléctrica tenta-se obter uma curva calorimétrica, correspondente a uma variação de temperatura num intervalo de tempo, cuja forma reproduza o mais fielmente possível a curva calorimétrica referente às reacções em estudo.[4] Sendo o calorímetro usado neste trabalho do tipo isoperibol, ou seja, a temperatura da vizinhança do calorímetro é mantida constante enquanto o sistema evolui no vaso calorimétrico, é necessário converter as variações de temperatura observadas naquelas que seriam obtidas caso o sistema fosse adiabático (ΔT_{ad}). Essas correcções, que anulam também os efeitos da agitação e evaporação de solvente, são efectuadas através de métodos de cálculo apropriados e descritos na literatura.[4] Assim, para períodos reaccionais curtos, é utilizada uma extrapolação gráfica baseada num método de compensação de áreas, enquanto para períodos reaccionais superiores a cinco minutos,[4] aplica-se o método de Regnault-Pfaundler, já apresentado no capítulo 3.

O método das áreas usado neste trabalho,[5] desenvolvido a partir do método de Dickinson,[6] permite o cálculo de ΔT_{ad} a partir dos valores de temperatura T_i' e T_f', correspondentes às temperaturas extrapoladas, respectivamente, para os períodos inicial e final no instante t_m, como representado na figura 4.2. T_m representa a temperatura no instante t_m.

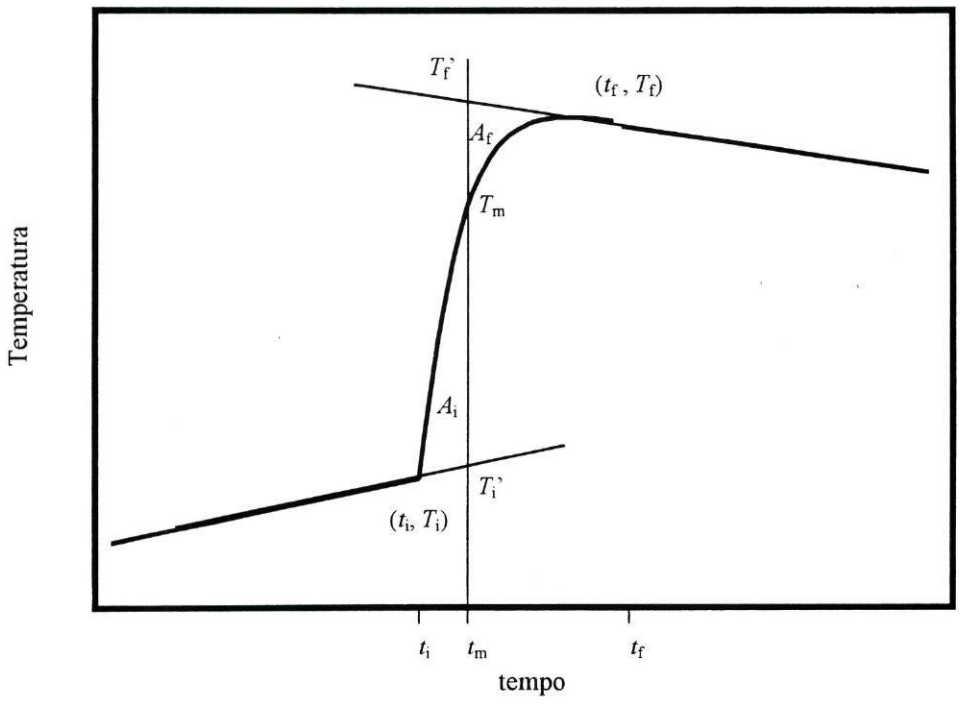


Figura 4.2. Aplicação do método das áreas de Challoner, Gundry e Meetham[5] a uma curva calorimétrica correspondente a um processo exotérmico

O instante t_m é definido como correspondendo ao momento em que as áreas A_i e A_f se igualam. Essa equivalência pode ser traduzida pela expressão 4.7, na qual θ_i e θ_f são funções (temperatura *vs* tempo) obtidas ajustando, pelo método dos mínimos quadrados, um polinómio de primeira ordem aos dados experimentais dos períodos inicial e final.

$$\int_{t_i}^{t_m} (T_m - \theta_i)\,dt = \int_{t_m}^{t_f} (\theta_f - T_m)\,dt \tag{4.7}$$

As temperaturas T_i' e T_f', que são extrapoladas para o instante t_m a partir dos declives (g_i e g_f) das funções lineares θ_i e θ_f, pelas equações 4.8 e 4.9, permitem o cálculo da variação de temperatura para o processo adiabático, ΔT_{ad} (equação 4.10).

$$T_i' = T_i + g_i \cdot (t_m - t_i) \tag{4.8}$$

$$T_f' = T_f + g_f \cdot (t_m - t_f) \tag{4.9}$$

$$\Delta T_{ad} = T_f' - T_i' \tag{4.10}$$

4.3. Descrição do sistema calorimétrico

O sistema calorimétrico de que faz parte o calorímetro de solução-reacção utilizado neste trabalho (construído e montado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto[7]) é constituído, de modo análogo ao descrito anteriormente,[8] pelo calorímetro propriamente dito, pelo banho termostatizado, por uma unidade de calibração eléctrica e pela unidade de aquisição de dados.

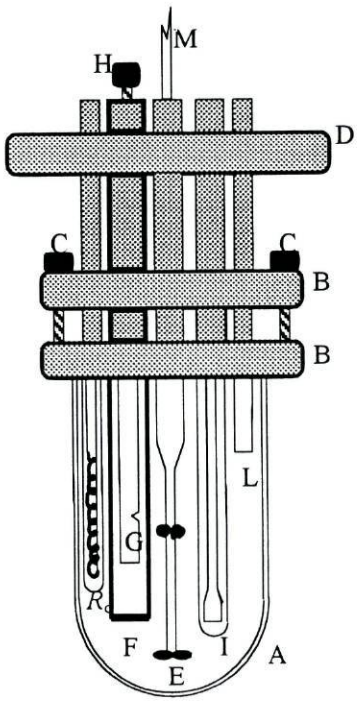


Figura 4.3. Representação esquemática do calorímetro de solução reacção

O vaso reaccional (figura 4.3), consiste num vaso de Dewar, A, com uma capacidade de aproximadamente 150 cm^3, e de uma cabeça onde se encontram inseridos os diversos acessórios.

Essa cabeça tem, na parte inferior, duas placas de *perspex*, B, com uma cavidade revestida por dois *o-rings* para o encaixe do vaso de Dewar. Essas placas estão atravessadas por quatro parafusos, C, colocados simetricamente, servindo estes parafusos para apertar as placas de *perspex* e, simultaneamente, tornar o vaso estanque, selando-o. Há ainda uma placa superior, D, do mesmo material, que permite suspender o conjunto no banho termostático.

As três placas anteriormente referidas são atravessadas por tubos de aço inoxidável que conduzem, ao interior do vaso de Dewar,

- um agitador, E, constituído por um tubo de vidro, o qual ostenta quatro pás (duas de maior e duas de menor dimensão), ligado a um veio de rotação, M, que pode girar quando acoplado a um motor síncrono (Scwaben Präzision Nördlingen), com dois sentidos de rotação e com uma velocidade regulável entre 20 e 2800 r.p.m.;
- um quebra ampolas formado por um suporte de vidro, F, e um tubo oco, G, que serve para fixar a ampola no suporte segurando-a pelo colo e, baixando-o rodando a rosca H, esmagar a ampola contra o suporte;
- a sonda, I, de um termómetro de quartzo HP2804A, inserida num tubo de vidro contendo óleo de silicone, que permite uma transmissão de calor mais uniforme bem como uma resposta mais rápida às variações de temperatura;
- uma resistência, R_C, de cerca de 40 Ω, destinada a dissipar energia para a solução calorimétrica durante as calibrações eléctricas ou, simplesmente, atingir no vaso calorimétrico temperaturas pretendidas, e que se encontra, também, mergulhada em óleo de silicone contido num tubo de vidro;
- um pequeno tubo, L, para a entrada de gases de arrefecimento, ar (proveniente de uma bomba de aquário) ou azoto secos sobre cloreto de cálcio.

Este vaso reaccional é imerso num banho constituído por um tanque com água, cuja temperatura é controlada por um sistema Tronac PTC-41, a 298,1 K, com uma precisão da ordem do milikelvin, assistido por uma resistência de aquecimento, uma serpentina de água fria, proveniente do banho exterior, e um agitador. Esse tanque construído em vidro encontra-se revestido por uma camada de esferovite no interior da caixa de madeira em que se insere. Por cima, está coberto por duas placas de *perspex* separadas por uma placa de madeira, com um orifício na parte central para introduzir o vaso reaccional, onde assenta a placa D. Tem ainda duas pequenas janelas em lados opostos do tanque que permitem a observação da evolução da reacção enquanto esta decorre. O banho auxiliar exterior consiste num tanque de vidro revestido com esferovite e tapado com uma placa de madeira onde se encontra em funcionamento um controlador Grant KA/TA, o qual mantém a água a 295 K. Por vezes, quando as condições ambientais o tornam necessário, recorre-se à utilização de um crióstato.

Um sistema de calibração eléctrica está ligado à resistência inserida no vaso reaccional, R_c, controlando-a, conforme se encontra esquematizado na figura 4.4.

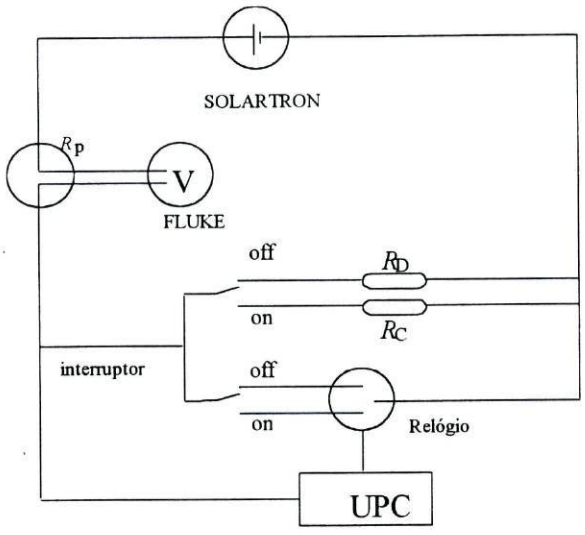


Figura 4.4. Esquema da unidade de calibração

Uma fonte de tensão Solartron PSU AS1410.2 proporciona uma corrente contínua que pode ser ajustada entre 30 e 200 mA, aproximadamente. A diferença de potencial decorrente da sua passagem por uma resistência padrão Cropico de elevada precisão (10,000 Ω) é medida num multímetro Fluke 45, o que permite calcular a intensidade da corrente, I, aplicada à resistência (expressão 4.7, em que V é a diferença de potencial medida no voltímetro e Rp é a resistência padrão fixa).

$$I/\mathrm{mA} = \frac{V/\mathrm{mV}}{R\mathrm{p}/\Omega} \qquad (4.7)$$

O circuito permite que, quando for ligada a resistência do vaso reaccional, seja accionado imediatamente um cronómetro digital de precisão (0,00 a 999,99 s), construído no Centro de Investigação em Física da Universidade do Porto, que determinará a duração do aquecimento. O mesmo sistema poderá ser accionado a partir de um computador no qual se programa o tempo de aquecimento pretendido. Nesse caso, serão ligados, simultaneamente, a resistência e o cronómetro, durante um espaço de tempo semelhante ao que foi programado no computador. Uma resistência *fantasma*, R_D, de 50 Ω, está ligada ao sistema e serve para dissipar a energia eléctrica que a fonte de tensão Solartron vai fornecendo ao sistema.

A unidade de processamento utilizada é um computador pessoal 386, em que está instalada uma variante do programa LABTERMO.[7] Esse programa, para além da aquisição de temperaturas a espaços regulares de 10 s, através de um termómetro HP2804A interfaciado ao computador, e respectivo tratamento dos dados, permite estabelecer *à priori* o intervalo de temperaturas em que o operador pretende trabalhar, accionando a resistência de aquecimento quando a solução calorimétrica tem uma temperatura abaixo da mínima desejada e, ainda, definir o momento da calibração, fazendo-a automaticamente.

4.4. Execução da experiência calorimétrica

Antes de proceder ao ensaio calorimétrico, a substância a testar é colocada numa ampola previamente pesada. O colo da ampola é limpo e a ampola é selada sob chama. Após arrefecimento, o conjunto ampola fechada/resto do colo é pesado. A massa de amostra é obtida por diferença relativamente à ampola vazia.

A ampola contendo a amostra é colocada no respectivo suporte no calorímetro. São medidos 120,0 cm^3 de solvente para o vaso de Dewar. O vaso é encaixado no orifício da respectiva cabeça, após o que se procede ao aperto dos parafusos, para fecho do vaso calorimétrico.

O vaso reaccional é introduzido no banho termostatizado. O computador, a unidade de calibração e o termómetro de quartzo, são então ligados. Uma vez feita a introdução dos dados requeridos é dado início à monitorização.

Após aguardar que a temperatura mantenha uma evolução regular, é iniciada a experiência. Efectuando-se a recolha de um número de pontos suficiente para definir o período inicial, a rosca H é rodada, partindo-se a ampola e iniciando-se a reacção. Após verificação, por monitorização através do computador ou visualização pela janela do calorímetro, de que a reacção já terminou (e que o período final ficou definido) procede-se ao cálculo de ΔT_{ad} pelo método das áreas, disponível no software LABTERMO.[7]

Procede-se então à calibração eléctrica, procurando-se uma gama de temperaturas próxima daquela obtida para a reacção. A calibração tem, por seu turno, um procedimento experimental semelhante à própria experiência, excepto na quebra da ampola que é substituída pelo fornecimento de uma quantidade de energia, por efeito de Joule. O equivalente energético assim obtido, ε, para cada experiência é usado conjuntamente com a variação de temperatura corrigida, ΔT_{ad}, referente à reacção em causa para calcular o valor de entalpia para a reacção parcial, $\Delta_r H_i$, por aplicação das expressões 4.11 e 4.12, em que q é o calor envolvido na reacção e n é o número de moles de amostra.

$$q = \varepsilon \cdot \Delta T_{ad} \tag{4.11}$$

$$\Delta_r H_i = -\frac{q}{n} \tag{4.12}$$

Neste sistema calorimétrico, os erros inerentes a processos de evaporação, oxidação ou decomposição de solventes, por exposição ao ar, são minimizados por redução do número de aberturas do calorímetro durante uma experiência calorimétrica completa. Dado que o suporte de ampolas atrás descrito é removível, podem partir-se sucessivamente várias ampolas sem que se torne necessário abrir o calorímetro, com o consequente aumento de exposições do solvente ao ar atmosférico.

4.5. Testes ao sistema calorimétrico

O início dos estudos calorimétricos dos complexos metálicos descritos nesta dissertação, foi precedido pela realização de alguns ensaios para avaliação da reproducibilidade do sistema calorimétrico, testes de precisão, e para avaliar também a exactidão dos resultados obtidos, testes de exactidão.

Como teste de precisão realizaram-se calibrações eléctricas com diferentes intensidades de corrente e diferentes tempos, numa porção de 120,0 cm^3 de água desionizada, o mesmo volume com que se efectuaram as restantes experiências. A partir dos resultados obtidos, patentes nas tabelas 4.1 a 4.3, pode verificar-se uma incerteza da ordem dos 0,3 %, devida talvez apenas a erros fortuitos na execução dos ensaios, o que confirma a baixa variabilidade do sistema.

Tabela 4.1. Testes de precisão com água desionizada, 1ª série (I = 110 mA, t = 100 s e R = 42,84 Ω)

I / mA	t / s	Q / J	ΔT / K	ε / J·K^{-1}
111,05	99,97	52,815	0,09097	580,57
110,10	99,95	51,905	0,09007	576,27
110,11	100,00	51,940	0,08993	577,56
110,36	99,97	52,161	0,09045	576,68
110,40	99,98	52,204	0,09073	575,37
110,65	99,99	52,446	0,09093	576,77

$\langle\varepsilon\rangle$ = 577,2 ± 1,5 J·K^{-1}

Tabela 4.2. Testes de precisão com água desionizada, 2ª série (I = 74 mA, t = 60 s e R = 42,84 Ω)

I / mA	t / s	Q / J	ΔT / K	ε / J·K^{-1}
73,874	59,99	14,025	0,02423	578,84
73,759	60,03	13,991	0,02421	577,90
73,760	60,01	13,987	0,02431	575,35
73,758	60,01	13,986	0,02427	576,26
73,758	55,52	12,939	0,02237	578,43
73,755	59,99	13,980	0,02424	576,74

$\langle\varepsilon\rangle$ = 577,2 ± 1,1 J·K^{-1}

Tabela 4.3. Testes de precisão com água desionizada, 3ª série (R = 42,84 Ω)

I / mA	t / s	Q / J	ΔT / K	ε / J·K^{-1}
55,490	99,97	13,187	0,02289	576,11
74,014	99,97	23,461	0,04053	578,86
92,504	100,00	36,658	0,06327	579,39
55,578	59,99	7,9384	0,01363	582,42
92,639	60,00	22,059	0,03815	578,22
110,82	59,99	31,562	0,05459	578,16
55,392	30,03	3,9473	0,00689	572,90
110,83	30,01	15,792	0,02712	582,29
92,324	30,01	10,958	0,01901	576,45
73,869	30,01	7,0152	0,01199	585,09

$\langle\varepsilon\rangle$ = 579,0 ± 2,2 J·K^{-1}

Algumas substâncias de teste, ou padrões secundários, têm sido adoptadas na avaliação da exactidão de calorímetros de solução. Dessas substâncias destaca-se o THAM, tris(hidroximetil)aminometano, cuja reacção em HCl 0,1000 mol.dm^{-3} desempenha um papel de referência para testes de exactidão,[1] devido à reprodutibilidade do valor da respectiva entalpia da reacção. Todavia, tem sido sugerido que esta substância não tem o comportamento ideal para ser utilizado como substância padrão. Um padrão, mesmo um padrão secundário, deve obedecer a alguns critérios,[9] de que se destaca a facilidade de obtenção de amostras perfeitamente puras. Contudo, segundo alguns estudos, o THAM contém frequentemente moléculas de solvente oclusas,[10] e hidrata-se com basta facilidade. A presença de água ou outro solvente tem uma influência acentuada no calor de reacção do THAM em HCl, pelo que se impõe um cuidado muito especial na sua purificação e condicionamento.

Neste trabalho, amostras comerciais de THAM (Merck, *padrão calorimétrico*) foram sujeitas a tratamento prévio de secagem. Esse procedimento consistiu em submeter a aquecimento, a 80 °C, amostras pulverizadas, durante 24 h, após o que se procedeu a nova pulverização e secagem sobre gel de sílica e pentóxido de fósforo durante 48 h, em exsicador sob vazio. A solução de HCl foi preparada a partir de uma solução padrão *Titrisol*, Merck.

Os resultados das experiências do teste de exactidão efectuado sobre este sistema calorimétrico são apresentados na tabela 4.4. Salienta-se a grande concordância entre o valor obtido e o seleccionado por alguns autores,[1,11] - (29770 ± 32) J·mol^{-1}, bem como a

proximidade relativamente a valores determinados anteriormente, como se pode verificar a partir da tabela 4.5.

Tabela 4.4. Resultados dos Testes de Exactidão com THAM (tris(hidroximetil)aminometano) em HCl (0,1000 mol·dm^{-3})

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$-\Delta_r H$ / kJ·mol^{-1}
0,44173	0,18864	110,81	207,30	0,18957	575,22	29,757
0,57141	0,24386	110,79	266,62	0,24345	575,88	29,771
0,41221	0,17599	110,90	192,45	0,17611	575,77	29,777
0,67796	0,28916	110,96	316,10	0,28926	576,39	29,780
0,32219	0,13759	110,23	150,42	0,13626	574,63	29,726
0,37880	0,16226	110,62	178,26	0,16289	573,69	29,768

$\Delta_r H$ = - (29,763 ± 0,016) kJ.mol^{-1}

Tabela 4.5. Resumo de resultados publicados anteriormente para a reacção deTHAM (tris(hidroximetil)aminometano) em HCl (0,1000 mol·dm^{-3})

Ano	Autor	$-\Delta_r H$ / kJ·mol^{-1}
1964	Irving *et al.*[12]	29,723 ± 0,033
1965	Gunn[9]	29,736 ± 0,004
1966	Sunner *et al.*[13]	29,752 ± 0,004
1969	Hill *et al.*[14]	29,744 ± 0,006
1970	Gunn[15]	29,735 ± 0,003
1973	Brunetti *et al.*[16]	29,791 ± 0,031
1973	Kilday *et al.*[17]	29,765 ± 0,004
1973	Christensen *et al.*[18]	29,748 ± 0,013
1975	Eatough *et al.*[19]	29,765 ± 0,017
1977	Rychly *et al.*[20]	29,739 ± 0,020 29,765 ± 0,020 29,790 ± 0,026
1977	Montgomery *et al.*[21]	29,743 ± 0,048 29,771 ± 0,032
1981	Vanderzee *et al.*[22]	29,782 ± 0,014
1982	Ferrão[23]	29,756 ± 0,024
1985	Ribeiro da Silva[8]	29,754 ± 0,006
1986	Reis[24]	29,736 ± 0,016
1989	Matos[25]	29,746 ± 0,069
1995	Santos[7]	29,761 ± 0,047 29,752 ± 0,022*
1996	Gonçalves[26]	29,769 ± 0,012

* valor obtido usando o sistema calorimétrico descrito neste trabalho

4.6. Resultados experimentais

No âmbito desta dissertação procedeu-se à determinação das entalpias de solução e reacção para trinta complexos metálicos (de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II)) e à subsequente determinação das entalpias de formação padrão, na fase cristalina, a 298,15 K. Os compostos estudados e seus acrónimos constam da tabela 4.6.

Tabela 4.6. Acrónimos dos complexos estudados por calorimetria de solução-reacção.

Composto	Acrónimo	Composto	Acrónimo
Ni[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	$NiBMT_2$	Cu[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuFET_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$NiBNP_2$	Cu[(2-frl) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuFIB_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$NiBNB_2$	Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuPVET_2$
Ni[Ph CO N CS $N(^nHx)_2]_2$	$NiBHX_2$	Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuPVNP_2$
Ni[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$NiFET_2$	Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$CuPVNB_2$
Ni[(2-frl) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$NiFIB_2$	Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuPVIB_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$NiPVET_2$	Zn[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$ZnBET_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$NiPVNP_2$	Zn[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$ZnBNP_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$NiPVNB_2$	Zn[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$ZnBIB_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$NiPVIB_2$	Zn[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$ZnFET_2$
Cu[Ph CO N CO $N(Et)_2]_2$	$CuBETU_2$	Zn[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$ZnPVNP_2$
Cu[Ph CO N CO $N(^iBu)_2]_2$	$CuBIBU_2$	Pb[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$PbBET_2$
Cu[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	$CuBMT_2$	Pb[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$PbBNP_2$
Cu[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuBNP_2$	Pb[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbBIB_2$
Cu[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$CuBNB_2$	Pb[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbPVIB_2$

Para cada um destes complexos foi idealizada uma reacção hipotética do tipo da equação 4.1. Tentou-se que cada reacção fosse tão semelhante quanto possível à reacção de síntese do complexo. Assim, de um dos lados da reacção usou-se água, acetato metálico e ligando, e do outro usou-se ácido acético e o próprio complexo, nas proporções indicadas nos esquemas reaccionais gerais das figuras 4.5 a 4.8.

Foi escolhido um solvente, para cada série experimental, capaz de solubilizar rapidamente todos os intervenientes, pela ordem estabelecida no esquema da reacção.

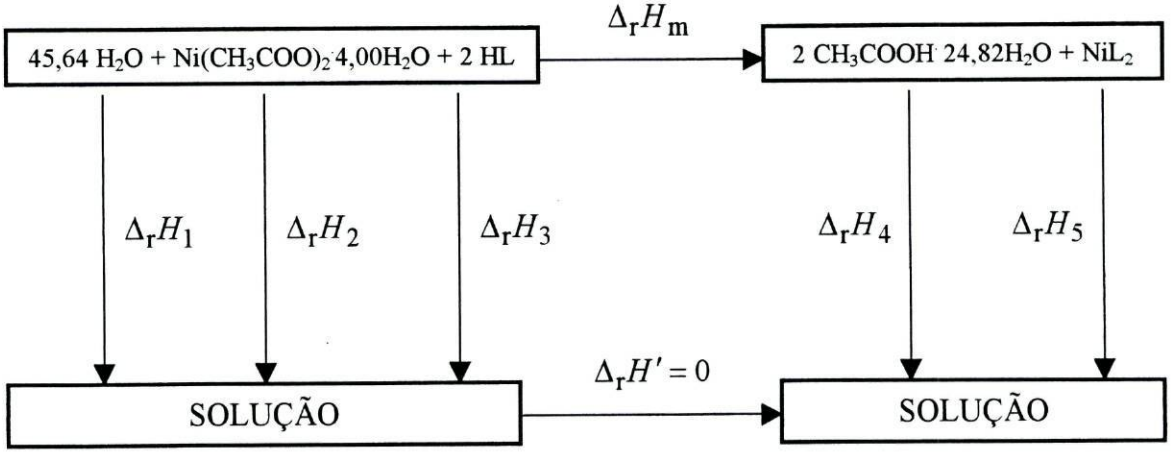


Figura 4.5. Esquema reaccional para complexos de níquel (II)

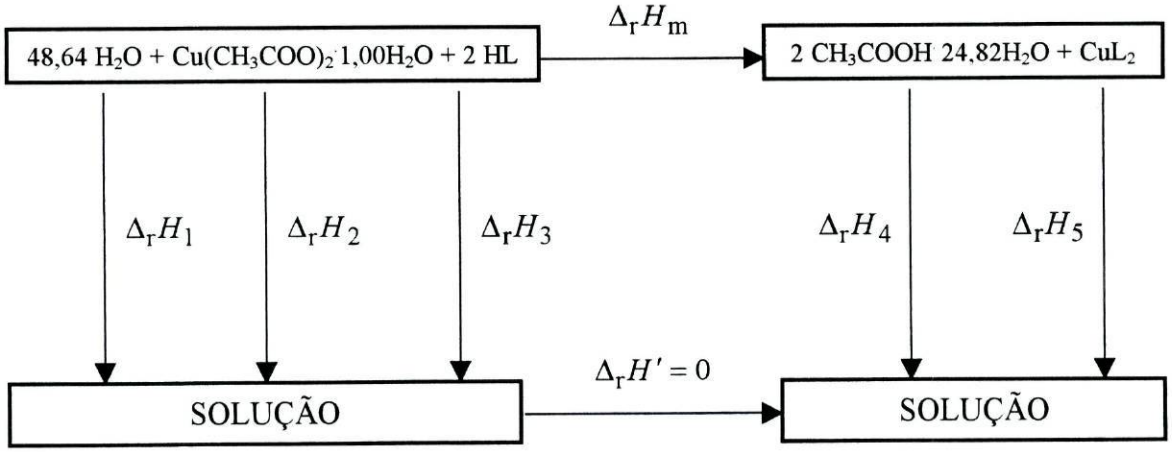


Figura 4.6. Esquema reaccional para complexos de cobre (II)

O solvente adoptado para todos os estudos, excepto os referentes ao $CuBETU_2$ e ao $CuBIBU_2$, foi a N,N-dimetilformamida (p.a., Merck), sem purificação adicional, condicionada sobre filtros moleculares do tipo A4. Em algumas experiências foi usado o mesmo solvente proveniente de outra marca (p.a., Riedel-de-Haen).

Nos estudos de $CuBETU_2$ e $CuBIBU_2$, foi utilizado como solvente uma mistura de 1,4-dioxano e HCl 4,202 $mol{\cdot}dm^{-3}$, na proporção de 3:1 (v:v). A solução de HCl foi preparada a partir de HCl (Merck, p.a., 36%), por diluição, tendo sido titulada com bórax.

Os sais metálicos foram condicionados em exsicador sobre gel de sílica, tendo sido previamente pulverizados. Os graus de hidratação dos diversos sais foram confirmados por titulação com EDTA, pelos procedimentos descritos por Flaschka.[27] O ácido acético utilizado,

2,0000 mol.dm^{-3}, foi preparado a partir de ampolas para preparação de soluções padrão (Merck, Titrisol).

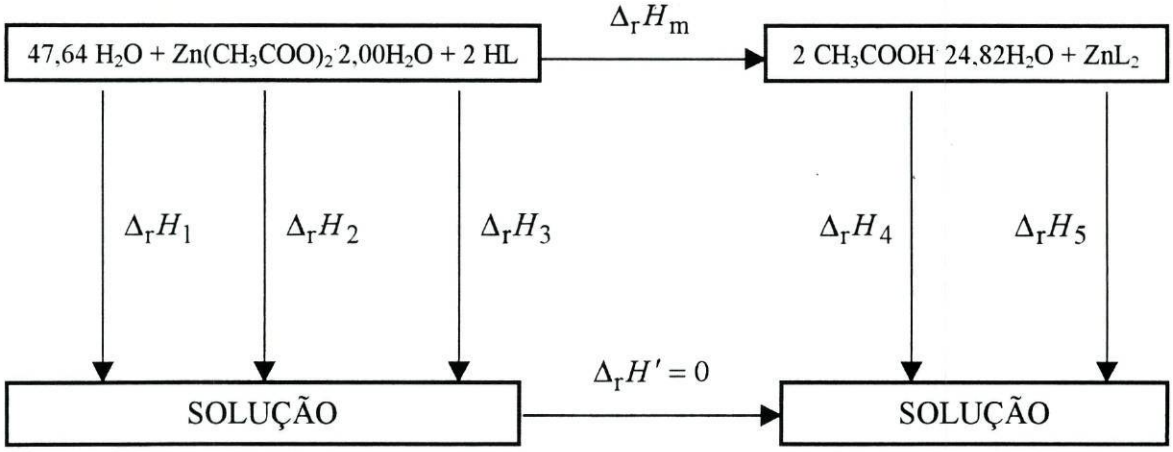


Figura 4.7. Esquema reaccional para complexos de zinco (II)

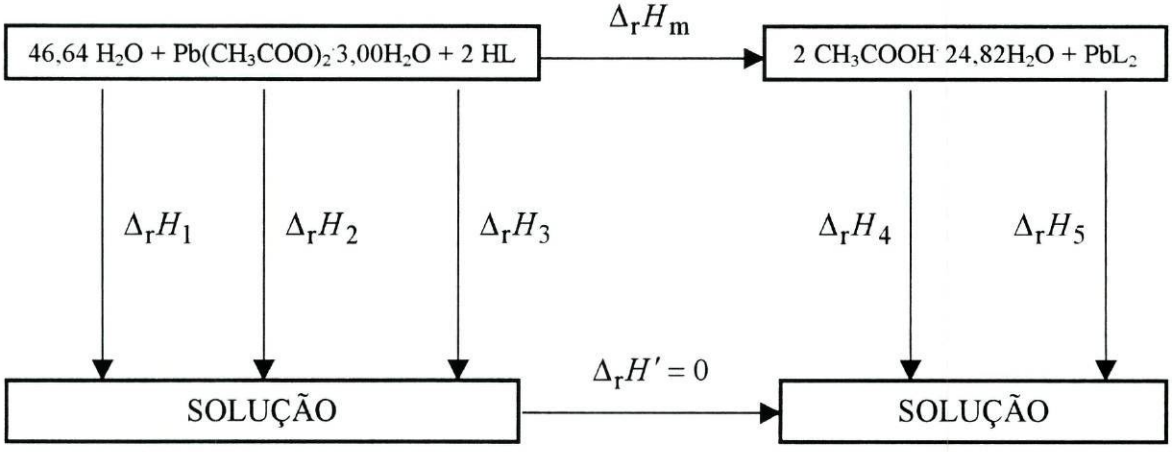


Figura 4.8. Esquema reaccional para complexos de chumbo (II)

Os resultados individuais obtidos experimentalmente são apresentados nas tabelas 4.8 e seguintes. Os valores de $\Delta_r H_m$ calculados para cada estudo, a partir das equações 4.13 a 4.16, e resumidos em tabelas, vêm afectados de uma incerteza que corresponde, como é prática termoquímica,[28,29] ao dobro do desvio padrão da média das determinações.

$$\Delta_r H_m\,(NiL_2) = 45{,}64\,\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + 2\,\Delta_r H_3 - 2\,\Delta_r H_4 - \Delta_r H_5 \qquad (4.13)$$

$$\Delta_r H_m\,(CuL_2) = 48{,}64\,\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + 2\,\Delta_r H_3 - 2\,\Delta_r H_4 - \Delta_r H_5 \qquad (4.14)$$

$$\Delta_r H_m\,(ZnL_2) = 47{,}64\,\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + 2\,\Delta_r H_3 - 2\,\Delta_r H_4 - \Delta_r H_5 \qquad (4.15)$$

$$\Delta_r H_m\,(PbL_2) = 46{,}64\,\Delta_r H_1 + \Delta_r H_2 + 2\,\Delta_r H_3 - 2\,\Delta_r H_4 - \Delta_r H_5 \qquad (4.16)$$

Estes valores, bem como os dados auxiliares presentes na tabela 4.7, foram aplicados às equações 4.17 a 4.20, obtidas a partir dos ciclos das figuras 4.5 a 4.8, para determinar a entalpia molar de formação padrão de cada complexo, no estado cristalino, $\Delta_f H^o_m\,(cr)$.

$$\Delta_f H^o_m\,(NiL_2,cr) = \Delta_r H_m + \Delta_f H^o_m\,(Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O,cr)$$
$$+ 2\,\Delta_f H^o_m\,(HL,cr) - 4\,\Delta_f H^o_m\,(H_2O,l) - 2\,\Delta_f H^o_m\,(CH_3COOH\,em\,24{,}82H_2O) \qquad (4.17)$$

$$\Delta_f H^o_m\,(CuL_2,cr) = \Delta_r H_m + \Delta_f H^o_m\,(Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O,cr)$$
$$+ 2\,\Delta_f H^o_m\,(HL,cr) - \Delta_f H^o_m\,(H_2O,l) - 2\,\Delta_f H^o_m\,(CH_3COOH\,em\,24{,}82H_2O) \qquad (4.18)$$

$$\Delta_f H^o_m\,(ZnL_2,cr) = \Delta_r H_m + \Delta_f H^o_m\,(Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2{,}00H_2O,cr)$$
$$+ 2\,\Delta_f H^o_m\,(HL,cr) - 2\,\Delta_f H^o_m\,(H_2O,l) - 2\,\Delta_f H^o_m\,(CH_3COOH\,em\,24{,}82H_2O) \qquad (4.19)$$

$$\Delta_f H^o_m\,(PbL_2,cr) = \Delta_r H_m + \Delta_f H^o_m\,(Pb(CH_3COO)_2{\cdot}3{,}00H_2O,cr)$$
$$+ 2\,\Delta_f H^o_m\,(HL,cr) - 3\,\Delta_f H^o_m\,(H_2O,l) - 2\,\Delta_f H^o_m\,(CH_3COOH\,em\,24{,}82H_2O) \qquad (4.20)$$

Tabela 4.7. Entalpias molares de formação padrão, a T = 298,15 K (dados auxiliares)

Composto	$\Delta_f H^o_m$ / kJ.mol^{-1}
H_2O, l[30]	-285,83 ± 0,04
$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00\,H_2O$[7]	-2168,2 ± 1,0
$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00\,H_2O$[30]	-1189,1 ± 0,5
$Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2{,}00\,H_2O$[30]	-1672,3 ± 0,5
$Pb(CH_3COO)_2{\cdot}3{,}00\,H_2O$[30]	-1851,50 ± 0,05
CH_3COOH *em* 20,00 H_2O[30]	-485,039 ± 0,10
CH_3COOH *em* 25,00 H_2O[30]	-485,160 ± 0,10
CH_3COOH *em* 24,82 H_2O[30]	-485,156 ± 0,10

4.6.1. Estudo de benzoilureatos de cobre

4.6.1.1. $CuBETU_2$

Tab 4.8. H_2O (M = 18,0153 g·mol^{-1}) em HCl/dioxano. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,30004	0,04641	154,83	17,03	0,04726	352,8	-0,9831
0,30322	0,04730	-	-	-	354,5	-0,9961
0,29203	0,04589	154,85	16,01	0,04389	357,2	-1,0113
0,27734	0,04419	154,89	18,01	0,04999	353,0	-1,0132
0,30926	0,04979	154,88	17,98	0,04998	352,4	-1,0222

$\Delta_r H_i$ = -1,005 ± 0,014 kJ·mol^{-1}

Tab 4.9. $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$ (M = 199,651 g·mol^{-1}) em HCl/dioxano + H_2O. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,09248	-0,01952	96,737	17,01	0,01879	346,0	14,580
0,06068	-0,01281	154,82	12,96	0,03561	356,3	15,016
0,07896	-0,01673	96,702	16,17	0,01652	373,8	15,813
0,07172	-0,01604	96,711	15,02	0,01609	356,6	15,921
0,06113	-0,01399	-	-	-	353,6	16,154
0,08045	-0,01887	96,743	14,95	0,01587	360,1	16,862

$\Delta_r H_i$ = 15,72 ± 0,67 kJ·mol^{-1}

Tab 4.10. HBETU (M = 220,272 g·mol^{-1}) em HCl/dioxano + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,10908	-0,03431	-	-	-	352,6	24,431
0,12232	-0,03826	96,712	35,03	0,03765	355,4	24,487
0,12902	-0,04151	96,735	30,02	0,03299	347,8	24,645
0,09424	-0,03039	96,724	30,04	0,03285	349,4	24,819
0,13395	-0,04107	96,695	41,98	0,04354	368,2	24,865
0,11685	-0,03725	96,716	33,97	0,03649	355,6	24,972

$\Delta_r H_i$ = 24,70 ± 0,18 kJ·mol^{-1}

Tab 4.11. $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (M = 507,192 g·mol^{-1})em HCl/dioxano. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,11713	0,01640	96,734	15,03	0,01654	347,3	-24,662
0,19106	0,02696	135,46	12,01	0,02587	347,9	-24,899
0,37678	0,05238	154,88	20,03	0,05541	354,1	-24,971
0,19251	0,02695	135,47	12,11	0,02538	357,6	-25,393
0,28303	0,03929	154,85	14,00	0,03795	361,4	-25,436
0,24843	0,03529	154,88	12,02	0,03303	356,5	-25,687
0,19493	0,02950	154,86	12,02	0,03459	340,3	-26,124
0,13104	0,01929	116,10	15,00	0,02345	352,1	-26,291

$\Delta_r H_i$ = -25,43 ± 0,41 kJ·mol^{-1}

Tab 4.12. $CuBETU_2$ (M = 502,074 g·mol^{-1}) em HCl/dioxano + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,12347	-0,00642	58,027	17,50	0,00683	352,3	9,1982
0,07042	-0,00386	58,032	10,53	0,00424	341,6	9,4002
0,10299	-0,00529	-	-	-	365,5	9,4254
0,07913	-0,00401	58,025	11,04	0,00403	376,7	9,5839
0,12534	-0,00666	58,039	15,03	0,00566	365,3	9,7460

$\Delta_r H_i$ = 9,47 ± 0,18 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.13. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuBETU_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente†	Solução†	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	HCl/diox.	4.8	- 1,005 ± 0,014
2	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O$ (cr)	4.8	4.9	+ 15,72 ± 0,67
3	HBETU (cr)	4.9	4.10	+ 24,70 ± 0,18
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	HCl/diox.	4.11	- 25,43 ± 0,41
5	$CuBETU_2$ (cr)	4.11	4.12	+ 9,47 ± 0,18

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 57,6 ± 1,3

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 833,7 ± 9,7

† Nestas colunas são apresentados os números das tabelas correspondentes aos estudos das respectivas soluções

4.6.1.2. $CuBIBU_2$

Uma vez determinadas as entalpias das reacções parciais de solução da água e do sal, por um lado, e do ácido acético, por outro, procedeu-se a novo estudo em que se substituiu o ligando HBETU pelo ligando HBIBU e em que se estudou o complexo $CuBIBU_2$ em vez do anteriormente estudado $CuBETU_2$.

Tab 4.14. HBIBU (M = 276,379 g·mol^{-1}) em HCl/dioxano + H2O + $Cu(CH_3COO)_2$·1,00H_2O. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,12816	-0,03310	96,455	31,01	0,03290	358,1	25,564
0,13955	-0,03662	96,477	34,18	0,03657	355,3	25,768
0,12130	-0,03213	96,536	34,23	0,03687	353,3	25,867
0,07929	-0,02084	96,507	17,97	0,01919	356,2	25,874
0,10409	-0,02755	96,471	25,83	0,02745	357,6	26,163
0,12825	-0,03418	96,529	32,02	0,03425	355,8	26,205
0,12232	-0,03287	96,480	32,02	0,03416	356,3	26,465

$\Delta_r H_i$ = 25,99 ± 0,23 kJ·mol^{-1}

Tab 4.15. $CuBIBU_2$ (M = 614,288 g·mol^{-1}) em HCl/dioxano + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,04982	-0,00457	57,876	31,19	0,01151	370,7	20,889
0,05397	-0,00523	57,897	30,09	0,01157	356,0	21,193
0,05211	-0,00497	57,884	31,20	0,01166	366,2	21,452
0,04694	-0,00474	57,921	30,21	0,01160	356,8	22,135
0,04130	-0,00415	57,876	31,16	0,01176	362,5	22,375
0,03407	-0,00347	57,904	25,19	0,00956	360,8	22,575

$\Delta_r H_i$ = 21,77 ± 0,56 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.16. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuBIBU_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	HCl/diox.	4.8	- 1,005 ± 0,014
2	$Cu(CH_3COO)_2$·1,00H_2O (cr)	4.8	4.9	+ 15,72 ± 0,67
3	HBIBU (cr)	4.9	4.14	+ 25,99 ± 0,23
4	CH_3COOH·24,82H_2O (l)	HCl/diox.	4.11	- 25,43 ± 0,41
5	$CuBIBU_2$ (cr)	4.11	4.15	+ 21,77 ± 0,56

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 47,9 ± 1,4

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 1050,6 ± 12,1

4.6.2. Estudo de benzoiltioureatos metálicos

4.6.2.1. Complexos derivados de HBET ($ZnBET_2$ e $PbBET_2$)

Tab 4.17. H_2O (M = 18,0153 g mol^{-1}) em DMF. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,26459	0,16824	96,395	15,25	0,01929	300,0	-3,437
0,30212	0,18959	96,484	30,02	0,03734	305,7	-3,456
0,24723	0,15583	96,025	12,01	0,01476	306,4	-3,480
0,23340	0,14941	96,609	30,03	0,03784	302,5	-3,488
0,36495	0,23215	-	-	-	305,2	-3,497
0,32633	0,20961	96,934	44,99	0,05700	302,9	-3,505
0,29660	0,29660	96,056	11,99	0,01446	312,4	-3,560
0,24417	0,15763	96,185	20,00	0,02468	306,2	-3,561

$\Delta_r H_i$ = -3,498 ± 0,031 kJ mol^{-1}

Tab 4.18. $Zn(CH_3COO)_2 2,00H_2O$ (M = 219,51 g mol^{-1}) em DMF + H_2O. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,16181	-0,04733	96,933	24,95	0,03151	303,8	19,51
0,13413	-0,04003	96,975	25,05	0,03176	302,9	19,84
0,17550	-0,05268	97,023	40,03	0,05268	304,7	20,07
0,17683	-0,05294	97,024	39,99	0,05032	305,5	20,08
0,28966	-0,08696	97,035	60,01	0,07516	307,0	20,23
0,19461	-0,05985	96,923	25,00	0,03186	301,0	20,32

$\Delta_r H_i$ = 20,01 ± 0,24 kJ mol^{-1}

Tab 4.19. $Pb(CH_3COO)_2 3,00H_2O$ (M = 379,3 g mol^{-1}) em DMF + H_2O. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,45142	-0,10036	96,037	20,17	0,02492	304,9	25,74
0,23847	-0,05351	96,188	20,03	0,02463	307,3	26,16
0,47987	-0,11090	-	-	-	301,9	26,46
0,27924	-0,06768	96,491	14,95	0,01962	289,7	26,64
0,41408	-0,09624	96,039	20,01	0,02490	302,7	26,69
0,26896	-0,06328	96,613	19,98	0,02499	304,8	27,20

$\Delta_r H_i$ = 26,48 ± 0,41 kJ mol^{-1}

Tab 4.20. HBET (M = 236,338 g·mol^{-1}) em DMF + H2O + $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,07326	-0,01593	97,031	30,03	0,03778	305,6	15,71
0,09978	-0,02175	97,025	30,02	0,03737	308,8	15,91
0,10513	-0,02394	96,983	25,01	0,03159	304,1	16,37
0,11129	-0,02567	96,938	25,04	0,03167	303,4	16,54
0,10951	-0,02553	96,923	25,05	0,03164	303,8	16,74

$\Delta_r H_i$ = 16,25 ± 0,39 kJ·mol^{-1}

Tab 4.21. HBET (M = 236,338 g·mol^{-1}) em DMF + H2O + $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,04247	-0,00728	96,033	15,00	0,01852	305,0	12,36
0,03632	-0,00632	96,182	20,01	0,02478	305,1	12,55
0,07867	-0,01457	96,390	11,99	0,01518	299,7	13,12
0,05802	-0,01089	96,514	20,04	0,02503	304,6	13,51
0,07357	-0,01442	96,618	20,04	0,02537	301,2	13,95
0,09682	-0,01903	95,991	20,26	0,02519	302,7	14,06

$\Delta_r H_i$ = 13,26 ± 0,58 kJ·mol^{-1}

Tab 4.22. $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (M = 507,192 g·mol^{-1}) em DMF. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,38776	0,23148	96,719	30,07	0,03772	304,6	-92,21
0,22162	0,13285	95,717	15,01	0,01840	305,2	-92,80
0,31677	0,19170	96,495	25,03	0,03127	304,4	-93,43
0,18936	0,11525	96,793	45,01	0,05689	302,7	-93,45
0,23628	0,14344	96,627	29,90	0,03733	305,4	-94,04
0,23935	0,14485	96,693	30,04	0,03739	306,8	-94,16
0,14644	0,09078	96,760	45,00	0,05724	300,6	-94,51
0,14466	0,08991	96,898	45,01	0,05709	302,3	-95,30
0,18589	0,11338	96,391	20,03	0,02458	309,2	-95,66
0,39584	0,24030	95,601	17,99	0,02161	310,7	-95,67
0,09193	0,05720	96,752	26,85	0,03380	303,7	-95,84

$\Delta_r H_i$ = -94,28 ± 0,75 kJ·mol^{-1}

Tab 4.23. $ZnBET_2$ (M = 536,03 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,15430	-0,02054	-	-	-	304,2	21,71
0,15758	-0,02102	96,815	22,25	0,02799	304,3	21,76
0,10892	-0,01498	96,883	25,02	0,03163	303,2	22,35
0,15093	-0,02101	96,807	25,02	0,03157	303,3	22,63
0,11992	-0,01664	96,751	20,03	0,02512	304,8	22,67
0,12635	-0,01758	96,762	18,00	0,02264	304,1	22,67

$\Delta_r H_i$ = 22,30 ± 0,37 kJ·mol^{-1}

Tab 4.24. $PbBET_2$ (M = 677,8 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,09038	-0,01124	96,702	16,02	0,02071	295,4	24,90
0,12913	-0,01597	96,386	20,01	0,02521	301,2	25,25
0,14498	-0,01782	96,241	12,02	0,01497	303,7	25,31
0,11538	-0,01428	96,489	19,95	0,02509	302,3	25,36
0,15749	-0,01984	95,703	15,01	0,01881	298,5	25,49

$\Delta_r H_i$ = 25,26 ± 0,20 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.25. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $ZnBET_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.17	- 3,498 ± 0,031
2	$Zn(CH_3COO)_2{\cdot}2{,}00H_2O$ (cr)	4.17	4.18	+ 20,01 ± 0,24
3	HBET (cr)	4.18	4.20	+ 16,25 ± 0,39
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.22	- 94,28 ± 0,75
5	$ZnBET_2$ (cr)	4.22	4.23	+ 22,30 ± 0,37

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 52,1 ± 2,3

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 481,2 ± 6,3

Tabela 4.26. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $PbBET_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.17	- 3,498 ± 0,031
2	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O$ (cr)	4.17	4.19	+ 26,48 ± 0,41
3	HBET (cr)	4.19	4.21	+ 13,26 ± 0,58
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.22	- 94,28 ± 0,75
5	$PbBET_2$ (cr)	4.22	4.24	+ 25,26 ± 0,20

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 53,2 ± 2,4

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 373,6 ± 6,3

4.6.2.2. Complexos derivados de HBIB ($ZnBIB_2$ e $PbBIB_2$)

Tab 4.27. HBIB (M = 292,445 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14583	-0,03240	96,366	20,37	0,02594	297,8	19,35
0,16681	-0,03715	96,331	24,99	0,03123	303,3	19,75
0,14952	-0,03370	96,354	25,02	0,03147	301,4	19,87
0,14940	-0,03396	96,331	25,01	0,03169	299,1	19,88
0,15135	-0,03449	96,317	25,00	0,03167	299,1	19,93

$\Delta_r H_i$ = 19,76 ± 0,21 kJ·mol^{-1}

Tab 4.28. HBIB (M = 292,445 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14924	-0,02747	96,254	25,02	0,03141	301,4	16,22
0,14706	-0,02703	96,267	25,01	0,03120	303,4	16,31
0,14033	-0,02623	96,313	25,04	0,03157	300,5	16,42
0,14621	-0,02753	96,291	25,03	0,03153	300,6	16,55
0,15013	-0,02827	96,309	25,02	0,03145	301,4	16,60

$\Delta_r H_i$ = 16,42 ± 0,14 kJ·mol^{-1}

Tab 4.29. $ZnBIB_2$ (M = 648,26 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,16111	-0,02552	96,381	25,00	0,03160	300,1	27,20
0,16671	-0,02348	96,374	24,96	0,03144	301,1	27,50
0,16812	-0,02372	96,350	25,82	0,03237	302,4	27,66
0,16251	-0,02288	96,471	25,02	0,03136	303,2	27,68
0,16399	-0,02357	96,474	25,01	0,03174	299,5	27,91

$\Delta_r H_i$ = 27,59 ± 0,24 kJ·mol^{-1}

Tab 4.30. $PbBIB_2$ (M = 790,1 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 40,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,19910	-0,02914	96,150	23,99	0,03042	297,8	34,34
0,20030	-0,02945	-	-	-	298,1	34,55
0,20266	-0,02990	96,133	25,03	0,03176	297,4	34,59
0,19827	-0,02969	96,199	25,02	0,03189	296,5	34,99
0,20281	-0,03020	96,167	25,00	0,03146	300,1	35,22

$\Delta_r H_i$ = 34,74 ± 0,32 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.31. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $ZnBIB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.17	- 3,498 ± 0,031
2	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$ (cr)	4.17	4.18	+ 20,01 ± 0,24
3	HBIB (cr)	4.18	4.27	+ 19,76 ± 0,21
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.22	- 94,28 ± 0,75
5	$ZnBIB_2$ (cr)	4.22	4.29	+ 27,59 ± 0,24

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 53,9 ± 2,2

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 722,5 ± 7,2

Tabela 4.32. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $PbBIB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.17	- 3,498 ± 0,031
2	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$ (cr)	4.17	4.19	+ 26,48 ± 0,41
3	HBIB (cr)	4.19	4.28	+ 16,42 ± 0,14
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.22	- 94,28 ± 0,75
5	$PbBIB_2$ (cr)	4.22	4.30	+ 34,74 ± 0,32

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 49,8 ± 2,2

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 619,9 ± 7,1

4.6.3. Estudo de furoiltioureatos metálicos

4.6.3.1. Complexos derivados de HFET ($NiFET_2$, $CuFET_2$ e $ZnFET_2$)

Foram feitas novas medições de alguns parâmetros, como a entalpia de solução da água e do ácido acético em N,N-dimetilformamida, que serão usados em todos os estudos posteriores. Tendo-se verificado que os valores referentes aos sais de zinco e chumbo não variaram relativamente aos estudos anteriores, optou-se por se usar os valores obtidos a partir das tabelas 4.17 e 4.18, dispensando nova determinação.

Tab 4.33. H_2O (M = 18,0153 g mol^{-1}) em DMF. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,27660	0,17638	-	-	-	303,9	-3,491
0,23675	0,15141	110,76	88,02	0,15237	303,6	-3,498
0,26385	0,16881	110,32	95,00	0,16293	304,0	-3,504
0,28800	0,18409	110,45	105,98	0,18199	304,3	-3,504
0,23805	0,15285	110,33	134,95	0,23226	303,0	-3,520
0,26478	0,17076	110,29	104,97	0,18008	303,8	-3,529
0,27621	0,17802	110,29	102,89	0,17624	304,2	-3,532
0,29150	0,18816	110,33	109,93	0,18843	304,2	-3,538

$\Delta_r H_i$ = -3,514 ± 0,012 kJ mol^{-1}

Tab 4.34. $Cu(CH_3COO)_2 1{,}00H_2O$ (M = 199,651 g mol^{-1}) em DMF + H_2O. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,04528	0,00581	73,503	91,82	0,07059	301,1	-7,712
0,05336	0,00710	73,870	60,00	0,04636	302,6	-8,037
0,04768	0,00681	55,343	60,03	0,02592	303,9	-8,665
0,05830	0,00843	73,706	59,98	0,04618	302,3	-8,726
0,04733	0,00704	55,143	59,99	0,02560	305,3	-9,065

$\Delta_r H_i$ = -8,44 ± 0,49 kJ mol^{-1}

Tab 4.35. $Ni(CH_3COO)_2 4{,}00H_2O$ (M = 248,844 g mol^{-1}) em DMF + H_2O. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,05862	-0,02282	73,830	60,00	0,04650	301,3	29,19
0,07125	-0,02820	73,716	59,83	0,04638	300,3	29,58
0,06718	-0,02656	73,801	59,99	0,04626	302,6	29,77
0,08682	-0,03463	73,838	60,03	0,04644	301,9	29,97
0,08933	-0,03561	73,717	60,01	0,04603	303,5	30,11
0,06889	-0,02821	73,828	59,99	0,04632	302,4	30,82

$\Delta_r H_i$ = 29,90 ± 0,45 kJ mol^{-1}

Tab 4.36. HFET (M = 226,299 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,10141	-0,00647	73,495	65,19	0,04985	302,6	4,369
0,12797	-0,00820	73,754	60,02	0,04600	304,1	4,409
0,07821	-0,00498	55,149	59,99	0,02554	306,0	4,410
0,09777	-0,00654	55,340	70,01	0,03019	304,2	4,606
0,08934	-0,00623	73,872	60,01	0,04610	304,3	4,802
0,11185	-0,00813	73,651	59,99	0,04617	301,9	4,967
0,11042	-0,00864	73,562	60,03	0,04631	300,5	5,321
0,12044	-0,00948	73,537	60,02	0,04589	303,0	5,397
0,10585	-0,00883	73,572	101,94	0,07780	303,8	5,736

$\Delta_r H_i$ = 4,89 ± 0,33 kJ mol^{-1}

Tab 4.37. HFET (M = 226,299 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,11274	-0,02245	73,788	59,99	0,04635	301,9	13,60
0,10822	-0,02238	73,869	60,00	0,04613	304,0	14,23
0,12265	-0,02559	73,842	59,94	0,04638	301,9	14,25
0,10888	-0,02247	73,830	58,38	0,04465	305,3	14,26
0,11239	-0,02371	73,799	60,01	0,04607	303,9	14,51

$\Delta_r H_i$ = 14,17 ± 0,30 kJ mol^{-1}

Tab 4.38. HFET (M = 226,299 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,12864	-0,02188	91,970	49,90	0,05930	304,9	11,74
0,11239	-0,01934	91,950	49,80	0,05932	304,1	11,84
0,11374	-0,01975	92,044	49,88	0,05990	302,2	11,88
0,12796	-0,02212	91,969	49,98	0,05946	304,6	11,92
0,13454	-0,02345	91,967	49,80	0,05907	305,5	12,05

$\Delta_r H_i$ = 11,88 ± 0,10 kJ mol^{-1}

Tab 4.39. $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (M = 507,192 g·mol^{-1}) em DMF. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,25363	0,15537	110,37	102,38	0,17721	301,5	-93,67
0,30225	0,18375	110,72	108,97	0,18803	304,4	-93,84
0,26981	0,16433	110,69	94,98	0,16410	303,8	-93,85
0,29398	0,17920	110,73	103,01	0,17758	304,7	-94,20
0,25674	0,15693	110,69	90,90	0,15682	304,2	-94,32

$\Delta_r H_i$ = -93,98 ± 0,24 kJ·mol^{-1}

Tab 4.40. $CuFET_2$ (M = 514,129 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,13681	-0,02119	73,547	74,97	0,05721	303,7	24,18
0,12994	-0,02039	73,561	74,97	0,05746	302,5	24,40
0,09798	-0,01544	73,577	74,99	0,05746	302,7	24,52
0,14017	-0,02226	73,573	74,97	0,05727	303,6	24,71
0,13865	-0,02241	110,36	50,22	0,08626	303,8	25,24

$\Delta_r H_i$ = 24,61 ± 0,36 kJ·mol^{-1}

Tab 4.41. $NiFET_2$ (M = 509,276 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,13106	-0,01229	73,802	60,02	0,04609	303,9	14,51
0,13340	-0,01258	73,840	59,98	0,04601	304,5	14,62
0,15182	-0,01480	73,685	60,01	0,04586	304,4	15,11
0,13508	-0,01327	73,835	60,02	0,04626	303,0	15,16
0,13030	-0,01305	73,797	60,01	0,04621	303,0	15,45

$\Delta_r H_i$ = 14,97 ± 0,35 kJ·mol^{-1}

Tab 4.42. $ZnFET_2$ (M = 515,97 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,12813	-0,01283	92,035	49,77	0,05916	305,3	15,77
0,12088	-0,01220	128,87	45,01	0,10467	305,9	15,93
0,12562	-0,01284	92,030	50,07	0,05910	307,4	16,21
0,14366	-0,01472	92,004	50,09	0,05915	307,1	16,24
0,12706	-0,01316	91,983	50,16	0,05960	305,0	16,30
0,15468	-0,01648	91,957	49,88	0,05872	307,7	16,92

$\Delta_r H_i$ = 16,23 ± 0,32 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.43 Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiFET_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HFET (cr)	4.35	4.37	+ 14,17 ± 0,30
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiFET_2$ (cr)	4.39	4.41	+ 14,97 ± 0,35

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 70,8 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 596,5 ± 6,8

Tabela 4.44. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuFET_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HFET (cr)	4.34	4.36	+ 4,89 ± 0,33
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuFET_2$ (cr)	4.39	4.40	+ 24,61 ± 0,36

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = - 6,3 ± 1,2

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 552,0 ± 6,7

Tabela 4.45 Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $ZnFET_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.18	+ 20,01 ± 0,24
3	HFET (cr)	4.18	4.38	+ 11,88 ± 0,10
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$ZnFET_2$ (cr)	4.39	4.42	+ 16,23 ± 0,32

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 48,1 ± 0,9

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 694,5 ± 6,7

4.6.3.2. Complexos derivados de HFIB ($NiFIB_2$ e $CuFIB_2$)

Tab 4.46. HFIB (M = 282,407 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14695	-0,01027	92,115	49,95	0,05977	303,8	5,996
0,15553	-0,01130	-	-	-	303,7	6,232
0,14905	-0,01115	92,070	49,92	0,05987	302,8	6,397
0,17531	-0,01349	91,906	50,06	0,06026	300,6	6,532
0,13945	-0,01097	92,075	50,00	0,06003	302,5	6,720

$\Delta_r H_i = 6{,}38 \pm 0{,}25$ kJ·mol^{-1}

Tab 4.47. HFIB (M = 282,407 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,15607	-0,02561	92,081	50,52	0,06116	300,0	13,90
0,16437	-0,02672	92,060	50,17	0,06010	303,1	13,91
0,17283	-0,02820	91,545	49,99	0,05886	304,9	14,05
0,16254	-0,02691	91,930	50,29	0,05959	305,5	14,29
0,17606	-0,02986	92,052	50,29	0,06029	302,8	14,50

$\Delta_r H_i = 14{,}13 \pm 0{,}23$ kJ·mol^{-1}

Tab 4.48. $CuFIB_2$ (M = 626,344 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,15452	-0,01658	91,994	50,04	0,05992	302,8	20,35
0,14686	-0,01595	92,024	50,16	0,05970	304,8	20,74
0,15486	-0,01683	92,055	50,09	0,05960	305,1	20,77
0,15654	-0,01705	91,973	49,79	0,05925	304,5	20,77
0,15124	-0,01652	-	-	-	304,8	20,86

$\Delta_r H_i = 20{,}70 \pm 0{,}18$ kJ·mol^{-1}

Tab 4.49. $NiFIB_2$ (M = 621,491 g mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,13435	-0,01200	92,039	49,92	0,05915	306,3	17,00
0,15022	-0,01394	92,016	49,91	0,05907	306,5	17,68
0,13903	-0,01308	91,986	49,85	0,05933	304,6	17,81
0,14884	-0,01405	92,025	91,23	0,10852	305,0	17,89
0,16173	-0,01531	91,978	49,93	0,05930	305,2	17,95
0,17618	-0,01731	91,990	50,06	0,05988	303,1	18,51

$\Delta_r H_i$ = 17,81 ± 0,40 kJ mol^{-1}

Tabela 4.50. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiFIB_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HFIB (cr)	4.35	4.47	+ 14,13 ± 0,23
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiFIB_2$ (cr)	4.39	4.49	+ 17,81 ± 0,40

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 67,9 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 839,5 ± 7,7

Tabela 4.51. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuFIB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HFIB (cr)	4.34	4.46	+ 6,38 ± 0,25
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuFIB_2$ (cr)	4.39	4.48	+ 20,70 ± 0,18

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 0,6 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 785,1 ± 7,7

4.6.4. Estudo de novos benzoiltioureatos metálicos

A determinação das entalpias de solução e reacção e, consequentemente, das entalpias de formação padrão, no estado cristalino, dos complexos derivados de benzoiltioureias, foi retomado numa fase posterior do trabalho. Uma vez que surgiram pequenas modificações no sistema calorimétrico, relativamente ao estudo de benzoiltioureatos anteriormente apresentado, foram usados os valores determinados nos estudos dos furoiltioureatos metálicos. Assim, os derivados dos ligandos HBMT. HBNP, HBNB e HBHX, aparecem separados dos anteriormente apresentados em 4.6.2., ou seja, correspondentes aos ligandos HBET e HBIB.

4.6.4.1. Complexos derivados de HBMT ($NiBMT_2$ e $CuBMT_2$)

Tab 4.52. HBMT (M = 208,284 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,10534	-0,02884	99,443	50,02	0,07035	302,2	17,23
0,08297	-0,02280	99,409	49,91	0,07005	302,6	17,32
0,09686	-0,02682	99,449	50,03	0,07040	302,1	17,42
0,08866	-0,02487	99,445	54,47	0,07640	303,0	17,70
0,08543	-0,02437	99,685	49,90	0,07094	300,4	17,85

$\Delta_r H_i$ = 17,51 ± 0,23 kJ·mol^{-1}

Tab 4.53. HBMT (M = 208,284 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,07336	-0.01204	100,33	50,37	0,07222	301,8	10,32
0,08805	-0,01496	100,32	51,47	0,07349	303,0	10,72
0,07274	-0,01263	100,03	50,01	0,07136	301,4	10,90
0,08138	-0,01448	100,33	49,92	0,07152	302,0	11,19
0,10987	-0,02019	100,32	50,15	0,07186	301,9	11,55
0,08225	-0,01538	99,680	49,86	0,07048	302,1	11,77

$\Delta_r H_i$ = 11,08 ± 0,44 kJ·mol^{-1}

Tab 4.54. $NiBMT_2$ (M = 473,246 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,11213	-0,01521	99,706	45,06	0,06376	302,0	19,38
0,20198	-0,02807	99,699	49,87	0,07064	301,6	19,84
0,15059	-0,02156	99,712	50,01	0,07118	300,2	20,34
0,14801	-0,02150	99,708	49,81	0,07053	301,8	20,74
0,11026	-0,01619	99,711	50,28	0,07139	301,0	20,91

$\Delta_r H_i$ = 20,24 ± 0,57 kJ·mol^{-1}

Tab 4.55. $CuBMT_2$ (M = 478,098 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,12788	-0,02327	99,967	49,89	0,07144	300,0	26,10
0,14619	-0,02708	99,838	49,83	0,07144	298,8	26,46
0,13983	-0,02677	99,976	49,93	0,07138	300,5	27,50
0,13554	-0,02621	100,02	50,05	0,07144	301,2	27,85
0,12059	-0,02335	100,03	50,04	0,07126	302,0	27,96
0,13917	-0,02735	99,949	50,19	0,07140	301,8	28,36

$\Delta_r H_i$ = 27,37 ± 0,73 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.56. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiBMT_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HBMT (cr)	4.35	4.52	+ 17,51 ± 0,23
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiBMT_2$ (cr)	4.39	4.54	+ 20,24 ± 0,57

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 72,2 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 271,1 ± 4,1

Tabela 4.57. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuBMT_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HBMT (cr)	4.34	4.53	+ 11,08 ± 0,44
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuBMT_2$ (cr)	4.39	4.55	+ 27,37 ± 0,73

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 3,3 ± 1,5

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 218,4 ± 4,1

4.6.4.2. Complexos derivados de HBNP ($NiBNP_2$, $CuBNP_2$, $ZnBNP_2$ e $PbBNP_2$)

Tab 4.58. HBNP (M = 264,392 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,13210	-0,02877	91,752	40,37	0,04845	301,5	17,36
0,14070	-0,03146	91,894	45,02	0,05386	303,4	17,94
0,14602	-0,03315	91,760	49,80	0,05962	302,3	18,14
0,12311	-0,02825	91,816	44,95	0,05409	301,1	18,27
0,14061	-0,03300	91,653	38,15	0,04551	302,6	18,78
0,11888	-0,02831	91,730	40,05	0,04781	303,0	19,07

$\Delta_r H_i$ = 18,26 ± 0,50 kJ mol^{-1}

Tab 4.59. HBNP (M = 264,392 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,12494	-0,01565	91,962	56,39	0,06742	304,0	10,07
0,14002	-0,01777	92,422	50,21	0,06056	304,4	10,21
0,14634	-0,01887	92,027	45,19	0,05460	301,3	10,27
0,14302	-0,01867	92,602	50,00	0,06038	305,2	10,53
0,11079	-0,01286	91,881	44,96	0,05352	304,8	9,354

$\Delta_r H_i$ = 10,09 ± 0,40 kJ mol^{-1}

Tab 4.60. HBNP (M = 264,392 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,12514	-0,02719	91,737	39,53	0,04717	303,1	17,41
0,13163	-0,02901	91,697	40,00	0,04763	303,5	17,68
0,13443	-0,03046	91,632	50,20	0,05995	302,2	18,10
0,12797	-0,02899	91,593	40,45	0,04788	304,6	18,24
0,13361	-0,03074	91,702	40,56	0,04832	303,4	18,46
0,13959	-0,03235	91,712	41,26	0,04929	302,6	18,54

$\Delta_r H_i$ = 18,07 ± 0,36 kJ mol^{-1}

Tab 4.61. HBNP (M = 264,392 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Pb(CH_3COO)_2$·3,00H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,13939	-0,02625	91,617	40,46	0,04832	302,1	15,04
0,14296	-0,02712	91,568	41,98	0,05016	301,6	15,13
0,13289	-0,02548	91,636	39,91	0,04786	301,0	15,26
0,14153	-0,02715	91,586	40,22	0,04801	302,0	15,32
0,13431	-0,02603	91,620	39,87	0,04806	299,3	15,34

$\Delta_r H_i$ = 15,22 ± 0,11 kJ·mol^{-1}

Tab 4.62. $NiBNP_2$ (M = 585,461 g·mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,16421	-0,02205	91,711	45,07	0,05278	308,7	24,27
0,14279	-0,01985	91,645	46,06	0,05528	300,8	24,48
0,14075	-0,02036	91,703	52,53	0,06286	302,0	25,58
0,15977	-0,02388	91,749	40,27	0,04802	303,4	26,55
0,14736	-0,02271	91,682	40,06	0,04734	305,7	27,58
0,14110	-0,02228	91,696	45,01	0,05341	304,6	28,15

$\Delta_r H_i$ = 26,10 ± 1,31 kJ·mol^{-1}

Tab 4.63. $CuBNP_2$ (M = 590,313 g·mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,15724	-0,02175	91,795	44,94	0,05388	302,1	24,66
0,14810	-0,02020	91,661	45,14	0,05377	303,2	24,41
0,14753	-0,02026	91,636	45,04	0,05364	303,0	24,57
0,15050	-0,02078	91,787	45,01	0,05375	303,2	24,71
0,14484	-0,02017	91,707	39,98	0,04797	301,3	24,76
0,14179	-0,01974	91,732	39,97	0,04766	303,3	24,93

$\Delta_r H_i$ = 24,68 ± 0,14 kJ·mol^{-1}

Tab 4.64. $ZnBNP_2$ (M = 592,16 g·mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,16365	-0,02896	91,696	40,20	0,04789	303,4	31,79
0,17121	-0,03080	91,593	40,64	0,04857	301,7	32,14
0,14389	-0,02600	91,618	40,05	0,04743	304,6	32,60
0,13605	-0,02522	91,649	43,03	0,05101	304,5	33,43
0,14853	-0,02830	91,627	58,10	0,06914	303,2	34,21

$\Delta_r H_i$ = 32,83 ± 0,88 kJ·mol^{-1}

Tab 4.65. $PbBNP_2$ (M = 734,0 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH\,24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,18245	-0,01892	91,657	39,77	0,04738	303,1	23,07
0,19460	-0,02047	91,662	44,91	0,05362	302,5	23,35
0,18856	-0,02039	91,667	43,92	0,05244	302,5	24,01
0,19702	-0,02166	91,664	39,76	0,04765	301,3	24,32
0,19425	-0,02135	91,674	40,11	0,04797	302,0	24,36

$\Delta_r H_i$ = 23,82 ± 0,52 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.66. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiBNP_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HBNP (cr)	4.35	4.58	+ 18,26 ± 0,50
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiBNP_2$ (cr)	4.39	4.62	+ 26,10 ± 1,31

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 67,9 ± 1,9

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 478,9 ± 7,5

Tabela 4.67. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuBNP_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HBNP (cr)	4.34	4.59	+ 10,09 ± 0,40
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuBNP_2$ (cr)	4.39	4.63	+ 24,68 ± 0,14

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = - 4,1 ± 1,2

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 421,1 ± 7,3

Tabela 4.68. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $ZnBNP_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.18	+ 20,01 ± 0,24
3	HBNP (cr)	4.18	4.60	+ 18,07 ± 0,36
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$ZnBNP_2$ (cr)	4.39	4.64	+ 32,83 ± 0,88

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 43,8 ± 1,4

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 578,7 ± 7,4

Tabela 4.69. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $PbBNP_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.19	+ 26,48 ± 0,41
3	HBNP (cr)	4.19	4.61	+ 15,22 ± 0,11
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$PbBNP_2$ (cr)	4.39	4.65	+ 23,82 ± 0,52

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 57,2 ± 1,0

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 458,7 ± 7,3

4.6.4.3. Complexos derivados de HBNB ($NiBNB_2$ e $CuBNB_2$)

Tab 4.70. HBNB (M = 292,445 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,17842	-0,02552	91,791	39,86	0,04728	304,3	12,73
0,14555	-0,02083	91,763	40,18	0,04744	305,5	12,79
0,15519	-0,02225	91,869	39,96	0,04730	305,5	12,81
0,17259	-0,02524	91,793	40,20	0,04798	302,4	12,94
0,14494	-0,02234	91,789	39,77	0,04743	302,6	13,64
0,15257	-0,02347	91,947	44,85	0,05315	305,6	13,75

$\Delta_r H_i$ = 13,11 ± 0,38 kJ mol^{-1}

Tab 4.71. HBNB (M = 292,445 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,17750	-0,04083	91,592	39,98	0,04671	307,6	20,69
0,15386	-0,03547	91,546	40,14	0,04691	307,2	20,71
0,16802	-0,03948	91,640	39,84	0,04705	304,6	20,93
0,16246	-0,03839	91,596	40,31	0,04763	304,2	21,02
0,16232	-0,04009	91,683	39,84	0,04739	302,7	21,87

$\Delta_r H_i$ = 21,04 ± 0,43 kJ mol^{-1}

Tab 4.72. $CuBNB_2$ (M = 646,421 g mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH\,24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,13227	-0,01975	91,404	42,92	0,05047	304,4	29,38
0,16020	-0,02457	91,752	40,08	0,04770	303,0	30,04
0,15642	-0,02448	91,738	39,91	0,04747	303,1	30,66
0,16074	-0,02554	91,743	39,96	0,04753	303,2	31,14
0,14921	-0,02452	91,717	40,10	0,04719	306,2	32,53

$\Delta_r H_i$ = 30,75 ± 1,07 kJ mol^{-1}

Tab 4.73. $NiBNB_2$ (M = 641,568 g mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,17073	-0,03000	91,672	39,98	0,04758	302,5	34,10
0,16985	-0,02989	91,725	40,30	0,04789	303,3	34,24
0,15331	-0,02670	91,655	39,96	0,04684	307,0	34,30
0,16254	-0,02865	91,744	39,92	0,04741	303,6	34,33
0,15689	-0,02789	91,764	40,01	0,04710	306,4	34,95

$\Delta_r H_i$ = 34,39 ± 0,29 kJ mol^{-1}

Tabela 4.74. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuBNB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HBNB (cr)	4.34	4.70	+ 13,11 ± 0,38
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuBNB_2$ (cr)	4.39	4.72	+ 30,75 ± 1,07

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 4,0 ± 1,6

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 514,5 ± 9,2

Tabela 4.75. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiBNB_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HBNB (cr)	4.35	4.71	+ 21,04 ± 0,43
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiBNB_2$ (cr)	4.39	4.73	+ 34,39 ± 0,29

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 65,2 ± 1,3

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 575,0 ± 9,1

4.6.4.4. Complexos derivados de HBHX ($NiBHX_2$)

Tab 4.76. HBHX (M = 348,553 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14988	-0,04789	99,933	49,90	0,07142	299,9	33,40
0,16826	-0,05393	99,846	51,39	0,07278	302,6	33,80
0,16548	-0,05344	99,968	50,17	0,07153	301,3	33,91
0,17300	-0,05628	99,849	50,02	0,07125	300,8	34,11
0,15433	-0,05013	99,843	50,22	0,07130	301,8	34,17
0,19185	-0,06220	99,840	50,07	0,07080	303,0	34,24

$\Delta_r H_i$ = 33,94 ± 0,25 kJ·mol^{-1}

Tab 4.77. $NiBHX_2$ (M = 753,783 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,20033	-0,04612	99,877	50,23	0,07122	302,4	52,47
0,20487	-0,04766	99,878	49,85	0,07066	302,5	53,04
0,13812	-0,03214	99,871	49,82	0,07050	302,9	53,14
0,20901	-0,04946	99,901	49,85	0,07128	300,0	53,51
0,19654	-0,04632	99,880	50,18	0,07139	301,4	53,54

$\Delta_r H_i$ = 53,14 ± 0,39 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.78. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiBHX_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HBHX (cr)	4.35	4.76	+ 33,94 ± 0,25
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiBHX_2$ (cr)	4.39	4.77	+ 53,14 ± 0,39

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 72,2 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 807,8 ± 8,9

4.6.5. Estudo de pivaloiltioureatos metálicos

4.6.5.1. Complexos derivados de HPVET ($NiPVET_2$ e $CuPVET_2$)

Tab 4.79. HPVET (M = 216,348 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,11647	-0,03102	91,351	49,84	0,05880	304,0	17,52
0,11970	-0,03284	91,297	45,35	0,05372	302,4	17,95
0,11606	-0,03342	91,316	40,32	0,04746	304,5	18,97
0,11164	-0,03296	91,430	35,08	0,04170	302,2	19,31
0,13602	-0,04083	91,349	45,03	0,05345	302,2	19,62

$\Delta_r H_i$ = 18,67 ± 0,81 kJ·mol^{-1}

Tab 4.80. HPVET (M = 216,348 g·mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,11476	-0,02719	91,856	44,22	0,05272	304,2	15,59
0,10213	-0,02490	91,347	45,00	0,05337	302,4	15,95
0,10635	-0,02620	91,881	44,95	0,05408	301,6	16,07
0,13283	-0,03251	91,240	39,90	0,04688	304,5	16,12
0,11595	-0,02932	91,697	45,26	0,05383	303,9	16,62
0,10019	-0,02547	91,181	45,11	0,05325	302,7	16,65

$\Delta_r H_i$ = 16,17 ± 0,33 kJ·mol^{-1}

Tab 4.81. $NiPVET_2$ (M = 489,373 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14192	-0,02630	91,203	45,24	0,05360	301,8	24,27
0,14469	-0,02517	91,284	40,22	0,04777	301,5	24,48
0,12460	-0,02171	91,453	35,21	0,04155	304,6	25,58
0,13037	-0,02236	91,534	39,99	0,04728	304,6	26,55
0,11718	-0,02127	91,853	46,43	0,05560	302,8	27,58
0,11011	-0,01928	91,876	47,34	0,05653	303,8	28,15

$\Delta_r H_i$ = 26,25 ± 0,59 kJ·mol^{-1}

Tab 4.82. $CuPVET_2$ (M = 494,225 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,12302	-0,02477	91,487	40,22	0,04803	301,2	29,98
0,12455	-0,02549	91,543	39,83	0,04780	300,1	30,36
0,11382	-0,02346	73,267	45,12	0,03486	298,6	30,42
0,12933	-0,02713	91,571	43,04	0,05139	301,8	31,29
0,12914	-0,02736	91,504	39,84	0,04770	300,6	31,47
0,12958	-0,02724	91,560	40,16	0,04772	303,2	31,50

$\Delta_r H_i$ = 30,84 ± 0,54 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.83 Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiPVET_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HPVET (cr)	4.35	4.80	+ 18,67 ± 0,81
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiPVET_2$ (cr)	4.39	4.82	+ 26,25 ± 0,59

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 68,6 ± 1,9

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 840,0 ± 5,3

Tabela 4.84 Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuPVET_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2{\cdot}1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HPVET (cr)	4.34	4.79	+ 16,17 ± 0,33
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuPVET_2$ (cr)	4.39	4.81	+ 30,84 ± 0,54

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 10,1 ± 1,3

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 776,9 ± 5,0

4.6.5.2. Complexos derivados de HPVNP ($NiPVNP_2$, $CuPVNP_2$ e $ZnPVNP_2$)

Tab 4.85. HPVNP (M = 244,401 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2$ 4,00H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,12037	-0,03084	99,836	50,15	0,07126	301,5	18,88
0,12475	-0,03223	99,829	49,87	0,07074	302,0	19,07
0,12088	-0,03240	99,842	49,87	0,07105	300,7	19,70
0,09869	-0,02710	99,963	49,96	0,07130	300,9	20,20
0,12153	-0,03374	99,832	50,09	0,07100	302,2	20,50

$\Delta_r H_i$ = 19,67 ± 0,63 kJ mol^{-1}

Tab 4.86. HPVNP (M = 244,401 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2$ 1,00H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,11426	-0,02450	99,938	50,01	0,07084	303,0	15,88
0,14802	-0,03204	99,941	49,92	0,07121	301,0	15,92
0,11695	-0,02542	99,938	50,22	0,07163	301,0	15,99
0,15198	-0,03368	99,953	50,16	0,07148	301,3	16,32
0,13010	-0,02889	99,935	50,00	0,07121	301,4	16,36

$\Delta_r H_i$ = 16,09 ± 0,20 kJ mol^{-1}

Tab 4.87. HPVNP (M = 244,401 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Zn(CH_3COO)_2$ 2,00H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,07656	-0,02347	99,935	49,83	0,07053	303,3	22,72
0,07275	-0,02247	99,921	49,87	0,07076	302,4	22,83
0,09064	-0,02833	99,931	49,95	0,07062	303,6	23,19
0,09963	-0,03136	99,927	49,96	0,07105	301,8	23,22
0,10239	-0,03240	99,930	50,04	0,07114	301,9	23,35

$\Delta_r H_i$ = 23,06 ± 0,24 kJ mol^{-1}

Tab 4.88. $NiPVNP_2$ (M = 545,480 g mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH 24,82H_2O. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,12113	-0,02208	99,884	50,21	0,07119	302,4	30,07
0,09708	-0,01799	99,884	50,07	0,07162	299,8	30,30
0,10746	-0,02052	99,946	49,83	0,07084	302,0	31,46
0,10873	-0,02105	99,888	49,91	0,07111	301,0	31,79
0,14547	-0,02939	99,884	49,91	0,07049	303,6	33,46

$\Delta_r H_i$ = 31,42 ± 1,21 kJ mol^{-1}

Tab 4.89. $CuPVNP_2$ (M = 550,333 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,14475	-0,03186	99,903	50,48	0,07147	303,0	36,70
0,12113	-0,02707	99,916	50,07	0,07138	301,0	37,02
0,15447	-0,03479	99,923	49,94	0,07114	301,2	37,34
0,15970	-0,03637	99,921	50,14	0,07166	300,2	37,63
0,16093	-0,03666	99,916	49,99	0,07112	301,6	37,81

$\Delta_r H_i$ = 37,30 ± 0,40 kJ·mol^{-1}

Tab 4.90. $ZnPVNP_2$ (M = 552,18 g·mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,06708	-0,01027	99,908	50,02	0,07122	301,3	25,47
0,08150	-0,01246	99,896	49,93	0,07029	304,7	25,72
0,06689	-0,01044	99,871	51,96	0,07373	302,1	26,04
0,08467	-0,01333	99,899	49,83	0,07070	302,3	26,28
0,10091	-0,01647	99,916	49,93	0,07076	302,8	27,29

$\Delta_r H_i$ = 26,16 ± 0,63 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.91. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiPVNP_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HPVNP (cr)	4.35	4.85	+ 19,67 ± 0,63
4	$CH_3COOH{\cdot}24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiPVNP_2$ (cr)	4.39	4.88	+ 31,42 ± 1,21

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 65,4 ± 2,0

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 865,6 ± 5,5

Tabela 4.92. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuPVNP_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HPVNP (cr)	4.34	4.86	+ 16,09 ± 0,20
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuPVNP_2$ (cr)	4.39	4.89	+ 37,30 ± 0,40

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 3,5 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 805,9 ± 5,1

Tabela 4.93. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $ZnPVNP_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.18	+ 20,01 ± 0,24
3	HPVNP (cr)	4.18	4.87	+ 23,06 ± 0,24
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$ZnPVNP_2$ (cr)	4.39	4.90	+ 26,16 ± 0,63

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 60,5 ± 1,1

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 946,2 ± 5,2

4.6.5.3. Complexos derivados de HPVNB ($NiPVNB_2$ e $CuPVNB_2$)

Tab 4.94. HPVNB (M = 272,455 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,16901	-0,04760	99,336	49,77	0,06950	303,7	23,30
0,14270	-0,04080	99,401	49,96	0,07018	302,3	23,55
0,15116	-0,04333	99,393	50,26	0,07056	302,4	23,62
0,13046	-0,03765	99,385	49,91	0,06992	303,0	23,83
0,13134	-0,03842	99,425	49,80	0,07025	301,2	24,00

$\Delta_r H_i$ = 23,66 ± 0,24 kJ mol^{-1}

Tab 4.95. HPVNB (M = 272,455 g mol^{-1}) em DMF + H_2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,14898	-0,04251	99,400	50,16	0,07084	300,7	23,38
0,11685	-0.03372	99,449	50,11	0,07086	300,6	23,63
0,12877	-0,03716	99,422	54,39	0,07636	302,6	23,79
0,14310	-0,04124	99,414	49,92	0,06971	304,2	23,88
0,13216	-0,03936	99,446	49,93	0,07045	301,2	24,44
0,13311	-0,04003	99,443	50,22	0,07093	300,9	24,66

$\Delta_r H_i$ = 23,96 ± 0,40 kJ mol^{-1}

Tab 4.96. $NiPVNB_2$ (M = 601,588 g mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH\,24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,11775	-0,02394	99,437	49,90	0,07032	301,6	36,88
0,08370	-0,01705	99,444	50,03	0,07054	301,4	36,94
0,14163	-0,02887	99,428	49,95	0,07022	302,2	37,06
0,08342	-0,01708	99,447	57,79	0,08126	302,3	37,23
0,09329	-0,01920	99,440	50,30	0,07066	302,5	37,46

$\Delta_r H_i$ = 37,12 ± 0,21 kJ mol^{-1}

Tab 4.97. $CuPVNB_2$ (M = 606,440 g mol^{-1}) em DMF + $CH_3COOH\,24{,}82H_2O$. R = 42,98 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J · K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ · mol^{-1}
0,11841	-0,02755	99,445	49,87	0,07065	300,0	42,33
0,17694	-0,04274	99,434	49,86	0,07036	301,1	44,11
0,11542	-0,02827	99,722	50,02	0,07084	301,8	44,83
0,12087	-0,03023	99,746	50,06	0,07058	303,3	46,00
0,13208	-0,03342	99,760	50,08	0,07102	301,6	46,28

$\Delta_r H_i$ = 44,71 ± 1,43 kJ mol^{-1}

Tabela 4.98. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiPVNB_2$ (cr)

I	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HPVNB (cr)	4.35	4.94	+ 23,66 ± 0,24
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiPVNB_2$ (cr)	4.39	4.96	+ 37,12 ± 0,21

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 67,7 ± 1,0

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 1019,3 ± 6,6

Tabela 4.99. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuPVNB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HPVNB (cr)	4.34	4.95	+ 23,96 ± 0,40
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuPVNB_2$ (cr)	4.39	4.97	+ 44,71 ± 1,43

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 11,8 ± 1,9

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 953,6 ± 6,7

4.6.5.4. Complexos derivados de HPVIB ($NiPVIB_2$, $CuPVIB_2$ e $PbPVIB_2$)

Tab 4.100. HPVIB (M = 272,455 g·mol^{-1}) em DMF + H2O + $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,17493	-0,03528	91,723	44,92	0,05332	303,6	16,68
0,15621	-0,03168	91,769	50,03	0,05875	307,2	16,98
0,13850	-0,02870	91,712	43,81	0,05175	305,0	17,22
0,15308	-0,03224	91,749	45,04	0,05345	303,9	17,44
0,13314	-0,02907	91,599	44,92	0,05348	301,9	17,96

$\Delta_r H_i$ = 17,26 ± 0,43 kJ·mol^{-1}

Tab 4.101. HPVIB (M = 272,455 g·mol^{-1}) em DMF + H2O + $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,13622	-0,02587	92,163	51,96	0,06181	305,9	15,83
0,15619	-0,03001	91,677	40,05	0,04767	302,5	15,84
0,13419	-0,02596	91,988	40,00	0,04711	307,8	16,22
0,13841	-0,02800	92,098	44,07	0,05218	306,9	16,92
0,14413	-0,02983	91,334	40,27	0,04700	306,2	17,27
0,12932	-0,02727	91,864	45,05	0,05319	306,2	17,59

$\Delta_r H_i$ = 16,61 ± 0,62 kJ·mol^{-1}

Tab 4.102. HPVIB (M = 272,455 g·mol^{-1}) em DMF + H2O + $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O$. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,15091	-0,03126	92,032	41,95	0,04980	305,6	17,25
0,16082	-0,03341	91,962	34,70	0,04092	307,2	17,39
0,13616	-0,02901	91,848	39,90	0,04731	304,8	17,69
0,13450	-0,02903	92,018	40,18	0,04770	305,6	17,97
0,13907	-0,03113	91,994	40,44	0,04854	301,7	18,40

$\Delta_r H_i$ = 17,74 ± 0,41 kJ·mol^{-1}

Tab 4.103. $NiPVIB_2$ (M = 601,588 g·mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14415	-0,02194	90,560	39,97	0,04654	301,7	27,63
0,15050	-0,02274	91,185	40,01	0,04666	305,4	27,76
0,14447	-0,02264	91,629	45,99	0,05421	305,1	28,77
0,14613	-0,02316	91,638	45,24	0,05355	303,9	28,98
0,15114	-0,02374	91,743	40,07	0,04692	307,9	29,10
0,13989	-0,02249	92,012	39,90	0,04786	302,4	29,24

$\Delta_r H_i$ = 28,58 ± 0,57 kJ·mol^{-1}

Tab 4.104. $CuPVIB_2$ (M = 606,441 g·mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,14530	-0,02566	91,757	48,31	0,05717	304,8	32,64
0,17493	-0,03118	91,724	45,01	0,05329	304,4	32,91
0,16008	-0,02874	91,619	45,15	0,05336	304,3	33,13
0,16534	-0,02989	91,654	50,01	0,05873	306,4	33,60
0,14588	-0,02673	91,760	44,92	0,05335	303,7	33,75

$\Delta_r H_i$ = 33,20 ± 0,41 kJ·mol^{-1}

Tab 4.105. $PbPVIB_2$ (M = 750,1 g·mol^{-1}) em DMF + CH_3COOH·24,82H_2O. R = 42,84 Ω

m / g	ΔT_{ad} / K	I / mA	t / s	ΔT_{cal} / K	ε / J·K^{-1}	$\Delta_r H_i$ / kJ·mol^{-1}
0,17946	-0,00928	73,734	50,01	0,03814	305,4	11,85
0,19479	-0,01069	92,079	39,90	0,04755	304,8	12,55
0,19516	-0,01067	92,056	39,96	0,04734	306,4	12,57
0,19210	-0,01072	91,948	40,21	0,04767	305,5	12,79
0,18374	-0,01141	73,635	59,94	0,04592	303,2	14,12

$\Delta_r H_i$ = 12,77 ± 0,75 kJ·mol^{-1}

Tabela 4.106. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $CuPVIB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 1{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.34	- 8,44 ± 0,49
3	HPVIB (cr)	4.34	4.100	+ 17,26 ± 0,43
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$CuPVIB_2$ (cr)	4.39	4.103	+ 33,20 ± 0,41

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 9,9 ± 1,3

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 972,1 ± 6,2

Tabela 4.107. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $NiPVIB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.35	+ 29,90 ± 0,45
3	HPVIB (cr)	4.35	4.101	+ 16,61 ± 0,62
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$NiPVIB_2$ (cr)	4.39	4.104	+ 28,58 ± 0,57

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 62,1 ± 1,6

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 1041,5 ± 6,3

Tabela 4.108. Entalpias molares de reacção e solução, a T = 298,15 K.
Estudo do $PbPVIB_2$ (cr)

i	Compostos	Solvente	Solução	$\Delta_i H_m$ / kJ·mol^{-1}
1	H_2O (l)	DMF	4.33	- 3,514 ± 0,012
2	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3{,}00H_2O$ (cr)	4.33	4.19	+ 26,48 ± 0,41
3	HPVIB (cr)	4.19	4.102	+ 17,74 ± 0,41
4	$CH_3COOH \cdot 24{,}82H_2O$ (l)	DMF	4.39	- 93,98 ± 0,24
5	$PbPVIB_2$ (cr)	4.39	4.105	+ 12,77 ± 0,75

$\Delta_r H_m$ / kJ·mol^{-1} = + 73,2 ± 1,4

$\Delta_f H_m$ (cr) / kJ·mol^{-1} = - 999,5 ± 6,2

4.6.6. Resumo dos resultados experimentais

Tabela 4.109. Resultados experimentais de entalpia de reacção e solução e entalpia molar de formação padrão, a T = 298,15 K, para complexos de níquel (II) na fase cristalina

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_r H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Ni[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	$NiBMT_2$	+ 72,2 ± 1,1	- 271,1 ± 4,1
Ni[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$NiBNP_2$	+ 67,9 ± 1,9	- 478,9 ± 7,5
Ni[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$NiBNB_2$	+ 65,2 ± 1,3	- 575,0 ± 9,1
Ni[Ph CO N CS $N(^nHx)_2]_2$	$NiBHX_2$	+ 72,2 ± 1,1	- 807,8 ± 8,9
Ni[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$NiFET_2$	+ 70,8 ± 1,1	- 596,5 ± 6,8
Ni[(2-frl) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$NiFIB_2$	+ 67,9 ± 1,1	- 839,5 ± 7,7
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$NiPVET_2$	+ 68,6 ± 1,9	- 840,0 ± 5,3
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$NiPVNP_2$	+ 65,4 ± 2,0	- 865,6 ± 5,5
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$NiPVNB_2$	+ 67,7 ± 1,0	-1019,3 ± 6,6
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$NiPVIB_2$	+ 62,1 ± 1,6	-1041,5 ± 6,3

Tabela 4.110. Resultados experimentais de entalpia de reacção e solução e entalpia molar de formação padrão, a T = 298,15 K, para complexos de cobre (II) na fase cristalina

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_r H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Cu[Ph CO N CO $N(Et)_2]_2$	$CuBETU_2$	+ 57,6 ± 1,3	- 833,7 ± 9,7
Cu[Ph CO N CO $N(^iBu)_2]_2$	$CuBIBU_2$	+ 47,9 ± 1,4	-1050,6 ± 12,1
Cu[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	$CuBMT_2$	+ 3,3 ± 1,5	- 218,4 ± 4,1
Cu[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuBNP_2$	+ 4,1 ± 1,2	- 421,1 ± 7,3
Cu[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$CuBNB_2$	+ 4,0 ± 1,6	- 514,5 ± 9,2
Cu[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuFET_2$	- 6,3 ± 1,2	- 552,0 ± 6,7
Cu[(2-frl) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuFIB_2$	+ 0,6 ± 1,1	- 785,1 ± 7,7
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuPVET_2$	+ 10,1 ± 1,3	- 776,9 ± 5,0
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuPVNP_2$	+ 3,5 ± 1,1	- 805,9 ± 5,1
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$CuPVNB_2$	+ 11,8 ± 1,9	- 953,6 ± 6,7
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuPVIB_2$	+ 9,9 ± 1,3	- 972,1 ± 6,2

Tabela 4.111. Resultados experimentais de entalpia de reacção e solução e entalpia molar de formação padrão, a T = 298,15 K, para complexos de zinco (II) e chumbo (II) na fase cristalina

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_r H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Zn[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$ZnBET_2$	+ 52,1 ± 2,3	- 481,2 ± 6,3
Zn[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$ZnBNP_2$	+ 43,8 ± 1,4	-578,7 ± 7,4
Zn[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$ZnBIB_2$	+ 53,9 ± 2,2	- 722,5 ± 7,2
Zn[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$ZnFET_2$	+ 48,1 ± 0,9	- 694,5 ± 6,7
Zn[(^tBu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$ZnPVNP_2$	+ 60,5 ± 1,1	- 946,2 ± 5,2
Pb[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$PbBET_2$	+ 53,2 ± 2,4	- 373,6 ± 6,3
Pb[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$PbBNP_2$	+ 57,2 ± 1,0	- 458,7 ± 7,3
Pb[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbBIB_2$	+ 49,8 ± 2,2	- 619,9 ± 7,1
Pb[(^tBu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbPVIB_2$	+ 73,2 ± 1,4	- 999,5 ± 6,2

Referências

1. E.H.P. Cordfunke, W. Ouweltjes, "Solution calorimetry for the determination of enthalpies of reaction of inorganic substances at 298.15 K", K.N. Marsh, P.A.G. O'Hare, (ed.), *Experimental Thermodynamics, Vol.IV: Solution calorimetry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1991)
2. H.A. Skinner, J.M. Sturtevant, S. Sunner, *Experimental Thermochemistry, vol.II*, H.A. Skinner (ed.), Interscience, New York (1962)
3. G. Somsen, "Chapter I: Introduction", K.N. Marsh, P.A.G. O'Hare, (ed.), *Experimental Thermodynamics, Vol.IV: Solution calorimetry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford (1991)
4. I. Wadsö, *Science Tools*, **13**, 33 (1966)
5. A.R. Challoner, H.A. Gundry, A.R. Meetham, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A247**, 553 (1955)
6. H.C. Dickinson, *Bull. Nat. Bur. Std. (U.S.)*, **11**, 189 (1914)
7. L.M.N.B.F. Santos, *Estudo termoquímico de algumas β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1995)
8. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *Contribuição para o estudo termoquímico de compostos orgânicos e organometálicos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1985)
9. S.R. Gunn, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2902-2913 (1965)
10. W.F. Koch, D.L. Biggs, H. Diehl, *Talanta*, **22**, 637-640 (1975)
11. R. Sabbah, *Thermochimica Acta*, **331** (1999)
12. R.J. Irving, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.*, **18**(1), 195-201 (1964)
13. S. Sunner, I. Wadsö, *Science Tools*, **13**, 1 (1966)
14. J.O. Hill, G. Öjelund, I. Wadsö, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 111-116 (1969)
15. S.R. Gunn, *J. Chem. Thermodynamics*, **2**, 535-547 (1970)
16. A.P. Brunetti, E.J. Prosen, R.N. Goldberg, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **77A**(5), 599-606 (1973)
17. M.V. Kilday, E.J. Prosen, R.N. Goldberg, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **77A**(5), 581 (1973)
18. J.J. Christensen, G.L. Kimball, R.M. Izatt, *Thermochim. Acta*, **5**, 293 (1973)
19. D.J. Eatough, J.J. Christensen, R.M. Izatt, *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 417-422 (1975)

20. R. Rychlý, V. Pekárek, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 391-396 (1977)

21. R.L. Montgomery, R.A. Melaugh, C.-C. Lau, G.H. Meiser, H.H. Chan, F.D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 915 (1977)

22. C.E. Vanderzee, D.H. Waugh, N.C. Haas, *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 1-12 (1981)

23. M.L.C.C.H. Ferrão, *Estudo termoquímico de β-dicetonatos metálicos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1982)

24. A.M.M.V. Reis, *Termoquímica de dialquilditiocarbamatos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1986)

25. M.A.R. Matos, *Estudo termoquímico de algumas hidroxiquinolinas e seus quelatos metálicos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1989)

26. J.M. Gonçalves, *Termoquímica de complexos metálicos de β-dicetonas fluoradas e 8-hidroxiquinolinas*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1996)

27. H.A. Flaschka, *EDTA Titrations*, Pergamon Press, London (1959)

28. F.D. Rossini, Chap. 14, *Experimental Thermochemistry, vol.1*, F.D. Rossini (ed.), Interscience, New York (1956)

29. IUPAC Commission I.2 on Thermodynamics, "Assignment and presentation of uncertainties of the numerical results of thermodynamic measurements", *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 603-622 (1981)

30. "The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11** (s. 2) (1982)

Capítulo 5

Determinação de entalpias de sublimação por microcalorimetria Calvet

5. Determinação de entalpias de sublimação por microcalorimetria Calvet
   - 5.1. Generalidades
   - 5.2. Sistema calorimétrico
   - 5.3. Execução experimental
   - 5.4. Resultados experimentais
     - 5.4.1. Ensaios a branco
     - 5.4.2. Calibrações
     - 5.4.3. Estudo de acilcalcogenoureias

Referências

5. Determinação de entalpias de sublimação por microcalorimetria Calvet

5.1. Generalidades

Como foi referido no capítulo 1, o estudo da energética de uma molécula, para ser independente do seu estado de agregação no composto, necessita ser efectuado na fase gasosa, uma vez que só nessa fase a estrutura de cada molécula não é influenciada pelas interacções intermoleculares.

É, por conseguinte, necessário que se determinem parâmetros termodinâmicos para as substâncias na fase gasosa ou, em alternativa, quando se possui o conhecimento de dados energéticos nas fases condensadas, que se conjuguem com os de vaporização/sublimação, com o fim de poderem ser calculados os valores dos parâmetros para a fase gasosa.

Neste trabalho, a determinação de entalpias de sublimação foi feita directamente, por um método calorimétrico (caso dos compostos a que se refere este capítulo) ou indirectamente, através do método de efusão de Knudsen, fazendo o estudo da variação da pressão de vapor de um dado composto num intervalo de temperaturas, como será tratado no capítulo seguinte.

A determinação experimental das entalpias de sublimação, usando a técnica de microcalorimetria Calvet, foi efectuada usando um calorímetro diferencial de fluxo com células gémeas. A concepção deste microcalorímetro deve-se a Calvet[1] que, por sua vez, o desenvolveu a partir do calorímetro de Tian,[2,3] em que um bloco de elevada inércia térmica rodeava uma única célula calorimétrica. O calorímetro de Tian-Calvet foi o primeiro calorímetro a utilizar termopares múltiplos,[4] estando os suportes das células ligados ao bloco isotérmico por uma quantidade de termopares de platina/platina-ródio todos iguais, regularmente distribuídos em torno das células e ligados em série, formando termopilhas. A diferença de potencial gerada entre as termopilhas da célula de trabalho e de referência, dispostas simetricamente no seio do bloco, é proporcional à diferença de fluxo de calor das células para o bloco.

A utilização deste calorímetro para a determinação de entalpias de sublimação surge quando Skinner[5] o usa no estudo de compostos organometálicos, permitindo a queda de uma amostra numa das células e fazendo, de seguida, vazio até terminar o processo de transição de fase.

5.2. Sistema calorimétrico

O calorímetro usado neste trabalho é um microcalorímetro Calvet de elevadas temperaturas, com células gémeas, produzido pela Setaram. (figura 5.1)

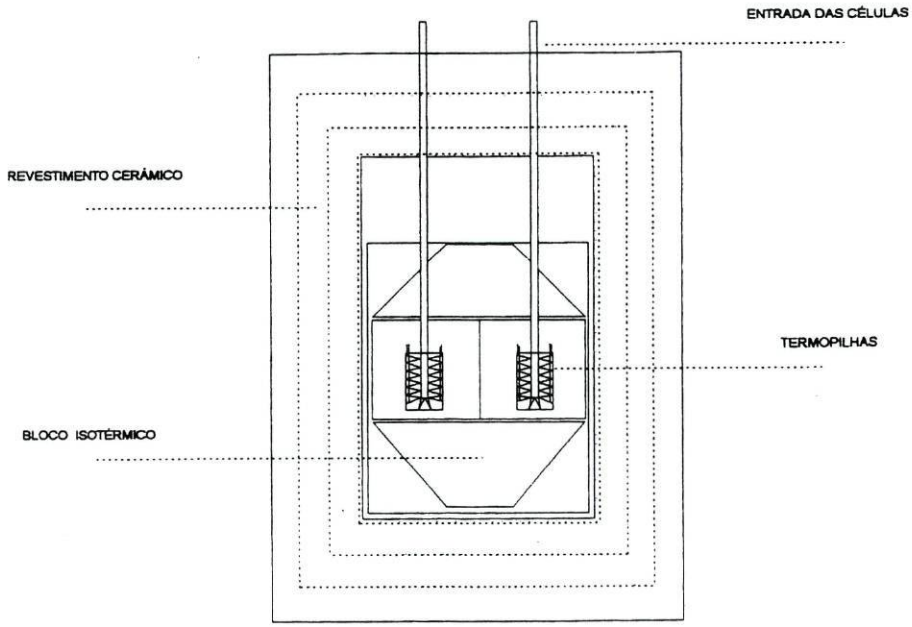


Figura 5.1. Diagrama do microcalorímetro Calvet[6]

Essas células são inseridas em cavidades simetricamente dispostas em torno do centro do bloco calorimétrico, constituído por um material cerâmico de elevada inércia térmica. Em torno de cada cavidade existem termopares ligados em série, cujas soldaduras estão ligadas à parede das células e, alternadamente, ao bloco isotérmico. A temperatura do bloco é controlada por um controlador de temperatura ADAM, e medida por um termopar Pt/Pt-Rh (10%) colocado junto das cavidades das células, no bloco.

A figura 5.2 apresenta um pormenor do bloco calorimétrico, que é mantido a temperatura constante, em que é visível o posicionamento da célula na respectiva cavidade rodeada pelos termopares. As células propriamente ditas, são tubos de vidro, constituídos por uma câmara, A, revestida por uma liga metálica (*kanthal* ou *nimonic*), e um colo alongado que permite a introdução da amostra proveniente do exterior na zona quente do bloco, B.

Um sistema de vácuo encontra-se ligado às células calorimétricas por uma montagem de vidro. Este sistema é constituído por uma bomba difusora Edwards (mod. 63) ligada a uma bomba rotativa Edwards (mod. E2M5).

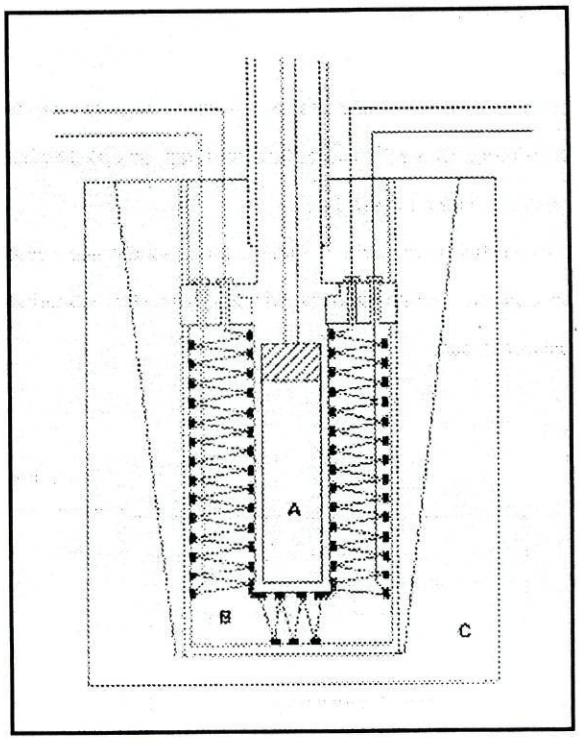


Figura 5.2. Pormenor de uma célula inserida no bloco calorimétrico[6]

O sinal de diferença de potencial, gerado pelas termopilhas das duas células, ligadas em oposição, é lido por um multímetro Fluke 45, interfaciado a um computador pessoal, 8086. O sinal, antes de ser adquirido pelo multímetro, é amplificado, por meio de um amplificador Setaram BN, numa razão de 1:50000. Os dados provenientes da aquisição, são tratados por um programa instalado no computador, denominado LABCALVET.[6] Este programa permite,

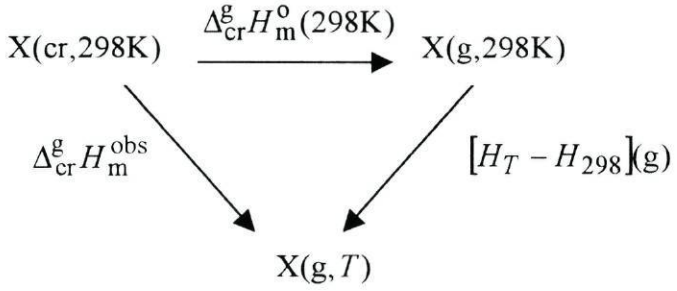
a) antes da experiência, definir o intervalo de tempo das leituras, a amplitude de d.d.p. a observar e o número de pontos a adquirir, e ainda ler a temperatura do bloco;
b) durante a experiência, monitorizar a diferença de potencial lida no multímetro Fluke 45, em função do tempo;
c) após a experiência, rever o gráfico da experiência decorrida e proceder ao cálculo da área da curva, através de uma das subrotinas de integração disponíveis.

5.3. Execução experimental

O método de trabalho adoptado, como se referiu anteriormente, foi o descrito por Skinner,[5] vulgarmente denominado *vacuum drop sublimation technique*. Uma amostra é colocada num pequeno tubo capilar, com cerca de 20 mg de massa, previamente pesado, numa balança Mettler M5GD (precisão de ± 0,001 mg), e emparelhado com outro capilar cuja massa seja tanto quanto possível semelhante. O capilar com a amostra e o capilar vazio, são suspensos sobre as aberturas das células de trabalho e de referência, respectivamente, e deixados cair em simultâneo. De imediato, procede-se ao fecho do sistema, a que se segue a evacuação das células. A sublimação das amostras ocorre à temperatura para qual o sistema calorimétrico está regulado, absorvendo do bloco uma quantidade de calor correspondente ao processo observado, descrito pela equação 5.1, cuja entalpia é representada por $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{obs}$

$$X\,(cr,\,298\ K) \rightarrow X\,(g,\,T) \qquad (5.1)$$

O valor medido para $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{obs}$ é depois corrigido para a temperatura de $T = 298{,}15$ K, por aplicação de valores de $[H_T - H_{298}]$ calculados por um esquema de aditividade a partir de dados tabelados. Aplica-se para tal a equação 5.2, obtida com base no ciclo aqui apresentado.



$$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298\ K) = \Delta_{cr}^{g}H_{m}^{obs} - [H_T - H_{298}](g) \qquad (5.2)$$

Nos ensaios experimentais, há que ter em conta o efeito energético da queda dos dois capilares nas células calorimétricas. Para avaliar tal efeito, são efectuados ensaios calorimétricos em que se deixam cair capilares vazios nas células de trabalho e de referência. Os resultados médios deste tipo de ensaios (ensaios a branco) a cada temperatura são considerados em todas as determinações experimentais para medição de valores de $\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{obs}$.

As diferenças de potencial observadas, V, relacionam-se com o calor envolvido na transformação através da constante de calibração do sistema, nas condições da experiência. Esta constante de calibração, ε, é determinada a partir de experiências efectuadas com naftaleno, considerado por vários autores[7] como uma substância padrão para este tipo de calorimetria. As experiências de calibração são efectuadas exactamente como descrito para as experiências em geral, considerando o mesmo termo referente à contribuição dos tubos vazios. Num ensaio de calibração em que se use uma massa m de naftaleno, obtém-se uma área experimental ($A_{exp} = \int V dt$), relacionada com a área da experiência de calibração, A_{cal}, pela expressão 5.3.

$$A_{cal} = A_{exp} - A_{br} \tag{5.3}$$

Conhecida a entalpia de sublimação do naftaleno a cada temperatura, é possível relacionar o calor absorvido, q_{cal}, com a área correspondente, A_{cal}, através da expressão 5.4, que permite o cálculo do valor da constante de calibração, ε.

$$\varepsilon = q_{cal} / A_{cal} \tag{5.4}$$

O valor q_{cal} é obtido a partir da equação 5.5, em que M é a massa molar do naftaleno e $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ é a entalpia de sublimação padrão do naftaleno à temperatura da experiência.

$$q_{cal} = (m / M) \; . \; \Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}(T) \tag{5.5}$$

É, então possível, com base na área, A_{exp}, medida experimentalmente para qualquer amostra estudada à mesma temperatura, calcular a quantidade de calor referente ao processo em estudo por uso da expressão 5.6,

$$q = A_{exp} \; . \; \varepsilon \tag{5.6}$$

5.4. Resultados experimentais

5.4.1. Ensaios a branco

As tabelas 5.1 a 5.7 apresentam os valores obtidos nos ensaios a branco para as diversas temperaturas. Para além dos valores de área obtidos pelo método de integração da diferença de potencial, já referido, foram também obtidos valores de impulsos registados num integrador Setaram ITC. Os valores provenientes dos dois processos conduzem a resultados idênticos, o que proporciona a utilização de um ou outro método de integração em alternativa. Neste trabalho, foi dada preferência à integração directa dos valores de diferença de potencial sempre que disponíveis. Os ensaios correspondentes às tabelas 5.2, 5.3, 5.4, 5.6 e 5.7 correspondem a estudos feitos com as células com câmara em *kanthal*, enquanto os restantes correspondem a estudos com células com câmaras em *nimonic*.

Tab. 5.1. Ensaios a branco, T = 363 K (cél. *nimonic*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 5,344	- 36
2	- 5,321	- 26
3	- 7,606	- 54
4	- 7,903	- 67
5	- 9,372	- 60
	A = - 7,11 ± 0,66 V.s	
	A = -48,6 ± 7,6 imp	

Tab. 5.2. Ensaios a branco, T = 366 K (cél. *kanthal*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 4,437	- 36
2	- 5,044	- 38
3	- 5,156	- 41
4	- 5,417	- 42
5	- 5,828	- 42
6	- 6,647	- 50
	A = - 5,69 ± 0,47 V.s	
	A = - 44,0 ± 3,8 imp	

Tab. 5.3. Ensaios a branco, T = 376 K (cél. *kanthal*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 5,505	- 42
2	- 5,856	-
3	- 6,238	- 47
4	- 6,311	- 50
5	- 6,392	- 49
6	- 6,919	- 55
7	- 7,019	- 59
	A = - 6,32 ± 0,20 V.s	
	A = -50,3 ± 2,4 imp	

Tab. 5.4. Ensaios a branco, T = 388 K (cél. *kanthal*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 5,748	- 46
2	- 6,407	- 49
3	- 6,412	- 48
4	- 7,317	- 51
5	- 8,172	- 66
6	- 8,531	- 71
7	- 8,810	- 71

A = - 7,34 ± 0,45 V.s

A = -57,4 ± 4,0 imp

Tab. 5.5. Ensaios a branco, T = 385 K (cél. *nimonic*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 2,122	- 20
2	- 2,868	- 19
3	- 4,683	- 31
4	- 5,061	-
5	- 7,589	- 45
6	- 10,153	- 78

A = - 5,41 ± 2,45 V.s

A = - 39 ± 22 imp

Tab. 5.6. Ensaios a branco, T = 385 K (cél. *kanthal*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 7,921	- 62
2	- 9,561	- 74
3	- 9,720	- 77
4	- 11,655	- 92
5	- 11,881	- 93

A = - 10,15 ± 1,47 V.s

A = - 80 ± 12 imp

Tab. 5.7. Ensaios a branco, T = 421 K (cél. *kanthal*)

Ensaio	A / V.s	A / imp
1	- 8,566	- 68
2	- 10,270	- 83
3	- 13,714	- 106
4	- 14,532	- 110
5	- 16,267	- 126

A = - 12,67 ± 2,83 V.s

A = - 99 ± 21 imp

5.4.2. Calibrações

A cada temperatura de trabalho foram determinadas constantes de calibração independentes, o que implica o conhecimento da entalpia de sublimação do naftaleno a várias temperaturas. Considerando o valor da entalpia de sublimação padrão do naftaleno, a 298,15 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 75,31 ± kJ.mol^{-1}[8] e dos valores de [H_T - H_{298}] do naftaleno patentes na tabela 5.8,[9] foram calculados os valores de entalpia de sublimação do naftaleno a cada temperatura de trabalho. Os resultados das calibrações com naftaleno estão patentes nas tabelas 5.9 a 5.15. As tabelas 5.9 e 5.13, referem-se a ensaios em células com câmara de *nimonic*, sendo os restantes com células com câmara em *kanthal*.

Tabela 5.8. Correcções da entalpia de sublimação do naftaleno para várias temperaturas[9]

T / K	[H_T - H_{298}] / kJ mol^{-1}
300	0,25
400	15,94
500	35,90

Tab. 5.9. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 363 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 83,03 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ imp^{-1}
1	2,170	117,190	18,52	926	2,343
2	1,006	53,721	18,73	416	2,418
3	2,197	115,972	18,95	920	2,388
4	2,229	115,692	19,27	907	2,458
5	2,595	134,301	19,32	1054	2,462
6	2,184	111,313	19,62	872	2,505
7	1,771	88,382	20,03	696	2,544

ε = 19,21 ± 0,20 mJ V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,445 ± 0,026 mJ imp^{-1}

Tab. 5.10. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 366 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 83,50 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ imp^{-1}
1	3,461	184,86	18,72	1473	2,350
2	3,143	165,78	18,96	1319	2,383
3	3,714	195,34	19,01	1553	2,392
4	2,425	127,05	19,09	1013	2,394
5	2,822	145,50	19,40	1158	2,437
6	3,106	158,41	19,61	1284	2,419

ε = 19,13 ± 0,13 mJ V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,396 ± 0,012 mJ imp^{-1}

Tab. 5.11. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 376 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 85,06 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ.V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ.imp^{-1}
1	2,143	114,48	18,72	894	2,397
2	2,463	131,20	18,77	1046	2,355
3	2,192	115,21	19,03	917	2,390
4	3,185	161,31	19,74	1277	2,494
5	1,633	81,73	19,98	668	2,445

ε = 19,25 ± 0,26 mJ.V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,416 ± 0,024 mJ.imp^{-1}

Tab. 5.12. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 388 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 86,95 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ.V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ.imp^{-1}
1	2,900	157,27	18,44	1251	2,318
2	2,715	145,54	18,65	1157	2,347
3	2,636	138,88	18,98	1103	2,390
4	3,356	176,75	18,99	1410	2,380
5	1,654	86,55	19,11	686	2,411
6	3,035	158,65	19,13	1259	2,411

ε = 18,88 ± 0,11 mJ.V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,376 ± 0,015 mJ.imp^{-1}

Tab. 5.13. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 385 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 86,48 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ.V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ.imp^{-1}
1	2,952	164,26	17,97	1297	2,276
2	2,491	137,50	18,12	1119	2,226
3	1,537	83,82	18,33	661	2,325
4	1,987	107,21	18,53	855	2,323
5	2,493	132,73	18,78	1052	2,370
6	2,863	152,33	18,80	1222	2,343

ε = 18,42 ± 0,28 mJ.V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,311 ± 0,042 mJ.imp^{-1}

Tab. 5.14. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 385 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 86,48 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ.V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ.imp^{-1}
1	3,152	184,29	17,10	1465	2,152
2	3,442	200,56	17,16	1602	2,149
3	2,328	135,54	17,18	1078	2,161
4	3,591	207,66	17,29	1662	2,161
5	2,139	117,90	18,14	942	2,271
6	3,472	189,25	18,35	1514	2,294

ε = 17,54 ± 0,45 mJ.V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,198 ± 0,054 mJ.imp^{-1}

Tab. 5.15. Ensaios de calibração com naftaleno, T = 421 K, $\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ = 93,03 kJ.mol^{-1}

Ensaio	Q / J	A / V.s	ε / mJ V^{-1}.s^{-1}	A / imp	ε / mJ imp^{-1}
1	4,224	228,57	18,48	1829	2,310
2	2,575	141,95	18,14	1127	2,286
3	4,240	256,76	16,52	2038	2,081
4	2,848	164,59	17,30	1306	2,181
5	3,616	202,96	17,82	1625	2,226
6	3,539	203,81	17,37	1626	2,177
7	3,412	194,63	17,53	1549	2,203

ε = 17,59 ± 0,48 mJ V^{-1}.s^{-1}

ε = 2,209 ± 0,057 mJ imp^{-1}

5.4.3. Estudo de acilcalcogenoureias

Tal como foi já abordado no capítulo 1, foram feitas tentativas de aplicação desta técnica ao estudo de todos os compostos envolvidos neste trabalho. Contudo, devido à baixa volatilidade de alguns compostos, e à ocorrência de decomposição noutros, o número de compostos efectivamente estudados com sucesso por microcalorimetria Calvet foi limitado às doze acilcalcogenoureias cujos estudos são a seguir apresentados. Entre os estudos experimentais descritos encontram-se alguns que só foram possíveis efectuando-se a valores de temperatura superiores às temperaturas de fusão dos respectivos compostos. Esse procedimento, está de acordo com o ciclo apresentado em 5.3, possibilitando a obtenção de entalpias de sublimação, a 298 K, uma vez que o parâmetro medido corresponde, mesmo assim, à transformação dos compostos sólidos à temperatura de referência, T = 298,15 K, em compostos gasosos à temperatura de trabalho, T.

Os valores observados de entalpia de sublimação foram calculados a partir dos resultados apresentados nas tabelas 5.16 a 5.27. Os valores observados para a transformação à temperatura de trabalho, $\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{obs}(T)$, são coligidos na tabela 5.28. Nessa tabela, são ainda apresentados os valores de correcção entálpica para a temperatura de referência T = 298,15 K, $[H_T - H_{298}](g)$. A combinação dos valores observados com os termos correctivos, segundo a equação 5.2, permite calcular as entalpias molares de sublimação padrão dos diversos compostos, à temperatura T = 298,15 K.

O método de integração usado para todos os estudos foi o baseado na medição dos valores de diferença de potencial ao longo do tempo, excepto para o estudo da N,N-dietil-N'-benzoilureia (HBETU), no qual se usaram os dados provenientes do integrador.

Tab. 5.16. HIBET (M = 216,348 g mol^{-1}, T = 363 K, ε = 19,21 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta_{cr}^{g} H_{obs}$ / kJ · mol^{-1}
1	1,551	51,02	0,9801	136,7
2	1,745	57,86	1,112	137,8
3	1,646	56,15	1,079	141,8
4	1,666	57,75	1,009	144,1
5	0,764	26,56	0,5102	144,5
6	1,311	46,05	0,8845	146,0
7	1,619	57,70	1,108	148,1

$\Delta_{cr}^{g} H_{obs}$ = 142,7 ± 3,2 kJ mol^{-1}

Tab. 5.17. HIPET (M = 202,321 g mol^{-1}, T = 363 K, ε = 19,21 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ · mol^{-1}
1	1,547	49,88	0,9583	136,5
2	1,379	44,54	0,8555	136,7
3	1,713	56,32	1,082	139,2
4	1,849	62,11	1,193	142,2
5	1,194	40,15	0,7714	142,3

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 139,4 ± 2,5 kJ mol^{-1}

Tab. 5.18. HPVET (M = 216,348 g mol^{-1}, T = 366 K, ε = 19,13 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ · mol^{-1}
1	3,717	114,63	2,193	127,6
2	2,893	92,12	1,762	131,8
3	5,360	174,88	3,345	135,0
4	4,282	140,31	2,684	135,6
5	4,035	140,10	2,680	143,7
6	4,430	154,29	2,952	144,2

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 136,3 ± 2,7 kJ mol^{-1}

Tab. 5.19. HBETU (M = 220,271 g mol^{-1}, T = 376 K, ε = 2,416 mJ imp^{-1})

Ensaio	m / mg	A / imp.	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ · mol^{-1}
1	3,233	920	2,223	151,5
2	3,096	893	2,157	153,5
3	2,026	589	1,423	154,7
4	1,416	418	1,010	157,1
5	1,207	362	0,8746	159,6

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 155,3 ± 2,8 kJ mol^{-1}

Tab. 5.20. HFET (M = 226,299 g mol^{-1}, T = 385 K, ε = 18,42 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ · mol^{-1}
1	2,667	94,71	1,744	148,0
2	2,095	75,46	1,390	150,1
3	2,412	87,92	1,619	151,9
4	2,252	83,29	1,534	154,2
5	2,212	83,84	1,544	158,0
6	2,626	100,29	1,847	159,2
7	3,276	125,72	2,316	160,0

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 154,5 ± 3,5 kJ mol^{-1}

Tab. 5.21. HFIB (M = 282,407 g·mol^{-1}, T = 385 K, ε = 18,42 mJ·V^{-1}·s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ·mol^{-1}
1	3,754	120,30	2,216	166,7
2	2,944	95,93	1,767	169,5
3	2,231	74,86	1,379	174,5
4	2,791	94,81	1,746	176,7
5	2,272	79,06	1,456	181,0
6	2,645	94,06	1,733	185,0

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 175,6 ± 5,6 kJ·mol^{-1}

Tab. 5.22. HBNP (M = 264,392 g·mol^{-1}, T = 385 K, ε = 18,42 mJ·V^{-1}·s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ·mol^{-1}
1	2,919	125,49	2,312	209,4
2	2,008	86,66	1,596	210,2
3	2,152	93,67	1,725	212,0
4	2,543	113,39	2,089	217,2
5	2,699	121,66	2,241	219,5
6	2,820	127,41	2,347	220,0

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 214,7 ± 3,9 kJ·mol^{-1}

Tab. 5.23. HBNB (M = 292,445 g·mol^{-1}, T = 385 K, ε = 18,42 mJ·V^{-1}·s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ·mol^{-1}
1	2,919	134,70	2,481	248,6
2	2,705	127,59	2,350	254,1
3	1,686	79,70	1,468	254,7
4	2,099	99,58	1,834	255,6
5	2,433	117,16	2,158	259,4
6	2,251	109,85	2,024	262,9

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 255,9 ± 4,0 kJ·mol^{-1}

Tab. 5.24. HPVNB (M = 272,455 g·mol^{-1}, T = 385 K, ε = 18,42 mJ·V^{-1}·s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ / kJ·mol^{-1}
1	4,166	136,52	2,515	164,5
2	3,405	112,68	2,076	166,1
3	3,532	121,40	2,236	172,5
4	3,592	124,44	2,292	173,9
5	3,669	128,98	2,376	176,4
6	3,682	132,13	2,434	180,1

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 172,2 ± 4,9 kJ·mol^{-1}

Tab. 5.25. HBIBU (M = 213,379 g mol^{-1}, T = 388 K, ε = 18,88 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H_{obs}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	3,270	135,16	2,552	166,5
2	2,478	105,18	1,986	171,0
3	3,375	145,23	2,742	173,4
4	2,747	121,40	2,292	178,0
5	2,411	106,77	2,016	178,4

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 173,5 ± 4,5 kJ mol^{-1}

Tab. 5.26. HPVNP (M = 244,401 g mol^{-1}, T = 421 K, ε = 17,59 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H_{obs}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	4,993	202,92	3,570	174,7
2	4,593	187,43	3,297	175,5
3	3,489	142,76	2,511	175,9
4	4,117	171,59	3,019	179,2
5	3,790	159,04	2,798	180,4
6	4,596	193,25	3,400	180,8
7	4,269	185,09	3,256	186,4

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 179,0 ± 3,1 kJ mol^{-1}

Tab. 5.27. HMSIB (M = 334,526 g mol^{-1}, T = 421 K, ε = 17,59 mJ V^{-1} s^{-1})

Ensaio	m / mg	A / V.s	Q / J	$\frac{\Delta^{g}_{cr}H_{obs}}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	3,248	121,42	2,136	220,0
2	4,266	159,99	2,815	220,7
3	3,551	135,74	2,388	225,0
4	3,585	138,43	2,435	227,2
5	4,005	159,93	2,814	235,0
6	3,703	150,17	2,642	238,7

$\Delta^{g}_{cr}H_{obs}$ = 227,8 ± 6,2 kJ mol^{-1}

Tab. 5.28. Entalpias de sublimação (observadas e corrigidas)

Composto	$\Delta_{cr}^{g}H_{obs}(T)$ / kJ · mol^{-1}	$[H_T - H_{298}](g)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_{cr}^{g}H_m^o(298K)$ / kJ · mol^{-1}
HBETU	155,3 ± 2,8	23,10	132,2 ± 2,8
HBIBU	173,5 ± 4,5	35,99	137,5 ± 4,5
HIBET	142,7 ± 3,2	21,24	121,5 ± 3,2
HIPET	139,4 ± 2,5	18,60	120,8 ± 2,5
HFET	154,5 ± 3,5	22,52	132,0 ± 3,5
HFIB	175,6 ± 5,6	33,92	141,7 ± 5,6
HBNP	214,7 ± 3,9	28,60	186,1 ± 3,9
HBNB	255,9 ± 4,0	33,24	222,7 ± 4,0
HPVET	136,3 ± 2,7	21,41	114,9 ± 2,7
HPVNP	179,0 ± 3,1	46,63	132,4 ± 3,1
HPVNB	172,2 ± 4,9	31,78	140,4 ± 4,9
HMSIB	227,8 ± 6,2	58,53	169,3 ± 6,2

Referências

1. E. Calvet, *J. Chim. Phys.*, **59**, 319-323 (1962), citada na ref. 10
2. A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **31**, 535-537 (1922), citada na ref. 10
3. A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **33**, 427 (1923), citada na ref. 10
4. J. Rouquerol, P. Boivinet, *Diff. Therm. Anal.*, **2**, 23-46 (1972)
5. J.A. Connor, H.A. Skinner, Y. Virmani, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, 1754-1763 (1972)
6. L.M.N.B.F. Santos, *Estudo termoquímico de algumas β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1995)
7. R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, **331** (1999)
8. C.G. de Kruif, T. Kuipers, J.C. van Miltenbourg, R.C.F. Schaake, *J. Chem. Thermodynamics*, **13**, 1081-1086 (1981)
9. D.R. Stull, E.F. Westrum, Jr., G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York (1969)
10. E. Calvet, H. Prat, *Recent progress in Micro-Calorimetry*, Pergamon Press, Oxford (1963)

Capítulo 6

Determinação de entalpias de sublimação pelo método de efusão de Knudsen

6. Determinação de entalpias de sublimação pelo método de efusão de Knudsen
   6.1. Aspectos gerais
   6.2. Equipamento
   6.3. Procedimento experimental
   6.4. Resultados experimentais

Referências

6. Determinação de entalpias de sublimação pelo método de efusão de Knudsen

6.1. Aspectos gerais

O método de efusão de Knudsen permite a determinação experimental indirecta de entalpias de sublimação. Nesta técnica, uma amostra é colocada numa célula, mantida a temperatura fixa, em cuja tampa existe um orifício de dimensões muito reduzidas, através do qual pode passar um fluxo de vapor do composto, sem que o equilíbrio sólido-vapor seja perturbado. Esse fluxo pode ser medido e relacionado com a pressão do vapor em equilíbrio com a fase condensada, a uma dada temperatura, e com a entalpia de sublimação do composto, num intervalo de temperaturas (em que $\Delta_{cr}^{g}H$ seja constante).

No princípio do século XX, Knudsen,[1,2] deduziu a equação 6.1 a partir da Teoria Cinética dos Gases,

$$p = \frac{\Delta m}{A_0 t}\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \qquad (6.1)$$

que relaciona a perda de massa, Δm, através de um pequeno orifício de área A_0, devido ao fluxo gasoso de moléculas de massa molar, M, à temperatura T durante um período de efusão t. Determinando a taxa de variação da massa de uma substância, de massa molar definida, através de um orifício de diâmetro conhecido, pode calcular-se, por uso dessa expressão, a pressão de vapor p da substância, à temperatura respectiva, T.

A equação 6.1 foi deduzida admitindo que dentro da célula de Knudsen, uma célula com um pequeno orifício (0,8 a 1,0 mm) mantida a uma dada temperatura, a substância sólida se encontra em equilíbrio com o seu próprio vapor, sendo a sublimação e consequente efusão tão lenta que não afecta o equilíbrio. Nesta equação, a espessura do orifício não é tida em conta, pelo que não pode ser aplicada a orifícios reais. Pode, no entanto, ser corrigida aplicando-se um factor de correcção à área do orifício, A_0, chamado factor de Clausing, w. O factor de Clausing[3] é calculado a partir do raio, r, e da espessura, l, do orifício pela expressão 6.2.

$$w = \frac{1}{1+\frac{3l}{8r}} \qquad (6.2)$$

Utilizando a forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron (6.3), é possível determinar a entalpia de transição de fase do processo em estudo, a partir dos diversos valores de pressão de vapor, para uma dada gama de temperaturas, determinados pela aplicação da equação de Knudsen.

$$\ln p = -\frac{\Delta^{g}_{cr}H(T)}{RT} + a \tag{6.3}$$

O método de efusão de Knudsen permite, portanto, determinar entalpias de sublimação através de uma propriedade relacionada com a pressão de vapor, que por sua vez se relaciona com a taxa de efusão. Uma dessas propriedades é a variação de frequência de um cristal de quartzo por deposição, a baixas pressões, de composto proveniente de uma célula de efusão.

A determinação da espessura de filmes finos depositados sobre a superfície de um cristal de quartzo foi sugerida por Sauerbrey em 1957,[4] o qual concluiu que a variação de frequência, Δf, é proporcional à massa depositada no cristal[5] e independente da natureza do material depositado, permitindo a aplicação da equação 6.4. Nesta expressão, válida para pequenas quantidades de material uniformemente deposto, m_f representa a massa de composto depositada por unidade de área e C_f é uma constante característica do cristal denominada sensibilidade de massa.

$$\Delta f = -C_f \cdot m_f \tag{6.4}$$

Sendo a taxa de deposição no cristal, m_f/t, proporcional ao fluxo proveniente da célula de efusão, $\Delta m/t$, pode usar-se a equação 6.5 a qual, por substituição na expressão 6.4 permite relacionar a taxa de variação de frequência, ν, com o fluxo de efusão, segundo a equação 6.6. Os termos K_f e K correspondem a constantes de proporcionalidade.

$$\frac{m_f}{t} = K_f \frac{\Delta m}{t} \tag{6.5}$$

$$\frac{\Delta m}{t} = -\frac{\nu}{K_f C_f} = K\nu \tag{6.6}$$

A substituição do termo $\Delta m/t$ na equação de Knudsen, permite relacionar pressão de vapor e variação de frequência, como demonstra a equação 6.7.

$$p = \frac{K}{wA_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi R}{M}} \cdot \left(\nu T^{1/2}\right) \tag{6.7}$$

Dando à equação de Clausius-Clapeyron a forma da equação 6.8, torna-se possível determinar a entalpia de sublimação a uma temperatura T, $\Delta^{g}_{cr}H(T)$, pela representação de ln $(\nu T^{1/2})$ = f $(1/T)$, cujo declive corresponde à razão $\Delta^{g}_{cr}H(T)/R$ entre a entalpia de sublimação à temperatura média do intervalo experimental e a constante dos gases ideais.

$$\ln\left(\nu T^{1/2}\right) = -\frac{\Delta^{g}_{cr}H(T)}{R} \cdot \frac{1}{T} + a' \tag{6.8}$$

6.2. Equipamento

O equipamento utilizado neste trabalho foi instalado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto[6] a partir de uma montagem semelhante à descrita por Burkinshaw,[7] que sofreu algumas modificações, nomeadamente em aspectos ligados à automatização e monitorização em tempo real dos ensaios experimentais.

Uma unidade comercial de deposição de filmes metálicos Edwards E306 constitui a base deste equipamento. Nesta unidade, um sistema de vácuo consistindo de uma bomba difusora Edwards E04 acoplada a uma bomba rotativa Edwards E2M12 garante, dentro da câmara de deposição, pressões inferiores a 6×10^{-5} Pa. A medição de pressões neste sistema é efectuada a partir de um manómetro Penning CP255 para alto vácuo, com medidor Penning 8, e um manómetro Pirani 10S, com medidor Pirani 10, para o pré-vácuo.

Na câmara de deposição encontram-se diversos elementos:

- uma célula de Knudsen em aço inox constituída por um corpo e uma tampa enroscáveis. A tampa possui um orifício de efusão com 0,8 mm de diâmetro e o corpo tem duas cavidades: uma superior, para conter a amostra, outra inferior, para alojar o sensor de temperatura Labfacility P100/0620;
- um forno cilíndrico em aço inox onde a célula é enroscada. A temperatura deste forno é controlada ao décimo do kelvin por um controlador Eurotherm 815;
- um disco de cristal de quartzo com eléctrodos de ouro, Edwards com corte AT, cuja frequência de ressonância própria é aproximadamente 6 MHz. Este disco encontra-se num cilindro de latão dourado, que possui um circuito de refrigeração com água, e que permite uma exposição do cristal através de um orifício de 7 mm de diâmetro

Um monitor de espessura de filmes, Edwards FTM3, encontra-se associado a um cristal de referência com uma frequência de ressonância de aproximadamente 6,4 MHz. A diferença entre a frequência de ressonância deste cristal, que se mantém fixa, e a frequência do cristal de trabalho, que vai diminuindo ao longo da deposição, pode ser medida pelo monitor de espessura FTM3 e por um frequencímetro Philips PM6685 a ele associado.

Um computador pessoal, 386, encontra-se interfaciado ao frequencímetro e ao controlador de temperatura permitindo o controlo e monitorização das experiências através de software[6] criado para esse efeito.

6.3. Procedimento experimental

Uma pequena quantidade de composto pulverizado é colocada na cavidade da célula de efusão e prensada. Após essa operação, os resíduos das paredes da célula são retirados, deixando apenas a superfície plana do composto.

A célula, fechada pela tampa, é enroscada no forno, sendo-lhe introduzido o sensor de temperatura na cavidade inferior.

O cristal de quartzo é colocado no cilindro de forma a estabelecer contacto com o monitor de espessura.

A câmpanula da câmara de deposição é fechada, e selada por um o-ring na sua base, e é efectuado uma pré-evacuação do seu interior através da bomba rotativa.

A bomba difusora, também pré-evacuada pela bomba rotativa, é ligada assim que a pressão de 10 Pa é atingida no seu interior. Após cerca de 20 minutos de aquecimento, azoto líquido é adicionado à *trap* da difusora.

A bomba difusora passa, então, a evacuar a câmara de deposição, ligando-se nesse momento o controlador de temperatura, programando-o para uma temperatura próxima da pretendida.

A experiência propriamente dita é iniciada assim que temperatura e pressão estabilizem. O software[6] instalado no computador permite que se programe o tempo de experiência, o intervalo entre registos e a temperatura de cada experiência. Dando início ao ensaio, temperatura e diferença de frequências são registadas no computador durante um período pré-programado, normalmente superior a 30 minutos, findos os quais se reprograma o equipamento para novo ensaio a outra temperatura.

Nesta dissertação, optou-se por fazer incrementos de 2 a 3 K, num intervalo superior a 12 K, efectuando-se pelo menos 6 ensaios por série experimental. A entalpia molar de sublimação obtida é resultante do cálculo da média dos resultados de várias séries experimentais desse tipo.

6.4. Resultados experimentais

O método de efusão de Knudsen foi aplicado na determinação de entalpias de sublimação de ligandos e complexos metálicos. Contudo, só os estudos de complexos foram profícuos. A aplicação desta técnica tem algumas condicionantes que só foram satisfeitas pelos compostos cujos resultados serão apresentados.

Para um composto poder ser estudado com sucesso nesta técnica:

- tem que possuir uma pressão de vapor que torne significativa a efusão (a variante utilizada é menos exigente que o método de Knudsen tradicional, com medição da variação de massa, possibilitando a obtenção de resultados para pressões de vapor inferiores a 0,1 Pa);
- não deve decompor-se na fase gasosa nem depois da deposição;
- deve depositar-se no cristal de forma inerte, proporcionando uma película uniforme;
- a deposição deve ser proporcional ao fluxo de efusão;
- a temperatura a que a deposição se torna mensurável deve estar abaixo do ponto de fusão do composto e permitir um estudo numa gama de temperaturas superior a 10 K;
- deve suportar ciclos de aquecimento-arrefecimento sem se decompôr.

A lista de condições apresentada exclui diversos compostos da possibilidade de serem sujeitos a medições experimentais. Os valores das entalpias de sublimação medidos nos estudos bem sucedidos fazem prever que compostos de ponto de fusão baixo não possuam, na fase cristalina, uma pressão de vapor em equilíbrio suficientemente alta para poderem ser estudados por esta técnica. A maioria dos ligandos, e mesmo alguns complexos, tem pontos de fusão suficientemente baixos para que mesmo perto do seu ponto de fusão não possuam uma deposição apreciável. O facto de ocorrer decomposição de alguns compostos, devido ao aquecimento, elimina a possibilidade de estudo de vários dos compostos usados. Por fim, são alguns os compostos que não se depositam no cristal, mesmo tendo sido tentada sem êxito a pré-sensibilização do cristal por substâncias análogas.

Foram estudados nove complexos de Ni(II), Cu(II) e Pb(II), referentes a cinco ligandos diferentes, que constam da tabela 6.1 conjuntamente com os seus acrónimos.

Tabela 6.1. Complexos estudados pelo método de efusão de Knudsen.

Composto	Acrónimo
Cu[Ph CO N CO $N(Et)_2]_2$	$CuBETU_2$
Ni[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$NiFET_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$NiPVET_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuPVET_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$NiPVNP_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuPVNP_2$
Ni[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$NiPVIB_2$
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuPVIB_2$
Pb[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbPVIB_2$

Cada ensaio consistiu na aquisição de registos de temperaturas e frequências a intervalos de 15 s. Foram efectuadas séries contendo pelo menos seis destes ensaios. A representação de frequência *versus* tempo, permitiu o cálculo da taxa de variação de frequência para a temperatura de cada um dos ensaios, como é exemplificado na figura 6.1.

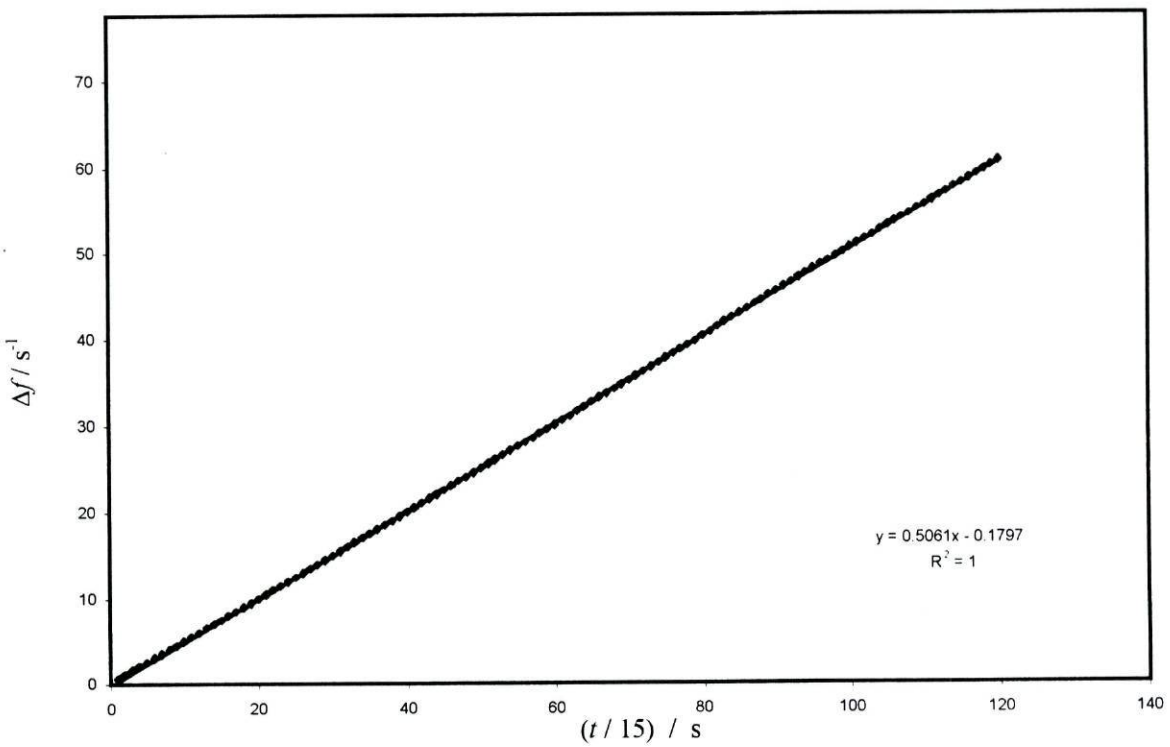


Figura 6.1. Ensaio típico do método de efusão com deposição em cristal de quartzo. O gráfico é referente à deposição do complexo $CuPVNP_2$ à temperatura de T = 381,2 K.

Uma representação de ln $[(vT^{1/2}) / (s^{-2}K^{1/2})]$ = f $[(1/T) / (1/K)]$ para cada série experimental, como exemplificado na figura 6.2, conduziu a um valor experimental de $\Delta_{cr}^{g}H(T)$.

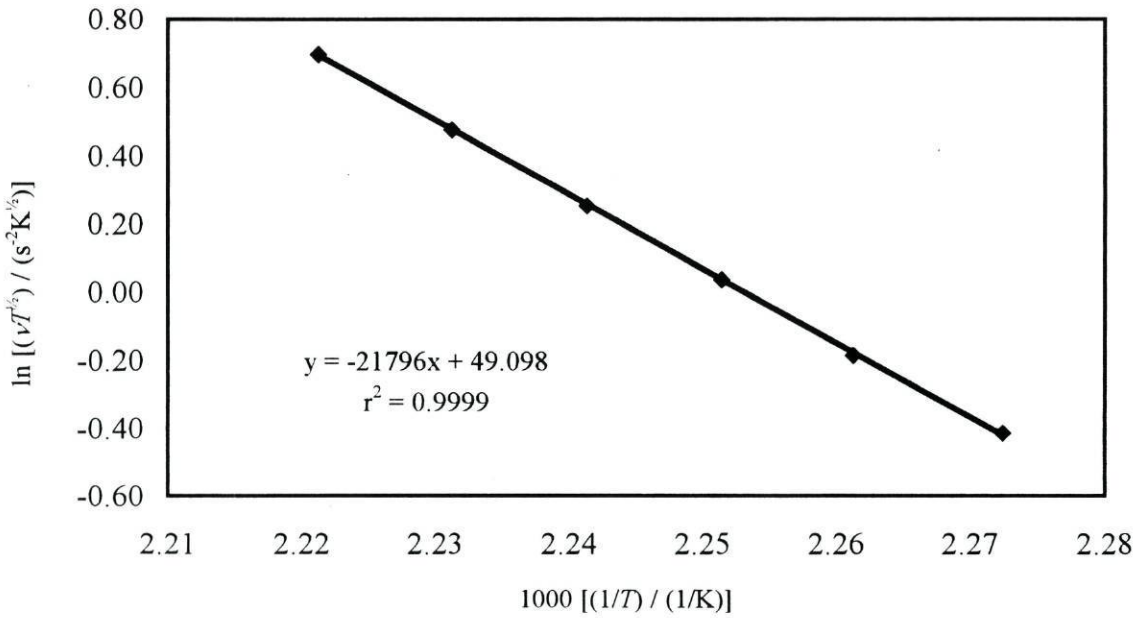


Figura 6.2. Série experimental típica do método de efusão com deposição em cristal de quartzo. O gráfico é referente à deposição do complexo $NiFET_2$ a uma temperatura média T = 445,2 K.

Cada valor experimental de entalpia de sublimação, $\Delta_{cr}^{g}H(T)$, é corrigido para a temperatura de referência de 298,15 K, por aplicação da equação 6.9.

$$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298{,}15\text{K}) = \Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T) + (298{,}15 - T)\overline{\Delta_{cr}^{g}C_{p,m}^{o}} \qquad (6.9)$$

O valor médio de $\Delta_{cr}^{g}C_{p,m}^{o}$ usado neste trabalho foi $-50\ J\,K^{-1}\,mol^{-1}$, valor anteriormente estimado por outros investigadores[7,8] e que tem vindo a ser usado em trabalhos desta índole, sempre que esse valor não é conhecido para os compostos em estudo.[6]

Por fim, cada valor de entalpia de sublimação, à temperatura T = 298,15 K, corresponde à média dos resultados corrigidos de várias séries experimentais.

6.4.1. Determinação da entalpia de sublimação do $CuBETU_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.2. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
404,7	1,808
407,6	2,572
409,6	3,229
411,1	3,822
413,2	4,868

Tabela 6.3. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
402,7	1,360
405,1	1,818
408,8	2,851
410,8	3,662
413,2	4,946

Tabela 6.4. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
403,2	1,302
406,2	1,909
407,6	2,386
409,1	2,622
413,7	4,867

Tabela 6.5. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
403,6	1,475
406,6	2,146
408,2	2,591
410,1	3,315
412,7	4,534

Tabela 6.6. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
404,2	1,528
409,7	3,197
411,7	4,135
414,6	5,955

Tabela 6.7. série 6

T / K	$100v$ / s^{-2}
405,0	1,645
407,2	2,227
411,2	3,741
413,1	4,901
415,2	6,227

Tabela 6.8. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuBETU_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298{,}15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	19617	163,10	409,2	168,66
2	20780	172,77	408,1	178,27
3	20806	172,99	408,0	178,48
4	20959	173,43	408,2	178,94
5	22155	184,21	410,1	189,81
6	22305	185,45	410,4	191,06

$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(CuBETU_2) = 180,9 \pm 7,5\ kJ.mol^{-1}$

6.4.2. Determinação da entalpia de sublimação do $NiFET_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.9. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
441,2	3,783
443,2	4,687
445,1	5,622
447,2	6,993

Tabela 6.10. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
444,2	4,723
446,2	5,590
448,2	7,002
450,2	8,728

Tabela 6.11. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
443,3	4,681
445,2	5,738
447,1	6,998
449,1	8,637
451,3	10,948

Tabela 6.12. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
441,2	3,330
443,1	4,088
444,7	4,944
446,8	6,122
449,4	8,002

Tabela 6.13. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
440,1	3,149
442,2	3,945
444,2	4,924
446,2	6,095
448,2	7,607
450,2	9,468

Tabela 6.14. série 6

T / K	$100v$ / s^{-2}
442,0	3,825
444,2	4,771
446,2	6,052
448,2	7,590
450,1	9,221
452,2	11,409

Tabela 6.15. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiFET_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta^g_{cr}H^o_m(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta^g_{cr}H^o_m(298{,}15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	20390	169,53	444,2	176,83
2	20688	172,01	447,2	179,47
3	21351	177,52	447,2	184,97
4	21477	178,57	445,0	185,91
5	21796	181,22	445,2	188,57
6	21955	182,54	447,2	189,99

$\Delta^g_{cr}H^o_m(NiFET_2) = 184{,}3 \pm 4{,}6\ kJ.mol^{-1}$

6.4.3. Determinação da entalpia de sublimação do $NiPVET_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.16. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
389,1	5,194
392,2	7,558
395,3	10,820
398,1	14,901
401,2	21,570

Tabela 6.17. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
387,8	4,524
391,1	6,681
394,2	9,686
397,3	13,886
400,4	19,813
403,5	28,475

Tabela 6.18. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
392,1	7,549
395,3	10,966
398,5	16,074
401,4	22,201
404,4	31,442

Tabela 6.19. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
393,2	8,453
396,1	11,930
399,3	17,306
401,8	22,909
405,2	33,787

Tabela 6.20. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
390,2	6,597
393,0	9,323
396,2	13,748
399,3	19,904

Tabela 6.21. série 6

T / K	$100v$ / s^{-2}
390,5	5,963
394,1	9,228
396,7	12,618
400,6	19,928
403,6	28,299

Tabela 6.22. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiPVET_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298{,}15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	18540	154,15	395,2	159,00
2	18549	154,22	395,7	159,10
3	18566	154,37	398,3	159,38
4	18571	154,41	399,1	159,46
5	19010	158,06	394,7	162,89
6	19050	158,39	397,1	163,34

$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}$ ($NiPVET_2$) = 160,5 ± 1,8 $kJ.mol^{-1}$

6.4.4. Determinação da entalpia de sublimação do $CuPVET_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.23. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
372,7	2,894
375,7	4,283
378,8	6,404
381,8	9,310
384,8	13,649

Tabela 6.24. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
371,6	2,483
374,7	3,711
377,7	5,510
380,8	8,207
383,9	12,166

Tabela 6.25. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
372,0	2,464
375,2	3,777
378,2	5,747
381,1	8,413
384,3	12,790

Tabela 6.26. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
373,7	3,518
376,7	5,314
379,8	8,035
382,6	11,799
405,2	33,787

Tabela 6.27. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
370,2	1,840
373,1	2,766
376,3	4,396
379,3	6,586
382,2	9,723

Tabela 6.28. série 6

T / K	$100v$ / s^{-2}
371,2	2,115
374,3	3,348
377,1	4,944
380,2	7,509
383,4	11,415

Tabela 6.29. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuPVET_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298,15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	18602	154,67	378,8	158,70
2	18712	155,58	377,7	159,56
3	19440	161,63	378,2	165,63
4	19628	163,19	378,2	167,20
5	19851	165,05	376,2	168,95
6	19945	165,84	377,2	169,79

$$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(CuPVET_2) = 165,0 \pm 4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6.4.5. Determinação da entalpia de sublimação do $NiPVNP_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.30. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
392,1	2,718
394,2	3,414
396,2	4,468
398,2	5,683
400,1	7,236

Tabela 6.31. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
393,2	3,142
395,3	4,090
397,2	5,103
399,2	6,633
401,1	8,255
403,2	10,708

Tabela 6.32. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
393,2	3,033
395,2	3,914
397,2	5,103
399,1	6,333
401,1	8,104
403,1	10,521

Tabela 6.33. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
393,2	2,937
397,2	4,873
399,2	6,328
401,2	8,075
403,1	10,241

Tabela 6.34. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
392,8	2,825
394,2	3,319
396,2	4,288
398,2	5,525
400,2	7,149
402,2	9,299

Tabela 6.35. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiPVNP_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298{,}15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	19498	162,12	396,2	167,02
2	19615	163,09	398,2	168,09
3	19884	165,32	398,1	170,32
4	20188	167,85	398,8	172,88
5	20219	168,11	397,3	173,07

$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}$ ($NiPVNP_2$) = 170,3 ± 2,7 kJ.mol^{-1}

6.4.6. Determinação da entalpia de sublimação do $CuPVNP_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.36. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
375,1	1,533
377,2	2,011
379,2	2,591
381,2	3,425
385,2	5,789

Tabela 6.37. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
375,1	1,533
377,2	2,022
379,2	2,503
381,2	3,374
383,2	4,682
385,1	5,712

Tabela 6.38. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
375,1	1,507
377,2	1,991
379,1	2,538
381,2	3,402
383,0	4,340
385,2	5,798

Tabela 6.39. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
376,2	1,736
378,2	2,371
380,1	3,056
382,1	3,868
384,2	5,224

Tabela 6.40. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
376,2	1,722
378,2	2,269
380,2	2,949
382,2	3,902
484,2	5,057

Tabela 6.41. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuPVNP_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298,15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	19214	159,75	379,6	163,82
2	19538	162,45	380,2	166,55
3	19579	162,79	380,1	166,89
4	19673	163,57	380,2	167,67
5	19722	163,98	380,2	168,08

$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}$ ($CuPVNP_2$) = 166,6 ± 1,7 $kJ.mol^{-1}$

6.4.7. Determinação da entalpia de sublimação do $NiPVIB_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.42. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
382,2	1,619
384,0	2,111
386,2	2,748
388,2	3,671
390,3	4,763
392,2	6,156

Tabela 6.43. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
385,4	2,474
387,6	3,365
389,2	4,144
391,0	5,258

Tabela 6.44. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
381,6	1,496
383,7	1,989
385,6	2,559
387,9	3,470
389,7	4,473
391,6	5,729

Tabela 6.45. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
382,0	1,564
384,2	2,111
386,2	2,811
388,1	3,529
389,1	4,132
392,2	6,147

Tabela 6.46. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
381,5	1,473
383,8	1,970
385,8	2,606
387,9	3,548
389,6	4,386
391,7	5,783

Tabela 6.47. Cálculo da entalpia de sublimação do $NiPVIB_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298{,}15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	20084	166,99	387,2	171,44
2	20215	168,08	388,3	172,58
3	20234	168,23	386,7	172,66
4	20277	168,60	387,0	173,04
5	20414	169,74	386,7	174,16

$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(NiPVIB_2) = 172,8 \pm 1,0\ kJ.mol^{-1}$

6.4.8. Determinação da entalpia de sublimação do $CuPVIB_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.48. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
369,1	0,800
372,3	1,335
377,7	2,523
379,8	3,276

Tabela 6.49. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
368,7	0,699
371,8	1,121
374,2	1,510
376,8	2,146
379,3	3,037

Tabela 6.50. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
368,2	0,847
374,3	1,985
377,3	3,041
379,2	3,869

Tabela 6.51. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
369,2	0,792
372,2	1,281
375,3	1,934
377,3	2,503
379,3	3,213

Tabela 6.52. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
370,1	0,827
372,7	1,221
375,3	1,771
378,3	2,703

Tabela 6.53. Cálculo da entalpia de sublimação do $CuPVIB_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298,15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	18467	153,54	374,7	157,37
2	19368	161,03	374,1	164,83
3	19375	161,09	374,8	164,92
4	19489	162,04	374,7	165,87
5	20607	171,34	374,1	175,14

$$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(CuPVIB_2) = 165,6 \pm 6,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6.4.9. Determinação da entalpia de sublimação do $PbPVIB_2$

Resultados experimentais

Tabela 6.54. série 1

T / K	$100v$ / s^{-2}
368,2	1,135
370,2	1,521
372,2	1,891
374,2	2,492
376,2	3,424
378,2	4,362

Tabela 6.55. série 2

T / K	$100v$ / s^{-2}
367,1	0,971
369,2	1,330
371,1	1,630
374,2	2,534
375,3	3,071

Tabela 6.56. série 3

T / K	$100v$ / s^{-2}
363,2	0,579
369,2	1,411
371,2	1,875
373,2	2,372
375,2	3,132

Tabela 6.57. série 4

T / K	$100v$ / s^{-2}
367,2	0,957
373,2	2,207
375,2	2,882
377,3	3,864

Tabela 6.58. série 5

T / K	$100v$ / s^{-2}
368,2	1,048
370,3	1,452
374,2	2,524
376,3	3,287
378,3	4,371

Tabela 6.59. Cálculo da entalpia de sublimação do $PbPVIB_2$

Série	$-\frac{declive}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(T)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(298{,}15K)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
1	18917	157,28	373,2	161,04
2	19137	159,11	371,4	162,78
3	19264	160,17	370,4	163,78
4	19450	161,72	373,2	165,47
5	19626	163,18	373,5	166,95

$\Delta_{cr}^{g}H_{m}^{o}(PbPVIB_2) = 164,0 \pm 2,3\ kJ.mol^{-1}$

6.4.10. Resumo dos resultados experimentais

Os valores experimentais de entalpia de sublimação padrão, a T = 298,15 K, obtidos pelo método de efusão de Knudsen, variante da *microbalança de quartzo*, encontram-se coligidos na tabela 6.60.

Tabela 6.60. Entalpias molares de sublimação padrão de complexos, a T = 298,15 K, obtidas em estudos pelo método de efusão de Knudsen.

Composto	$\Delta_{cr}^{g} H_{m}^{o}(298{,}15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$CuBETU_2$	180,9 ± 7,5
$NiFET_2$	184,3 ± 4,6
$NiPVET_2$	160,5 ± 1,8
$CuPVET_2$	165,0 ± 4,2
$NiPVNP_2$	170,3 ± 2,7
$CuPVNP_2$	166,6 ± 1,7
$NiPVIB_2$	172,8 ± 1,0
$CuPVIB_2$	165,6 ± 6,3
$PbPVIB_2$	164,0 ± 2,3

Referências

1. M. Knudsen, *Ann. Physik*, **28**, 999-1016 (1909)
2. M. Knudsen, *Ann. Physik*, **29**, 179-193 (1909)
3. P. Clausing, *Ann. Physik*, **12**, 961 (1932)
4. G.Z. Sauerbrey, *Phys. Verha.*, **8**, 113 (1957)
5. G.Z. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959)
6. J.M. Gonçalves, *Termoquímica de complexos metálicos de β-dicetonas fluoradas e 8-hidroxiquinolinas*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1996)
7. P.M. Burkinshaw, C.T. Mortimer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 75-77 (1984)
8. M.J.S. Monte, *Aplicação da técnica de efusão de Knudsen à determinação de entalpias de sublimação*, Dissertação para Doutoramento em Química, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1990)

Capítulo 7

Análise e crítica de resultados

7. Análise e crítica de resultados
   7.1. Entalpias de formação de acilcalcogenoureias, na fase cristalina
   7.2. Entalpias de formação de acilcalcogenoureias, na fase gasosa
   7.3. Entalpias de formação de acilcalcogenoureatos metálicos, na fase cristalina
   7.4. Entalpias de formação de acilcalcogenoureatos metálicos, na fase gasosa
   7.5. O estudo termoquímico de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos: algumas perspectivas

Referências

7. Análise e crítica de resultados

Como foi afirmado no capítulo introdutório desta dissertação, o objectivo principal deste trabalho é a determinação de entalpias médias de dissociação metal-ligando, $\langle D \rangle$(M-L), para complexos da família dos acilcalcogenoureatos metálicos. A obtenção desse tipo de parâmetro implica a determinação de outros parâmetros, nomeadamente entalpias de formação de complexos e ligandos, nas fases condensada e gasosa. Por sua vez, estes dados só por si possibilitam o estabelecimento de correlações que podem permitir comparações e estimativas em compostos afins, evidenciando relações sobre aspectos essenciais na caracterização de espécies químicas, designadamente aspectos estruturais e energéticos.

A análise de resultados que se segue, podendo ser considerada em alguns casos bastante especulativa, tem como objectivo final uma interpretação possível para os resultados obtidos. Dado que para um número significativo de compostos não foi possível concluir os estudos termoquímicos, com a consequente impossibilidade de uma análise bem fundamentada de todos os resultados, nos casos em que tal sucedeu procurou-se avaliar a coerência dos dados disponíveis. Apesar de se estar ciente das limitações inerentes a tal análise, não solidamente fundamentada, optou-se por correr tal risco, pelo desafio que a prova da sua confirmação constitui.

7.1. Entalpias de formação de acilcalcogenoureias, na fase cristalina

A existência de interacções intermoleculares num determinado composto dificulta o estabelecimento de correlações entre os respectivos parâmetros termoquímicos e as correspondentes características estruturais. Apesar disso, por vezes surgem descritos esquemas de aditividade para previsão de valores de entalpia de formação em estados condensados como acontece, por exemplo, no caso dos derivados alquilados da ureia.[1] A validade desses esquemas de aditividade, nas fases condensadas, subentende a existência de forças intermoleculares constantes ou variando segundo uma tendência regular, a qual deverá depender da existência de alterações estruturais regulares.

No caso dos ligandos estudados nesta dissertação, os dados cristalográficos (ver ponto 2.3.5. do capítulo 2), permitem admitir essa hipótese de regularidade da variação estrutural, pelo que se torna lícito esperar uma regularidade semelhante em termos energéticos. A tabela

7.1 apresenta um resumo de valores de entalpia de formação, no estado cristalino, referentes a acilcalcogenoureias dialquiladas, na fase cristalina, obtidos no decurso deste trabalho ou por outros investigadores.

Tabela 7.1. Entalpias molares de formação padrão, a $T = 298,15$ K, para acilcalcogenoureias na fase cristalina.

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Ph CO NH CO $N(Et)_2$	HBETU	-479,2 ± 4,8
Ph CO NH CO $N(^iBu)_2$	HBIBU	-582,8 ± 6,0
Ph CO NH CS $N(Me)_2$	HBMT	-144,4 ± 1,9
Ph CO NH CS $N(Et)_2$	HBET	-201,5 ± 2,9[2]
Ph CO NH CS $N(^nPr)_2$	HBNP	-246,1 ± 3,6
Ph CO NH CS $N(^nBu)_2$	HBNB	-292,8 ± 4,5
Ph CO NH CS $N(^iBu)_2$	HBIB	-323,0 ± 3,4[2]
Ph CO NH CS $N(^nHx)_2$	HBHX	-412,7 ± 4,4
(2-frl) CO NH CS $N(Et)_2$	HFET	-306,1 ± 3,3
(2-frl) CO NH CS $N(^iBu)_2$	HFIB	-426,4 ± 3,8
$(Me)_3$Ph CO NH CS $N(^iBu)_2$	HMSIB	-399,4 ± 5,7
(^{i}Pr) CO NH CS $N(Et)_2$	HIPET	-361,2 ± 3,0
(^{i}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	HIBET	-418,4 ± 3,3
(^{t}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	HPVET	-427,0 ± 2,4
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nPr)_2$	HPVNP	-438,2 ± 2,5
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nBu)_2$	HPVNB	-516,2 ± 3,2
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^iBu)_2$	HPVIB	-524,5 ± 3,0[3]

Da análise daqueles resultados, é possível inferir os seguintes aspectos relacionados com as características estruturais dos compostos:

- Para pares de compostos derivados da benzoiltioureia e benzoilureia (HBET/HBETU e HBIB/HBIBU), encontra-se sensivelmente a mesma diferença entálpica correspondente à substituição de um grupo carbonilo, C=O, por um tiocarbonilo, C=S (tabela 7.2). Este incremento é superior ao calculado a partir de valores da literatura para pares de derivados monotio-β-dicetona/β-dicetona.[4,5] A diferença na grandeza dos incrementos parece evidenciar um acréscimo na instabilização pelo grupo tiocarbonilo nos compostos em que este surge na vizinhança de um átomo de azoto, dador de densidade electrónica.

Tabela 7.2. Incrementos entálpicos na fase cristalina devidos à substituição de um grupo C=O por um grupo C=S.

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\delta\Delta_f H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
(C_6H_5) CO NH CO $N(Et)_2$	HBETU	-479,2 ± 4,8	
(C_6H_5) CO NH CS $N(Et)_2$	HBET	-201,5 ± 2,9[2]	277,7 ± 5,6
(C_6H_5) CO NH CO $N(^iBu)_2$	HBIBU	-582,8 ± 6,0	
(C_6H_5) CO NH CS $N(^iBu)_2$	HBIB	-323,0 ± 3,4[2]	259,8 ± 6,9
(C_6H_5) CO CH_2 CO (C_6H_5)	HDBM	-224,2 ± 1,8[4]	
(C_6H_5) CO CH_2 CS (C_6H_5)	HDBMS	-6,4 ± 2,7[4]	217,8 ± 3,2
CF_3 CO CH_2 CO (2-C_4H_3S)	HTTFA	-948,6 ± 4,1[5]	
CF_3 CO CH_2 CS (2-C_4H_3S)	HTTFAS	-725,4 ± 3,9[5]	223,2 ± 5,7

- Para pares de derivados da benzoitioureia e pivaloiltioureia as diferenças entálpicas correspondentess aos derivados dietilo, dipropilo, dibutilo e di-*iso*-butilo são, respectivamente, (225,5 ± 3,8), (192,1 ± 4,4), (223,4 ± 5,5) e (201,5 ± 4,5) $kJ \cdot mol^{-1}$, como resulta da tabela 7.3. Apesar da dispersão dos valores de diferença de entalpia de formação, a respeitante aos derivados di-*n*-propilo parece ser anomalamente baixa.

Tabela 7.3. Incrementos entálpicos na fase cristalina devidos à substituição de um grupo fenilo (-C_6H_5) por um grupo *tert*-butilo (-$C(CH_3)_3$)

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\delta\Delta_f H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
(^tBu) CO NH CS $N(Et)_2$	HPVET	-427,0 ± 2,4	
(C_6H_5) CO NH CS $N(Et)_2$	HBET	-201,5 ± 2,9[2]	225,5 ± 3,8
(^tBu) CO NH CS $N(^nPr)_2$	HPVNP	-438,2 ± 2,5	
(C_6H_5) CO NH CS $N(^nPr)_2$	HBNP	-246,1 ± 3,6	192,1 ± 4,4
(^tBu) CO NH CS $N(^nBu)_2$	HPVNB	-516,2 ± 3,2	
(C_6H_5) CO NH CS $N(^nBu)_2$	HBNB	-292,8 ± 4,5	223,4 ± 5,5
(^tBu) CO NH CS $N(^iBu)_2$	HPVIB	-524,5 ± 3,0[3]	
(C_6H_5) CO NH CS $N(^iBu)_2$	HBIB	-323,0 ± 3,4[2]	201,5 ± 4,5

- Para pares de derivados das benzoltioureias e furoiltioureias dialquiladas (HBET/HFET e HBIB/HFIB) os valores das diferenças entálpicas registados na tabela 7.4,

são perfeitamente concordantes e semelhantes ao incremento entálpico anteriormente encontrado[6] para trifluoro-β-dicetonas, na fase condensada.

Tabela 7.4. Incrementos entálpicos na fase cristalina devidos à substituição de um grupo fenilo ($-C_6H_5$) por um grupo 2-furilo ($-(2-C_4H_3O)$)

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H^o_m(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\delta\Delta_f H^o_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$
$(2-C_4H_3O)$ CO NH CS $N(Et)_2$	HFET	-306,1 ± 3,3	
(C_6H_5) CO NH CS $N(Et)_2$	HBET	-201,5 ± 2,9[2]	104,6 ± 4,4
$(2-C_4H_3O)$ CO NH CS $N(^tBu)_2$	HFIB	-426,4 ± 3,8	
(C_6H_5) CO NH CS $N(^tBu)_2$	HBIB	-323,0 ± 3,4[2]	103,4 ± 5,1
$(2-C_4H_3O)$ CO CH_2 CO CF_3	HTFFBD	-1050,8 ± 2,6[7]	
(C_6H_5) CO CH_2 CO CF_3	HTFBA	-952,7 ± 4,1[8]	98,1 ± 4,9

- O incremento entálpico (HBIB/HMSIB) devido à substituição de três grupos metilo no anel aromático de uma benzoiltioureia (N-benzoil-N,N-di-*iso*-butiltioureia) é cerca de 76 kJ·mol^{-1}. Esta diferença é semelhante à encontrada entre as entalpias de formação na fase gasosa do fenol (-96,36 kJ·mol^{-1})[9] e do 2,4,6-trimetilfenol (-176,9 kJ·mol^{-1}),[10] ou seja, cerca de 80 kJ·mol^{-1}.

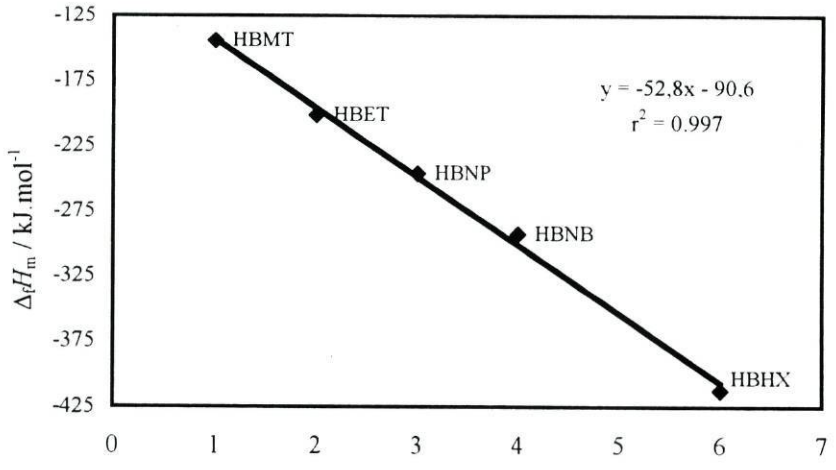


Figura 7.1. Relação entre a entalpia molar de formação padrão de N-benzoil-N',N'-dialquiltioureias (C_6H_5 CO NH CS NR_2), no estado cristalino, e o número de átomos de carbono (n+1) em cada substituinte alquilo R [$(CH_2)_nCH_3$].

- O incremento entálpico devido à adição de um grupo metileno ($-CH_2-$) na parte alquilada das tioureias é praticamente constante e tem um valor de cerca de (-53) ($kJ.mol^{-1}$) por grupo ($-CH_2-$), como resulta da representação gráfica da figura 7.1.

- A relação linear encontrada para as benzoildialquiltioureias não foi verificada nas pivaloildialquiltioureias, em que o derivado *n*-propilo parece não se enquadrar com os derivados etilo e butilo, cuja diferença entálpica corresponde a (-89,2 ± 3,4) kJ/mol, valor não muito diferente do esperado pela aplicação da relação da figura 7.1, ou seja 2(-53) = - 106 $kJ\cdot mol^{-1}$.

7.2. Entalpias de formação de acilcalcogenoureias, na fase gasosa

Como os dados estruturais (ponto 2.3.5.) sugerem, a parte N,N-dialquilo das moléculas deste tipo de compostos não sofre modificações estruturais significativas com o aumento dessas cadeias alquilo lineares. Esse facto permite estabelecer uma analogia entre as séries homólogas dos derivados da benzoiltioureia dialquilada e dos derivados da N,N-dialquilamina.

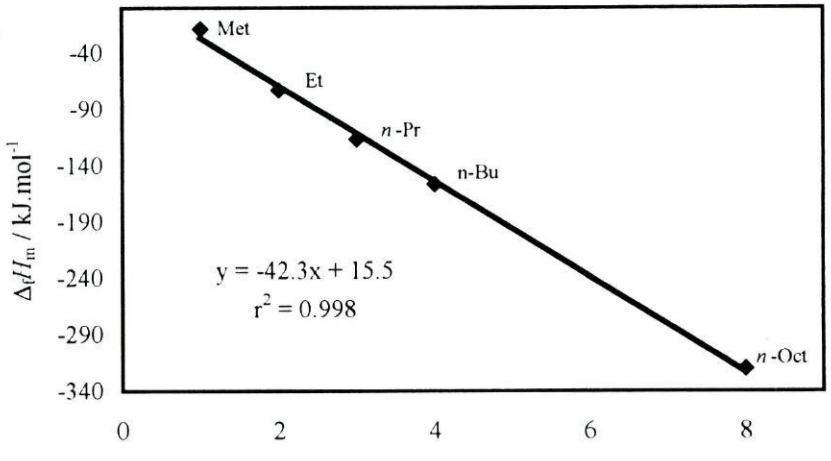


Figura 7.2. Relação entre entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, de N,N-dialquilaminas (HNR_2)[11] e o número de átomos de carbono em cada substituinte alquilo R.

Conforme se pode observar na figura 7.2, as N,N-dialquilaminas exibem uma variação linear da entalpia de formação, na fase gasosa, com o número de átomos de carbono das

cadeias alquilo lineares. Seria então de esperar que a variação das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, para as N-acil-N',N'-dialquiltioureias com um mesmo grupo acilo, seguisse uma tendência semelhante. A partir do gráfico 7.1, pode constatar-se que apesar de existir uma correlação entre entalpias de formação de benzoildialquiltioureias, no estado cristalino, esta não tem o mesmo valor de declive que a indicada na figura 7.2. A diferença dos declives deve, contudo, poder ser explicada pela variação regular das entalpias de sublimação das benzoildialquiltioureias, as quais sendo superiores para as benzoilureias de maior massa molar, permitiriam uma correcção do declive do gráfico 7.1 para um valor mais próximo do apresentado para as N,N-dialquilaminas na fase gasosa.

A tabela 7.5 apresenta os valores determinados experimentalmente para entalpia de sublimação dos ligandos, assim como as correspondentes entalpias de formação na fase gasosa, obtidas a partir desses e dos valores de entalpia molar de formação padrão, na fase cristalina, patentes na tabela 7.1.

Tabela 7.5. Entalpias molares de formação padrão, a $T = 298.15$ K, para acilcalcogenoureias na fase gasosa.

Composto	Acrónimo	$\Delta_{cr}^{g} H_m^o$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_f H_m^o(g)$ / kJ · mol^{-1}
Ph CO NH CO $N(Et)_2$	HBETU	132.2 ± 2.8	-347.0 ± 5.6
Ph CO NH CO $N(^tBu)_2$	HBIBU	137.5 ± 4.5	-445.3 ± 7.5
Ph CO NH CS $N(^nPr)_2$	HBNP	186.1 ± 3.9	-60.0 ± 5.3
Ph CO NH CS $N(^nBu)_2$	HBNB	222.7 ± 4.0	-70.1 ± 6.0
Ph CO NH CS $N(^tBu)_2$	HBIB	158.2 ± 3.5[12]	-164.8 ± 4.9[12]
(2-frl) CO NH CS $N(Et)_2$	HFET	132.0 ± 3.5	-174.4 ± 4.8
(2-frl) CO NH CS $N(^tBu)_2$	HFIB	141.7 ± 5.6	-284.7 ± 6.8
$(Me)_3$Ph CO NH CS $N(^tBu)_2$	HMSIB	169.3 ± 6.2	-230.1 ± 8.4
(^{i}Pr) CO NH CS $N(Et)_2$	HIPET	120.8 ± 2.5	-240.4 ± 3.9
(^{t}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	HIBET	121.5 ± 3.2	-296.9 ± 4.6
(^{t}Bu) CO NH CS $N(Et)_2$	HPVET	114.9 ± 2.7	-312.1 ± 3.6
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nPr)_2$	HPVNP	132.4 ± 3.1	-305.8 ± 4.0
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^nBu)_2$	HPVNB	140.4 ± 4.9	-375.8 ± 5.9
(^{t}Bu) CO NH CS $N(^tBu)_2$	HPVIB	116.8 ± 2.8[13]	-407.7 ± 4.1[13]

Este conjunto de dados permite o prosseguimento da análise de resultados levada a cabo no ponto 7.1. A discussão de parâmetros referentes à fase gasosa apresenta a vantagem de minimizar contribuições intermoleculares, podendo-se assim discutir a energética de cada

molécula isoladamente. Por outro lado, os valores referentes a entalpias de sublimação traduzem uma medida dessas forças intermoleculares.

Analisando os diversos resultados em função das características estruturais dos compostos a que se referem, pode salientar-se o seguinte:

- As benzoilureias HBETU e HBIBU, apresentam valores de entalpia de sublimação semelhantes. As entalpias de formação na fase gasosa resultantes diferem em (98 ± 9) kJ·mol^{-1}, diferença próxima, dada a incerteza associada, da que se pode encontrar no par de dialquilaminas[11] correspondentes { $\Delta_f H^o_m$ (HN(C_2H_5)$_2$, g) = - (72,7 ± 1,2) kJ·mol^{-1} e $\Delta_f H^o_m$ (HN(*iso*-C_4H_9)$_2$, g) = - (180,8 ± 2,7) kJ·mol^{-1}}, ou seja (108 ± 3) kJ·mol^{-1}. Este facto parece confirmar a validade, neste tipo de sistemas, de esquemas de aditividade de entalpias de formação de grupos alquilo.

- Os valores encontrados para entalpia de sublimação de benzoiltioureias são dos mais altos nesta família de compostos. Contudo, o significado da discrepância entre os três valores apresentados [(186,1 ± 3,9), (222,7 ± 4,0) e (158,2 ± 3,5) kJ/mol] parece ser difícil de relacionar. Essa discrepância torna-se mesmo incoerente com a análise feita a partir das representações gráficas 7.1 e 7.2, levando a supôr que os valores obtidos possam não corresponder apenas ao processo de sublimação. O único valor obtido por um método independente, método de efusão de Knudsen com deposição em cristal de quartzo, (158,2 ± 3,5) kJ·mol^{-1}, difere aproximadamente 30 e 60 kJ·mol^{-1} de cada um dos outros valores, sendo todavia o único comparável com os valores de entalpia de sublimação para outros compostos do mesmo tipo. Esse facto levanta a dúvida de os valores obtidos para os compostos HBNP e HBNB se poderem referir eventualmente à decomposição destes e posterior sublimação dos produtos de decomposição. Admitindo que nos restantes pares HFET/HFIB, HBETU/HBIBU e HPVET/HPVIB não ocorreram as mesmas anomalias, pode estimar-se a diferença entálpica $\delta\Delta^g_{cr}H^o_m$ (*iso*-C_4H_9 – C_2H_5) em cerca de (6 ± 9) kJ/mol. Considerando o valor referente à entalpia de sublimação do HBIB, como sendo de maior confiança, os valores referentes a HBET, HBNP e HBNB podem ser estimados. A entalpia de sublimação do HBET, que não pôde ser obtida experimentalmente, pode ser estimada em (152 ± 10) kJ/mol. Da análise dos gráficos 7.1 e 7.2, podem admitir-se incrementos correspondentes à diferença entre os declives, ou seja, $\delta\Delta_f H^o_m$ = (52,8 – 42,3) kJ·mol^{-1}/(-CH_2-). Isso equivale a entalpias de sublimação para os ligandos HBNP e HBNB estimadas em (162

± 10) e (173 ± 10) kJ/mol, respectivamente. A tabela 7.6 resume os valores calculados por esta estimativa.

Tabela 7.6. Parâmetros experimentais e estimados (entre parêntesis rectos) para benzoiltioureias

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Ph CO NH CS $N(Et)_2$	HBET	-201,5 ± 2,9	[152 ± 10]	[-50 ± 10]
Ph CO NH CS $N(^nPr)_2$	HBNP	-246,1 ± 3,6	[162 ± 10]	[-84 ± 11]
Ph CO NH CS $N(^nBu)_2$	HBNB	-292,8 ± 4,5	[173 ± 10]	[-120 ± 11]
Ph CO NH CS $N(^tBu)_2$	HBIB	-323,0 ± 3,4[2]	158,2 ± 3,5[12]	-164,8 ± 4,9[12]

- A grandeza dos valores das entalpias de sublimação parece indicar a existência de ligações intermoleculares com uma força crescente na série pivaloiltioureia < furoiltioureia < benzoiltioureia.

- Os dados cristalográficos referidos no capítulo 2 (ponto 2.3.5.), pressupõem a existência de ligações intermoleculares por ponte de hidrogénio, com um comprimento de aproximadamente 2,06 Å. Uma estimativa baseada numa relação empírica entre comprimento de ligação e entalpia de dissociação,[14] permite prever que cerca de 17 kJ/mol das entalpias de sublimação são destinados a quebrar essa ligação.

A discussão proporcionada no ponto 7.1, sobre as contribuições de diferentes grupos pode agora ser analisada com dados referentes à fase gasosa, e consequentemente com exclusão das contribuições intermoleculares.

- A diferença entálpica, correspondente à substituição de um grupo carbonilo, C=O, por um tiocarbonilo, C=S, em pares aciltioureia/acilureia é, na fase gasosa, comparável ao já encontrado e discutido para a fase cristalina. O valor encontra-se compreendido entre 280 e 297 $kJ \cdot mol^{-1}$ (tabela 7.7) sendo este último um valor derivado por estimativa. Mesmo a menor destas diferenças é aproximadamente 30 $kJ \cdot mol^{-1}$ superior à encontrada para pares tioamida/amida que, por sua vez, supera em cerca de 20 $kJ \cdot mol^{-1}$ a diferença encontrada em pares monotio-β-dicetonas/β-dicetonas (tabela 7.7). Esta gradação de incrementos entálpicos é coerente com um modelo de instabilização dos grupos tiocarbonilo pela vizinhança de átomos de azoto que, devido a possuirem um par de electrões não compartilhados, podem

funcionar como dadores de densidade electrónica. Cabe aqui referir que as estruturas cristalográficas conhecidas para esta família de ligandos demonstram coplanaridade na zona N – CS – N, permitindo a possibilidade de conjugação.

Tabela 7.7. Incrementos entálpicos na fase gasosa devidos à substituição de um grupo C=O por um grupo C=S.

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\delta\Delta_f H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
(C_6H_5) CO NH CO $N(Et)_2$	HBETU	-347,0 ± 5,6	
(C_6H_5) CO NH CS $N(Et)_2$	HBET	[-50 ± 10]	[297 ± 11]
(C_6H_5) CO NH CO $N(^tBu)_2$	HBIBU	-445,3 ± 7,5	
(C_6H_5) CO NH CS $N(^tBu)_2$	HBIB	-164,8 ± 4,9[12]	280,5 ± 9,0
(C_6H_5) CO CH_2 CO (C_6H_5)	HDBM	-109,7 ± 2,8[4]	
(C_6H_5) CO CH_2 CS (C_6H_5)	HDBMS	+119,1 ± 5,6[4]	228,8 ± 6,3
CF_3 CO CH_2 CO (2-C_4H_3S)	HTTFA	-863,0 ± 3,3[5]	
CF_3 CO CH_2 CS (2-C_4H_3S)	HTTFAS	-630,3 ± 5,4[5]	232,7 ± 6,3
CH_3 CO NH_2	AcAm	-238,3 ± 0,8[15]	
CH_3 CS NH_2	AcAmS	+12,7 ± 1,2[16]	251,0 ± 1,4
(C_6H_5) CO NH_2	BzAm	-100,9 ± 3,3[17]	
(C_6H_5) CS NH_2	BzAmS	+147,8 ± 2,7[18]	248,7 ± 3,0

[ ] correspondem a valores estimados

- As diferenças entálpicas em pares benzoiltioureia/furoiltioureia para os compostos em estudo, tabela 7.8, correspondem a um valor de $\delta\Delta_f H_m^o(C_6H_5 - (2\text{-}C_4H_3O))$ aproximadamente igual a 122 kJ·mol^{-1}. Este valor de incremento entálpico é próximo do valor que pode ser derivado a partir de trabalhos anteriores[7] para trifluoro-β-dicetonas, ou seja, cerca de 115 kJ·mol^{-1}.

- O valor experimental da entalpia molar de formação do HPVNP, na fase gasosa, patente na tabela 7.5, suscita fortes dúvidas, atendendo a que é inferior em valor absoluto ao valor encontrado para o HPVET. Atendendo a que o valor de entalpia de sublimação do HPVNP é coerente com o encontrado para o HPVNB, a fonte de erro deverá ser a determinação experimental da entalpia de formação, no estado cristalino, do HPVNP.

Tabela 7.8. Incrementos entálpicos na fase gasosa devidos à substituição de um grupo fenilo (C_6H_5) por um grupo 2-furilo (2-C_4H_3O)

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\delta\Delta_f H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
(2-C_4H_3O) CO NH CS N($Et)_2$	HFET	-174,4 ± 4,8	
(C_6H_5) CO NH CS N($Et)_2$	HBET	[-50 ± 10]	124 ± 11
(2-C_4H_3O) CO NH CS N($^tBu)_2$	HFIB	-284,7 ± 6,8	
(C_6H_5) CO NH CS N($^tBu)_2$	HBIB	-164,8 ± 4,9[12]	119,9 ± 8,4
(2-C_4H_3O) CO CH_2 CO CF_3	HTFFBD	-981 ± 10[7]	
(C_6H_5) CO CH_2 CO CF_3	HTFBA	-865,6 ± 4,2[19]	115 ± 11

[ ] correspondem a valores estimados

- As diferenças entálpicas para os pares benzoiltioureia/pivaloiltioureia, resultantes da tabela 7.9, conduzem a um valor médio do incremento $\delta\Delta_f H_m^o$(C_6H_5 – $(CH_3)_3C$) igual a [254 ± 12] kJ·mol^{-1}. Com base neste valor, seria de esperar que a entalpia molar de formação padrão do HPVNP, na fase gasosa, fosse [- 338 ± 16] kJ·mol^{-1}.

Tabela 7.9. Incrementos entálpicos na fase gasosa devidos à substituição de um grupo fenilo (C_6H_5) por um grupo *tert*-butilo ($(CH_3)_3C$)

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_f H_m^o(g)}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\delta\Delta_f H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
(^tBu) CO NH CS N($Et)_2$	HPVET	-312,1 ± 3,6	
(C_6H_5) CO NH CS N($Et)_2$	HBET	[-50 ± 10]	262 ± 11
(^tBu) CO NH CS N($^nBu)_2$	HPVNB	-375,8 ± 5,9	
(C_6H_5) CO NH CS N($^nBu)_2$	HBNB	[-120 ± 11]	256 ± 12
(^tBu) CO NH CS N($^tBu)_2$	HPVIB	-407,7 ± 4,1[13]	
(C_6H_5) CO NH CS N($^tBu)_2$	HBIB	-164,8 ± 4,9[13]	242,9 ± 6,4

[ ] correspondem a valores estimados

7.3. Entalpias de formação de acilcalcogenoureatos metálicos, na fase cristalina

O cálculo da entalpia de formação de um complexo metálico, no estado cristalino, encontra-se condicionado pela determinação do correspondente parâmetro para o respectivo ligando. As tabelas 7.10 a 7.12 apresentam os resultados obtidos neste trabalho e por outros investigadores para compostos deste tipo. São também apresentados os valores de entalpia de

formação dos complexos do ligando HPVNP recalculados com base no valor da entalpia de formação, no estado cristalino, estimado para o ligando.

Tabela 7.10. Entalpias de reacção e solução e entalpias molares de formação padrão, a T = 298,15 K, para complexos de níquel (II), na fase cristalina

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_r H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Ni[Ph CO N CS N(Me)$_2$]$_2$	$NiBMT_2$	+ 72,2 ± 1,1	- 271,1 ± 4,1
Ni[Ph CO N CS N(Et)$_2$]$_2$	$NiBET_2$	-	- 390,9 ± 6,0[3]
Ni[Ph CO N CS N(^{n}Pr)$_2$]$_2$	$NiBNP_2$	+ 67,9 ± 1,9	- 478,9 ± 7,5
Ni[Ph CO N CS N(^{n}Bu)$_2$]$_2$	$NiBNB_2$	+ 65,2 ± 1,3	- 575,0 ± 9,1
Ni[Ph CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$NiBIB_2$	-	- 626,8 ± 6,9[12]
Ni[Ph CO N CS N(^{n}Hx)$_2$]$_2$	$NiBHX_2$	+ 72,2 ± 1,1	- 807,8 ± 8,9
Ni[(2-frl) CO N CS N(Et)$_2$]$_2$	$NiFET_2$	+ 70,8 ± 1,1	- 596,5 ± 6,8
Ni[(2-frl) CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$NiFIB_2$	+ 67,9 ± 1,1	- 839,5 ± 7,7
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(Et)$_2$]$_2$	$NiPVET_2$	+ 68,6 ± 1,9	- 840,0 ± 5,3
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(^{n}Pr)$_2$]$_2$	$NiPVNP_2$	+ 65,4 ± 2,0	- 865,6 ± 5,5
			[- 929 ± 16]
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(^{n}Bu)$_2$]$_2$	$NiPVNB_2$	+ 67,7 ± 1,0	-1019,3 ± 6,6
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$NiPVIB_2$	+ 62,1 ± 1,6	-1041,5 ± 6,3

[ ] correspondem a valores estimados

No ponto 7.2, observou-se que o valor obtido a partir dos dados experimentais para a entalpia de formação na fase gasosa do ligando HPVNP parece ser anómalo e que, por outro lado, a entalpia de sublimação obtida experimentalmente está de acordo com os restantes resultados experimentais. De facto, o valor de entalpia de formação na fase cristalina determinado experimentalmente para o ligando HPVNP parece ser a causa da anomalia do resultado. Como esse valor entra no cálculo de entalpia de formação dos complexos, na fase cristalina, é prudente ter reservas relativamente ao valor calculado para as entalpias de formação dos complexos daquele ligando.

Por conseguinte, se se utilizar o valor experimental da entalpia de sublimação (132,4 ± 3,1 kJ·mol^{-1}) e o valor estimado da entalpia de formação na fase gasosa [-338 ± 16 kJ.mol^{-1}], pode calcular-se a respectiva entalpia molar de formação padrão, na fase cristalina, $\Delta_f H_m^o$ (HPVNP, cr) = [- 470 ± 16] kJ·mol^{-1}. Consequentemente, os valores estimados para as entalpias molares de formação dos complexos serão os patentes nas tabelas 7.10 a 7.12.

Tabela 7.11. Entalpias de reacção e solução e entalpias molares de formação padrão, a T = 298,15 K, para complexos de cobre (II), na fase cristalina

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_r H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Cu[Ph CO N CO $N(Et)_2]_2$	$CuBETU_2$	+ 57,6 ± 1,3	- 833,7 ± 9,7
Cu[Ph CO N CO $N(^iBu)_2]_2$	$CuBIBU_2$	+ 47,9 ± 1,4	-1050,6 ± 12,1
Cu[Ph CO N CS $N(Me)_2]_2$	$CuBMT_2$	+ 3,3 ± 1,5	- 218,4 ± 4,1
Cu[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuBET_2$	-	- 321,0 ± 5,9[3]
Cu[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuBNP_2$	+ 4,1 ± 1,2	- 421,1 ± 7,3
Cu[Ph CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$CuBNB_2$	+ 4,0 ± 1,6	- 514,5 ± 9,2
Cu[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuFET_2$	- 6,3 ± 1,2	- 552,0 ± 6,7
Cu[(2-frl) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuFIB_2$	+ 0,6 ± 1,1	- 785,1 ± 7,7
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$CuPVET_2$	+ 10,1 ± 1,3	- 776,9 ± 5,0
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$CuPVNP_2$	+ 3,5 ± 1,1	- 805,9 ± 5,1
			[- 870 ± 16]
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nBu)_2]_2$	$CuPVNB_2$	+ 11,8 ± 1,9	- 953,6 ± 6,7
Cu[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$CuPVIB_2$	+ 9,9 ± 1,3	- 972,1 ± 6,2

[ ] correspondem a valores estimados

Tabela 7.12. Entalpias de reacção e solução e entalpias molares de formação padrão, a T = 298,15 K, para complexos de zinco (II) e chumbo (II), na fase cristalina

Composto	Acrónimo	$\frac{\Delta_r H_m}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^o(cr)}{kJ \cdot mol^{-1}}$
Zn[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$ZnBET_2$	+ 52,1 ± 2,3	- 481,2 ± 6,3
Zn[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$ZnBNP_2$	+ 43,8 ± 1,4	-578,7 ± 7,4
Zn[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$ZnBIB_2$	+ 53,9 ± 2,2	- 722,5 ± 7,2
Zn[(2-frl) CO N CS $N(Et)_2]_2$	$ZnFET_2$	+ 48,1 ± 0,9	- 694,5 ± 6,7
Zn[(^{t}Bu) CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$ZnPVNP_2$	+ 60,5 ± 1,1	- 946,2 ± 5,2
			[- 1010 ± 16]
Pb[Ph CO N CS $N(Et)_2]_2$	$PbBET_2$	+ 53,2 ± 2,4	- 373,6 ± 6,3
Pb[Ph CO N CS $N(^nPr)_2]_2$	$PbBNP_2$	+ 57,2 ± 1,0	- 458,7 ± 7,3
Pb[Ph CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbBIB_2$	+ 49,8 ± 2,2	- 619,9 ± 7,1
Pb[(^{t}Bu) CO N CS $N(^iBu)_2]_2$	$PbPVIB_2$	+ 73,2 ± 1,4	- 999,5 ± 6,2

[ ] correspondem a valores estimados

No capítulo 1 foi apresentada a equação 1.6, a seguir transcrita, que permite o cálculo da entalpia média correspondente à troca metal-hidrogénio em complexos ML_n.

$$\langle D\rangle(\mathrm{M-L}) - D(\mathrm{H-L}) = \frac{1}{n}\left\{\Delta_f H^o_m(\mathrm{M}\cdot,\mathrm{g}) - \Delta_f H^o_m(\mathrm{ML_n},\mathrm{g})\right\} + \Delta_f H^o_m(\mathrm{HL},\mathrm{g}) - \Delta_f H^o_m(\mathrm{H}\cdot,\mathrm{g})$$

Essa equação pode ser rearranjada para incluir parâmetros na fase cristalina, obtendo-se a equação 7.1, válida para complexos do tipo ML_2.

$$\begin{aligned}\Delta_f H^o_m(\mathrm{ML_2},\mathrm{cr}) = {} & \left\{\Delta_f H^o_m(\mathrm{M}\cdot,\mathrm{g}) - 2\Delta_f H^o_m(\mathrm{H}\cdot,\mathrm{g})\right\} - 2\left\{\langle D\rangle(\mathrm{M-L}) - D(\mathrm{H-L})\right\} \\ & + \left\{2\Delta^g_{cr} H^o_m(\mathrm{HL}) - \Delta^g_{cr} H^o_m(\mathrm{ML_2})\right\} + 2\Delta_f H^o_m(\mathrm{HL},\mathrm{cr}) \qquad (7.1)\end{aligned}$$

Para uma série de complexos de um mesmo metal, a equação 7.1 demonstra que, a representação gráfica das entalpias molares de formação, na fase cristalina, de complexos em função de idêntico parâmetro dos respectivos ligandos pode constituir uma relação linear, de declive igual ao número de moléculas de ligando, L, por átomo metálico, M (neste caso, dois), desde que:

- a entalpia média de troca metal-hidrogénio, $\langle D\rangle(\mathrm{M-L}) - D(\mathrm{H-L})$,
- a diferença entre entalpias de sublimação, $2\Delta^g_{cr} H^o_m(\mathrm{HL}) - \Delta^g_{cr} H^o_m(\mathrm{ML_2})$

sejam constantes para esse conjunto de complexos. Essa asserção foi confirmada pela obtenção das representações gráficas constantes das figuras 7.3 a 7.5, as quais conduziram a relações lineares para os complexos dos quatro metais estudados.

Na figura 7.4 não foram incluídos os dados obtidos para benzoilureatos de cobre, uma vez que estes não se correlacionam com os restantes dados, referentes a aciltioureatos, o que se deve à diferença de entalpias médias de dissociação metal-ligando entre complexos com esferas de coordenação dos tipos O_4 (acilureatos) e S_2O_2 (aciltioureatos).

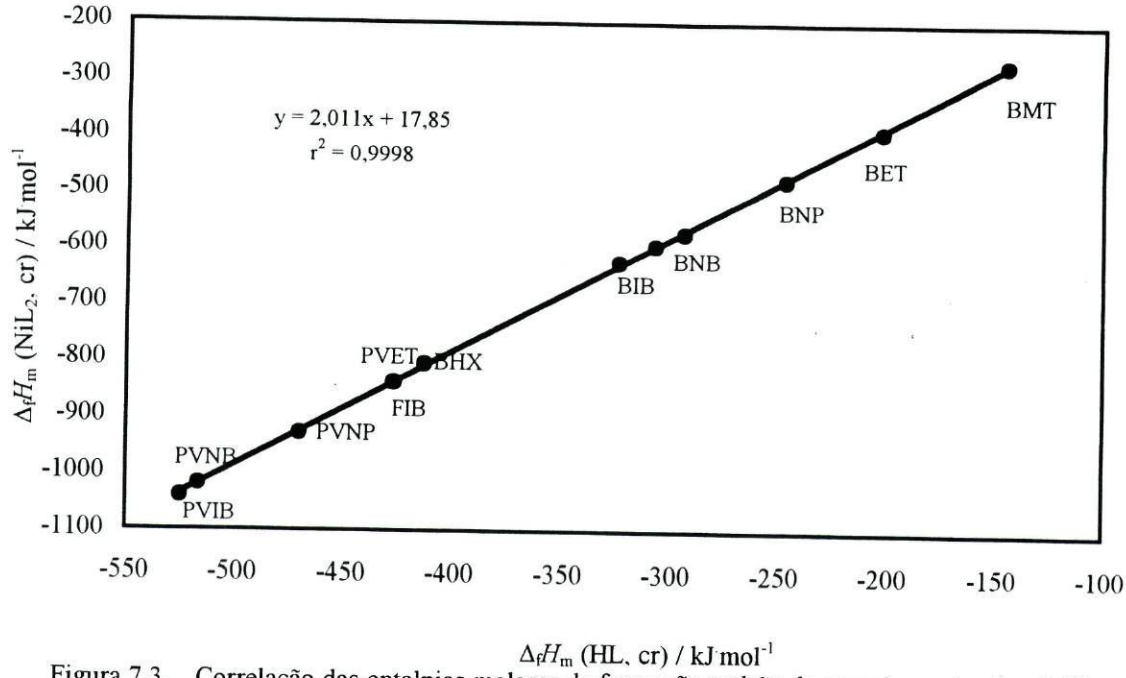


Figura 7.3. Correlação das entalpias molares de formação padrão de complexos de níquel (II) e respectivos ligandos, na fase cristalina, a T = 298,15 K

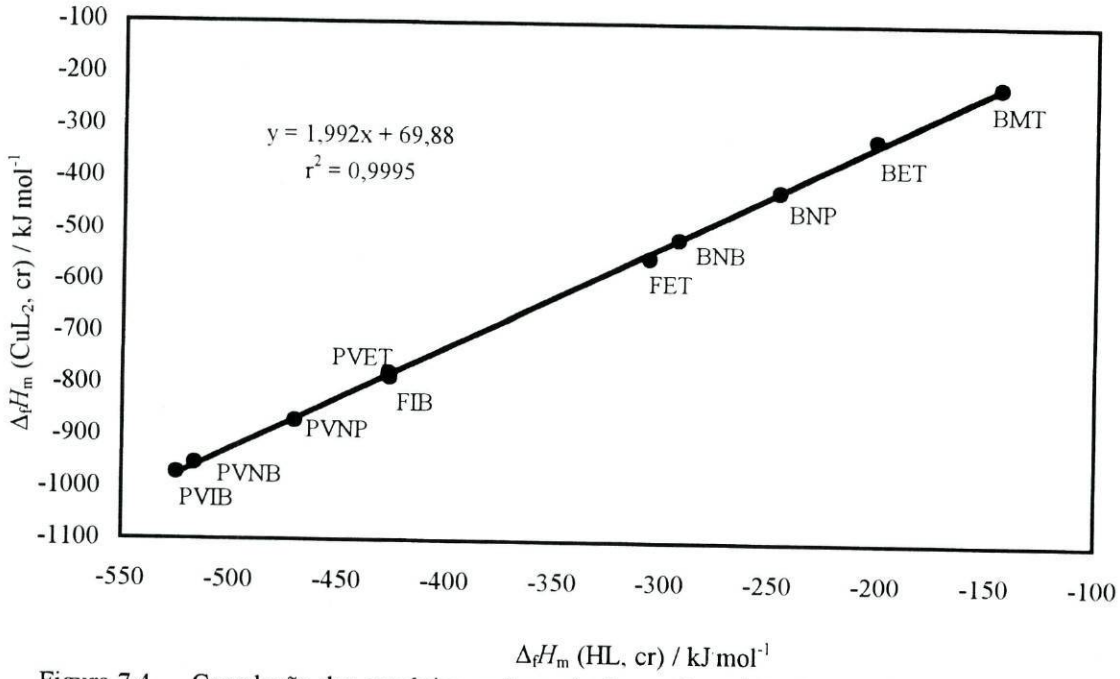


Figura 7.4. Correlação das entalpias molares de formação padrão de complexos de cobre (II) e respectivos ligandos, na fase cristalina, a T = 298,15 K

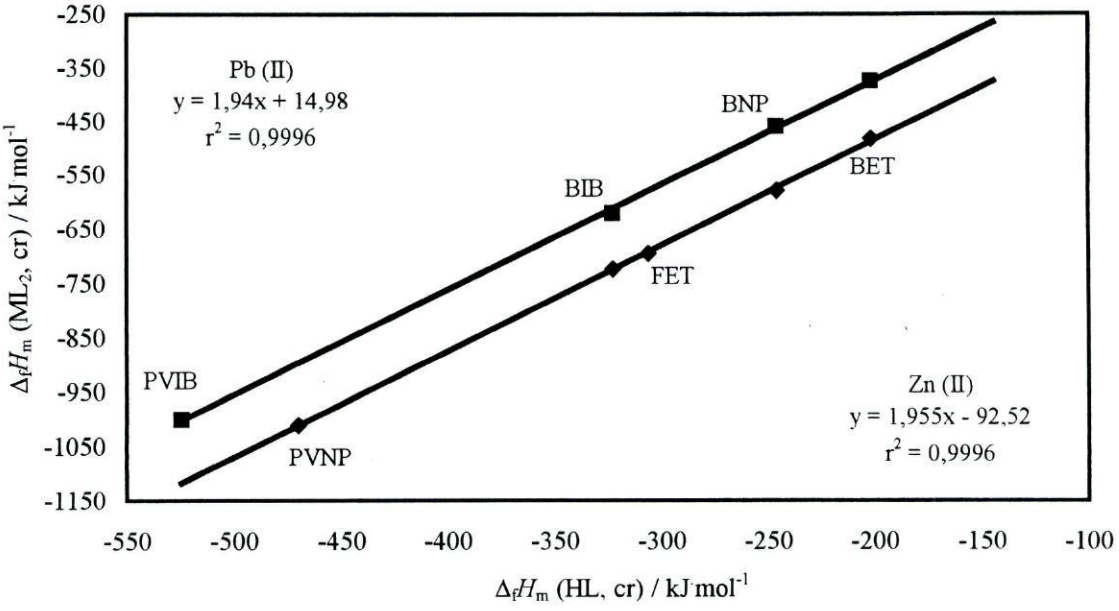


Figura 7.5. Correlação das entalpias molares de formação padrão de complexos de zinco (II) ou chumbo (II) e respectivos ligandos, na fase cristalina, a T = 298,15 K

Apesar da representação gráfica de $\Delta_f H^o_m(ML_2, cr) = f\left(\Delta_f H^o_m(HL, cr)\right)$ permitir extrair alguma informação relacionada com a entalpia média referente à troca metal-hidrogénio, $\langle D\rangle(M-L) - D(H-L)$, não fornece *per si* o conhecimento do seu valor. Este exige o conhecimento das entalpias de sublimação de ligandos e complexos, ou da representação directa de $\Delta_f H^o_m(ML_2, g) = f\left(\Delta_f H^o_m(HL, g)\right)$ que, devido à escassez de resultados na fase gasosa, não é possível no presente trabalho.

7.4. Entalpias de formação de acilcalcogenoureatos metálicos, na fase gasosa

Como referido no capítulo 6 desta dissertação, a determinação de entalpias de sublimação, e consequente cálculo das entalpias de formação, na fase gasosa, só foi possível para um número reduzido de complexos, resumidos na tabela 6.60.

Os valores de entalpia molar de formação padrão, na fase gasosa, à temperatura T = 298,15 K, obtidos experimentalmente para esses complexos, são apresentados na tabela 7.13. Mais uma vez, os valores apresentados para complexos do HPVNP foram recalculados para o valor estimado de entalpia de formação do ligando, no estado cristalino (ver 7.2).

Tabela 7.13. Entalpias de sublimação padrão e entalpias de formação padrão na fase gasosa, a T = 298,15 K, para acilcalcogenoureatos metálicos

Composto	Acrónimo	$\Delta^{g}_{cr}H^{o}_{m}$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_{f}H^{o}_{m}(g)$ / kJ · mol^{-1}
Ni[Ph CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$NiBIB_2$	171,8 ± 4,3[12]	- 455,0 ± 8,1[12]
Ni[(2-frl) CO N CS N(Et)$_2$]$_2$	$NiFET_2$	184,3 ± 4,6	- 412,2 ± 8,2
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(Et)$_2$]$_2$	$NiPVET_2$	160,5 ± 1,8	- 679,5 ± 5,6
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(^{n}Pr)$_2$]$_2$	$NiPVNP_2$	170,3 ± 2,7	- 695,3 ± 6,1
			[- 759 ± 16]
Ni[(^{t}Bu) CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$NiPVIB_2$	172,8 ± 1,0	- 868,7 ± 6,4
Cu[Ph CO N CO N(Et)$_2$]$_2$	$CuBETU_2$	180,9 ± 7,5	- 653 ± 12
Cu[(^{t}Bu) CO N CS N(Et)$_2$]$_2$	$CuPVET_2$	165,0 ± 4,2	- 611,9 ± 6,5
Cu[(^{t}Bu) CO N CS N(^{n}Pr)$_2$]$_2$	$CuPVNP_2$	166,6 ± 1,7	- 639,3 ± 5,4
			[- 703 ± 16]
Cu[(^{t}Bu) CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$CuPVIB_2$	165,6 ± 6,3	- 806,5 ± 8,8
Pb[(^{t}Bu) CO N CS N(^{t}Bu)$_2$]$_2$	$PbPVIB_2$	164,0 ± 2,3	- 835,5 ± 6,6

[ ] correspondem a valores estimados

A aplicação da equação 1.6 aos dez complexos cuja entalpia de formação na fase gasosa foi determinada, permite calcular os respectivos valores de $\langle D\rangle$(M – L) – D (H – L) que são apresentados na tabela 7.14. Os valores auxiliares utilizados nos cálculos foram os seguintes: $\Delta_{f}H^{o}_{m}$(H, g) = (218,00 ± 0,01) kJ·mol^{-1},[20] $\Delta_{f}H^{o}_{m}$(Ni, g) = (430,1 ± 0,1) kJ·mol^{-1},[20] $\Delta_{f}H^{o}_{m}$(Cu, g) = (337,6 ± 1,2) kJ·mol^{-1}[20] e $\Delta_{f}H^{o}_{m}$(Pb, g) = (195,2 ± 0,1) kJ·mol^{-1}.[20]

Como foi anteriormente afirmado,[21] a diferença entre a entalpia média de dissociação metal-ligando e a entalpia de dissociação ligando-hidrogénio é um dado que permite avaliar a intensidade da ligação metal-ligando, uma vez que os efeitos de reorganização do ligando incluídos em $\langle D\rangle$(M – L) deverão ser compensados pela sua inclusão em D(H – L). Por outro lado, o desconhecimento de dados experimentais relativos à ruptura da ligação ligando-hidrogénio neste tipo de ligandos impossibilita o cálculo de valores experimentais de entalpia de dissociação média metal-ligando, $\langle D\rangle$(M – L), deixando o parâmetro calculado na tabela 7.14 como a melhor aproximação ao valor dessa grandeza.

Todavia, os dados experimentais aqui apresentados confirmam qualitativamente a série termoquímica para $\langle D\rangle$(M – L) anteriormente encontrada para outros sistemas com esfera de quelatação S_2O_2, como são as monotio-β-dicetonas,[4] e que corresponde à gradação:

$$\langle D\rangle(\text{Ni} - \text{L}) \; > \; \langle D\rangle(\text{Cu} - \text{L}) \; > \; \langle D\rangle(\text{Pb} - \text{L})$$

Tabela 7.14. Entalpias médias de troca metal/hidrogénio, a T = 298,15 K, para acilcalcogenoureatos metálicos

Composto	$\Delta_f H_m^o(HL,g)$ / kJ · mol^{-1}	$\Delta_f H_m^o(ML_2,g)$ / kJ · mol^{-1}	$\langle D\rangle(M-L)-D(H-L)$ / kJ · mol^{-1}
$NiBIB_2$	- 164,8 ± 4,9[12]	- 455,0 ± 8,1[12]	59,8 ± 6,4
$NiFET_2$	- 174,4 ± 4,8	- 412,2 ± 8,2	28,8 ± 6,3
$NiPVET_2$	-312,1 ± 3,6	- 679,5 ± 5,6	24,7 ± 4,6
$NiPVNP_2$	- 305,8 ± 4,0	- 695,3 ± 6,1	38,9 ± 5,0
	[- 338 ± 15]	[- 759 ± 16]	[38,6 ± 17]
$NiPVIB_2$	- 407,7 ± 4,1[13]	- 868,7 ± 6,4	23,7 ± 5,2
$CuBETU_2$	- 347,0 ± 5,6	- 653 ± 12	- 70 ± 8
$CuPVET_2$	-312,1 ± 3,6	- 611,9 ± 6,5	- 55,4 ± 4,9
$CuPVNP_2$	- 305,8 ± 4,0	- 639,3 ± 5,4	- 35,4 ± 4,8
	[- 338 ± 15]	[- 703 ± 16]	[- 36 ± 17]
$CuPVIB_2$	- 407,7 ± 4,1[13]	- 806,5 ± 8,8	- 53,6 ± 6,0
$PbPVIB_2$	- 407,7 ± 4,1[13]	- 835,5 ± 6,6	- 110,4 ± 5,3

[ ] correspondem a valores estimados

Como forma de obter uma aproximação ao valor de D(H – L), foram usados dados de entalpia de dissociação envolvendo a ligação N – H em compostos relacionados, o que permite estimar $\langle D\rangle$(M – L). Os valores encontrados na literatura para entalpia de dissociação N – H, que melhor se relacionam com a dissociação ligando – hidrogénio no sistema em causa, parecem ser os valores obtidos para aminas disubstituídas: D(N – H) = (361 ± 6) kJ·mol^{-1}[22] referente à difenilamina e D(N – H) = (365 ± 6) kJ·mol^{-1}[22] referente à di(4-metil)fenilamina. O valor adoptado foi D(N – H) = (365 ± 6) kJ·mol^{-1}, próximo do já indicado por S. Benson[23] e J. Kerr[24] para a dimetilamina ($(CH_3)_2N$ – H), isto é, D(N – H) = 360 kJ·mol^{-1}. A tabela 7.15 apresenta os valores de $\langle D\rangle$(M – L) obtidos usando o valor de D(L – H) adoptado.

Tabela 7.15. Entalpias médias de dissociação metal-ligando, à temperatura T = 298,15 K, admitindo D(N – H) = (365 ± 6) kJ/mol

Composto	$\langle D\rangle(\mathrm{M-L})-D(\mathrm{H-L})$ / kJ · mol^{-1}	$\langle D\rangle(\mathrm{M-L})$ / kJ · mol^{-1}
$NiBIB_2$	59,8 ± 6,4	425 ± 9
$NiFET_2$	28,8 ± 6,3	394 ± 9
$NiPVET_2$	24,7 ± 4,6	390 ± 8
$NiPVNP_2$	38,9 ± 5,0	404 ± 8
	[38,6 ± 17]	[404 ± 18]
$NiPVIB_2$	23,7 ± 5,2	389 ± 8
$CuBETU_2$	- 70 ± 8	295 ± 10
$CuPVET_2$	- 55,4 ± 4,9	310 ± 8
$CuPVNP_2$	- 35,4 ± 4,8	330 ± 8
	[- 36 ± 17]	[329 ± 18]
$CuPVIB_2$	- 53,6 ± 6,0	311 ± 8
$PbPVIB_2$	- 110,4 ± 5,3	255 ± 8

[ ] correspondem a valores estimados

Trabalhos anteriores visaram a determinação de entalpias médias de dissociação em compostos com esfera de coordenação homogénea, gerando directamente valores médios $\langle D\rangle$(M – O)[25,26] ou $\langle D\rangle$(M – S).[27-30] Alguns trabalhos de Ribeiro da Silva e colaboradores sobre β-dicetonatos metálicos permitiram verificar que o valor médio de $\langle D\rangle$(M – O) se mantém para uma série de β-dicetonatos de um mesmo metal.[25] Esses valores foram posteriormente recalculados[4] usando um valor de D(H – L) diferente, e o valor correspondente à entalpia de dissociação cobre-oxigénio, $\langle D\rangle$(Cu – O), viria a ser confirmado para uma série de fluoro-β-dicetonatos.[26] A tabela 7.16 resume os valores médios de $\langle D\rangle$(M – O) apresentados, nos trabalhos referidos,[4,25,26] para β-dicetonatos de Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II).

Tabela 7.16. Entalpias médias de dissociação metal-ligando para β-dicetonatos, a $T = 298{,}15$ K

Metal	$\langle D\rangle(\mathrm{M-O})/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$
Ni(II)	173 ± 16
Cu(II)	140 ± 16
Zn(II)	126 ± 16
Pb(II)	122 ± 16

Estes resultados permitem a primeira comparação entre os dados obtidos neste trabalho e os valores previamente descritos. O complexo $CuBETU_2$ foi o único complexo derivado de uma acilureia a ter a sua entalpia média de dissociação metal-ligando calculada a partir de dados experimentais, a qual, tal como se extrai da tabela 7.15, corresponde a uma entalpia média de disociação cobre – ligando $\langle D\rangle(\mathrm{Cu-L}) = (295 \pm 10)$ kJ·mol^{-1}. Admitindo que para o complexo na fase gasosa as ligações cobre – oxigénio são equivalentes, a entalpia média de dissociação cobre – oxigénio para o $CuBETU_2$ é igual a $\langle D\rangle(\mathrm{Cu-O}) = (148 \pm 10)$ kJ/mol. A diferença entre este valor e o encontrado para β-dicetonatos não é suficiente para que, atendendo às incertezas experimentais associadas, possam ser considerados discordantes.

Também a determinação de entalpias de dissociação metal – enxofre foi previamente tratada por Ribeiro da Silva e colaboradores,[27-30] usando para tal ditiocarbamatos de vários metais.

Tabela 7.17. Entalpias médias de dissociação níquel-enxofre e cobre-enxofre para dialquilditiocarbamatos, a $T = 298{,}15$ K

Complexo	$\langle D\rangle(\mathrm{Ni-S})$ / kJ · mol^{-1}	$\langle D\rangle(\mathrm{Cu-S})$ / kJ · mol^{-1}
$M(S_2CN(CH_3)_2)_2$	222 ± 4[30]	183 ± 4[30]
$M(S_2CN(C_2H_5)_2)_2$	227 ± 2[28]	187 ± 3[27]
$M(S_2CN(C_3H_7)_2)_2$	232 ± 3[28]	197 ± 3[27]
$M(S_2CN(iso\text{-}C_3H_7)_2)_2$	221 ± 3[28]	193 ± 3[27]
$M(S_2CN(C_4H_9)_2)_2$	242 ± 3[28]	205 ± 3[27]
$M(S_2CN(iso\text{-}C_4H_9)_2)_2$	238 ± 3[28]	200 ± 3[27]

Nestes resultados, à parte as flutuações nos valores de $\langle D \rangle$(M - S), a diferença entre as entalpias de dissociação níquel - enxofre e cobre - enxofre tem um valor praticamente constante.

Apesar do anteriormente exposto, tentativas de caracterização termoquímica de compostos com esfera de coordenação heterogénea têm sido menos frequentes. Os resultados do presente trabalho têm, assim, um escasso número de dados prévios para comparação directa, sendo apenas possível relacioná-los com os obtidos por Santos[4] uma vez que trata compostos com esfera de quelatação mista, em que a dissociação de ligações metal - enxofre e metal - oxigénio é medida simultaneamente.

A tabela 7.18 resume alguns valores de entalpias médias de dissociação metal - enxofre para monotio-β-dicetonatos de níquel (II), cobre (II), zinco (II) e chumbo (II), admitindo que $\langle D \rangle$(M - L) = $\langle D \rangle$(M - O) + $\langle D \rangle$(M - S), e que o valor da entalpia de dissociação metal-oxigénio não se altera em relação ao β-dicetonato correspondente.

Tabela 7.18. Entalpias médias de dissociação metal-enxofre para monotio-b-dicetonatos metálicos,[4] a T = 298.15 K

Complexo	$\langle D \rangle$(Ni - S) / kJ · mol^{-1}	$\langle D \rangle$(Cu - S) / kJ · mol^{-1}	$\langle D \rangle$(Zn - S) / kJ · mol^{-1}	$\langle D \rangle$(Pb - S) / kJ · mol^{-1}
M((C$_6$H$_5$)CSCH$_2$CO(C$_6$H$_5$))$_2$	238 ± 22	178 ± 22	154 ± 22	139 ± 22
M((C$_4$H$_3$S)CSCH$_2$COCF$_3$)$_2$	241 ± 20	178 ± 22	171 ± 20	148 ± 22
M((*t*-C$_4$H$_9$)CSCH$_2$CO(*t*-C$_4$H$_9$))$_2$	245 ± 24	-	-	-

A aplicação do mesmo princípio aos resultados obtidos para os aciltioureatos metálicos, estudados nesta dissertação, origina os valores apresentados na tabela 7.19. Os valores de $\langle D \rangle$(Ni - O) e $\langle D \rangle$(Pb - O) aplicados são os valores médios adoptados para β-dicetonatos de níquel (II) e chumbo (II), referidos na tabela 7.16, dada a inexistência desses valores para acilureatos dos respectivos metais. O valor de $\langle D \rangle$(Cu - O) obtido neste trabalho para o CuBETU$_2$, 148 kJ·mol^{-1}, foi considerado no cálculo dos valores de entalpia média de dissociação cobre - enxofre, registados na tabela 7.19.

Tabela 7.19. Entalpias médias de dissociação metal-enxofre, para aciltioureatos metálicos, a $T = 298{,}15$ K

Composto	$\langle D \rangle (\mathrm{Ni-S})$ / kJ · mol^{-1}	$\langle D \rangle (\mathrm{Cu-S})$ / kJ · mol^{-1}	$\langle D \rangle (\mathrm{Pb-S})$ / kJ · mol^{-1}
$MBIB_2$	252 ± 18	-	-
$MFET_2$	221 ± 18	-	-
$MPVET_2$	217 ± 18	162 ± 13	-
$MPVNP_2$	[231 ± 24]	[181 ± 21]	-
$MPVIB_2$	216 ± 18	163 ± 13	133 ± 18

[ ] representam valores estimados

Apesar de ser necessária uma forte dose de prudência na interpretação dos resultados apresentados na tabela 7.19, estes parecem apontar para um menor valor de entalpias de dissociação metal – enxofre nos aciltioureatos do que nos monotio-β-dicetonatos, contrastando com a tendência inversa para a dissociação metal – oxigénio. A comparação de dados cristalográficos referentes a comprimentos de ligação Ni – S e Ni – O, entre um monotio-β-dicetonato de níquel (II)[31] e o N,N-dietil-N'-pivaloiltioureato de níquel (II) apresentado no capítulo 2 deste trabalho, confirma esta tendência, uma vez que se observa no pivaloiltioureato uma ligeira diminuição do comprimento da ligação Ni – O e aumento do comprimento da ligação Ni – S.

Esta diferente distribuição da entalpia de dissociação metal – ligando pelas ligações com o oxigénio e o enxofre deverão estar associadas à natureza da deslocalização no anel que inclui os grupos carbonilo e tiocarbonilo, que nos aciltioureatos é efectuado por um grupo – NH – enquanto nos monotio-β-dicetonatos se efectua por um grupo – CH_2 – .

7.5. O estudo termoquímico de acilcalcogenoureias e acilcalcogenoureatos metálicos: algumas perspectivas

Apesar de os dados colhidos ao longo deste trabalho não fornecerem respostas finais para as questões para as quais contribuiram, fornecem pistas acerca dos problemas que necessitam de mais acuidada reflexão e trabalho futuro.

Antes de mais parece evidente a necessidade de redeterminar experimentalmente alguns parâmetros:

- Entalpias de sublimação de N,N-dialquil-N'-benzoiltioureias. Embora no decurso do trabalho experimental não tenham sido detectados quaisquer problemas, os valores encontrados, por microcalorimetria Calvet, para as entalpias de sublimação destes compostos não parecem isentos de contribuições doutros processos, eventualmente de decomposição. A possível existência destas decomposições poderia vir a ser investigada por calorimetria diferencial de varrimento. A reavaliação dos valores de entalpia de sublimação poderá passar por novas determinações usando o método de efusão de Knudsen, apesar das entalpias de sublimação esperadas prognosticarem pressões de vapor muito baixas a temperaturas inferiores à fusão.

- Entalpia de formação, no estado cristalino, do HPVNP. Os resultados obtidos para este ligando e respectivos complexos parecem anómalos no panorama dos restantes resultados. Apesar da caracterização ter sido positiva e de os estudos constantes desta dissertação não sugerirem nenhum problema, a anomalia poderá estar ligada a qualquer impureza da amostra usada nestes estudos, pelo que parece ser importante a repetição desses estudos a partir de uma nova amostra.

A previsão de parâmetros para outros compostos da família das acilcalcogenoureias dialquiladas, a partir dos dados obtidos, é também uma realidade que pode ter eco em resultados experimentais a curto prazo, como por exemplo:

- o HBIP foi um composto sintetizado neste trabalho que permitiu apenas uma caracterização fugaz, sem que tenha sido possível a determinação de qualquer parâmetro termoquímico. Contudo, seria interessante verificar até que ponto os valores estimados para este ligando e seus complexos se distanciam da realidade. Partindo do método de grupos estabelecido por Simirsky e colaboradores[1] e da entalpia de formação obtida para o HBET cristalino, chega-se à seguinte entalpia de formação: $\Delta_f H^o_m$ (HBIP, cr) = [- 257 ± 6] kJ·mol^{-1}. De acordo com as representações gráficas 7.3 e 7.4, essa entalpia de formação do ligando corresponde às entalpias de formação $\Delta_f H^o_m$ ($NiBIP_2$, cr) = [- 499 ± 8] kJ·mol^{-1} e $\Delta_f H^o_m$ ($CuBIP_2$, cr) = [- 442 ± 8] kJ·mol^{-1}. Embora a estimativa destes valores seja acompanhada de uma grande incerteza, a sua prova constitui um desafio que parece ser interessante considerar.

Na continuação deste trabalho será importante efectuar a determinação de alguns outros parâmetros que até aqui foram sendo estimados. Desses parâmetros, aquele que tem as mais sérias consequências nos resultados finais é a entalpia de dissociação hidrogénio – ligando, cujo comportamento termoquímico se desconhece.

Uma vez que este trabalho encontra afinidades com os estudos sobre β-dicetonatos e seus derivados, poderá vir a ser interessante o estudo de compostos com características estruturais intermédias. O estudo de compostos do tipo RCO NH CSR' ou RCO CH_2 $CSNR'_2$ poderá permitir estabelecer, por analogia com aciltioureias e monotio-β-dicetonas, alguma informação potencialmente interessante sobre a energética CO – N – CS, que não tem sido abordada.

Referências

1. V.V. Simirsky, G.J. Kabo, M.L. Frenkel, *J. Chem. Thermodynamics*, **19**, 1121-1127 (1987)
2. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, L.C.M. da Silva, *Livro de Resumos do XV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química*, CP95, Porto, Portugal (1996)
3. M.F.O.S. Costa, *Entalpias de formação padrão da N,N-diisobutil-N'-pivaloiltioureia e dos complexos de níquel(II) e cobre(II) da N-benzoil-N',N'-dietiltioureia*, Seminário Científico, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1996)
4. L.M.N.B.F. Santos, *Estudo termoquímico de algumas β-dicetonas, monotio-β-dicetonas e respectivos complexos metálicos*, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1995)
5. M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.N.B.F. Santos, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 757-764 (1997)
6. J.M. Gonçalves, *Termoquímica de complexos metálicos de β-dicetonas fluoradas e 8-hidroxiquinolinas*, Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto (1996)
7. M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 253-260 (1997)
8. P.A. Erastof, V.P. Kolesov, I.K. Igumenov, *Russ. J. Phys. Chem.*, **58**, 1311 (1984)
9. J.D. Cox, *Pure & Appl. Chem.*, **2**, 125 (1961)
10. G. Bertholon, M. Giray, R. Perrin, M.F. Vincent-Falquet-Berny, *Bull. Soc. Chim. France*, **532**, 3180 (1971)
11. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.L.A.C.N. Gomes, M. Johnson, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **29**, 1025-1030 (1997)
12. R.D.M.A. Ribeiro, *Determinação da energia de ligação metal-ligando do complexo de níquel(II) da N-benzoil-N',N'-diisobutiltioureia*, Seminário Científico, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto (1997)
13. M.L.C.C.H. Ferrão, comunicação pessoal (1999)
14. M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 2699-2702 (2000)
15. D.S. Barnes, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 377-382 (1975)

16. S. Inagaki, S. Murata, M. Sakiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2808-2813 (1982)
17. L.F. Torres Gomez, R. Sabbah, *Thermochim. Acta*, **58**, 311-315 (1982)
18. M.D.M.C. Ribeiro da Silva, P. Souza, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 173-178 (1989)
19. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 1219 (1992)
20. CODATA, *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 903 (1978)
21. G. Pilcher, *Pure & Appl. Chem.*, **61**(5), 855-860 (1989)
22. P.A. MacFaul, D.D.M. Wayner, K.U. Ingold, *J. Org. Chem.*, **62**, 3413-3414 (1997)
23. S.W. Benson, *J. Chem. Education*, **42**(9), 502-518 (1965)
24. J.A. Kerr, *Chem. Rev.*, **66**(5), 465-497 (1966)
25. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, *Pure & Appl. Chem.*, **60**(8), 1225-1234 (1988)
26. M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, *J. Chem. Thermodynamics*, **30**, 1465-1481 (1998)
27. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 167-172 (1989)
28. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **21**, 423-429 (1989)
29. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, *J. Chem. Thermodynamics*, **24**, 401-411 (1992)
30. M.A.V. Ribeiro da Silva, A.M.M.V. Reis, R.I.M.C.P. Faria, *J. Chem. Thermodynamics*, **27**, 1365-1372 (1995)
31. J. Coetzer, J.C.A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1**, 277 (1971)

Apêndice A

Folha de cálculo para combustão de compostos contendo enxofre

Cálculo de Energia de Combustão para Compostos com Carbono, Hidrogénio, Oxigénio, Azoto e Enxofre

Nome do Composto:	BHx	Data:	22/04/99
Número da Experiência	1	Operador:	LCS
Nº átomos C:	20	Massa Molar:	348.553
Nº átomos H:	32	Cp / (J/g/K):	1.52029
Nº átomos O:	1		
Nº átomos N:	2		
Nº átomos S:	1		
Massa do Composto:	0.93674	Densidade:	0.97
dU/dp (J/g/atm):	-0.02		
Massa do Melinex/g:			
Massa de Ác.Benzóico		Valor cert. (J/g):	
Massa de Óleo/g:		Valor stand. (J/g):	
		CH(X):	
Massa de Algodão/g:	0.00375	M óleo/(g/mol):	12.011
Voltagem inicial:	41.3		
Voltagem final:	2.1		
Massa de Carbono/g:			
Massa de Platina/g:	11.66917		
Volume de água/ml:	5.00		
Vol. int. bomba/L:	0.337		
Pressão inicial/atm:	30.0		
qtdd HNO3/mol:	1.0E-03		
Const. Cal./(J/K):	20680.60		
Massa de água base/g:	4059.0	Massa de água/g:	4048.6
Temp. inicial/°C:	23.5895	Temp. final/°C:	25.2584
Delta Tad/K:	1.64904	Correcção arref./K	0.01986

Massa do Comp. corr /	0.93777	n(Comp.) / mol:	2.69E-03
Massa de Alg. corr /g	0.00375	n(Alg.)/mol:	1.38E-04
Massa do Melinex/g:		n(Melinex)/mol:	
Massa de Ác.Benzóico		n(Ác.Benz.)/mol:	
Massa de Óleo/g:		n(Óleo)/mol:	
Massa de Carbono/g:			

E(inicial) :	33.63877
E(final) :	34.29601
E(Calibração) :	20637.09

Delta U(PBI) / J:	-34085.82
Delta U(Melinex) / J:	
Delta U(Ac. Benz.) / J:	
Delta U(Óleo) / J:	
Delta U(Algodão) / J:	60.90
Delta U(HNO3) / J:	60.30
Delta U(Ignição) / J:	1.19
Delta U(Carbono) / J:	
Delta U(Washburn) / J:	21.64

Delta U(c) / (J/g):	-36195.61
Delta U(c) / (kJ/mol):	-12616.088

Delta H(c) / (kJ/mol):	-12635.921
Delta H(f) / (kJ/mol):	-409.5391

factor Y	24.01913
n(ini) (gás) / mol	0.41278
V(ini) (gás) / L	0.33049
n(H2O) (vap) / mol	4.67E-04
k* à p/atm	0.00117
n(ini) (H2O, liq) / mol	0.27623
n(i)(O2 + N2 diss)/mol	0.00018
n(i)(O2 + N2 tot)/mol	0.41249

WASHBURN

Del u(i) (vap, H2O):	19.3743261
Del u(i) (com, H2O, l):	-1.1236098
Del u(i) (comp, cont):	-0.575592
Del u(i) (sol O2 + N2):	-1.6110512
Del u(i) (com, O2 + N2)	-81.552011
Del u(f) (sol, CO2):	10.20655
Del u(f) (sol, O2 + N2):	1.82550694
Del u(f) (des, sol fin):	1.99327076
Del u(f) (des, gás):	92.9357405
Del u(f) (com, H2O):	-19.881331
Del u(f) (dil, H2SO4):	0.10579587
Del u(f) (dil, HNs):	-0.0588677

V(fin) (gás) / L	0.33117
n(fin) (H2O, vap)/mol	0.00048
n(fin) (H2O, liq)/mol	0.31573
n(f)(O2 + N2 tot)/mol	0.33575
n(f)(CO2tot)/mol	0.05395
Sum n(H)/mol	0.08633
Sum n(O)/mol	0.00281
n(N) comp./mol	0.00538
Sum n(S)/mol	0.00269
%m(H2SO4)	4.38643
%m(HNO3 + HNO2)	1.05805
m(sol fin)/g:	6.01582
Cp(sol fin)/(J/K):	3.96588
p(vapor) H2O sol/atm	0.97029
V(fin) (sol) / L	0.00583
d(fin) (sol) / (kg/L)	1.03166
fm(CO2)	0.13481
n(f)(CO2, g)/mol	0.05330
n(f)(gás)/mol	0.39540
n(f)(CO2,diss)/mol	0.00064
n(f)(O2 + N2 gás)/mol	0.33560
factor Y5	0.01206
n(f)(O2 + N2 dis)/mol	0.00015
factor Y8	0.00045
N(AcSul + .5AcN)/mol	1.00938
k(O2)	0.00113
fm estimada (CO2)	0.17327
D(O2)	0.91847
k*(O2)	0.00104
p(fin) gás	28.44737
fugac (O2(N2) + CO2	0.00092
dU/dP (sol fin)	-0.01207
N(AcSul-.5AcN)/mol	0.83618
D(CO2)	0.88088
k(CO2)	0.03179
k*(CO2)	0.02800

	A	B
1		="Cálculo de Energia de Combustão para Compostos com"
2		="Carbono, Hidrogénio, Oxigénio, Azoto e Enxofre"
3		
4	="Nome do Composto:"	BHx
5	="Número da Experiência:"	1
6		
7	="N° átomos C:"	20
8	="N° átomos H:"	32
9	="N° átomos O:"	1
10	="N° átomos N:"	2
11	="N° átomos S:"	1
12		
13	="Massa do Composto:"	0.93674
14	="dU/dp (J/g/atm):"	-0.02
15		
16	="Massa do Melinex/g:"	0
17	="Massa de Ác.Benzóico/g:"	0
18	="Massa de Óleo/g:"	0
19		
20	="Massa de Algodão/g:"	0.00375
21		
22	="Voltagem inicial:"	41.3
23	="Voltagem final:"	2.1
24		
25	="Massa de Carbono/g:"	
26	="Massa de Platina/g:"	11.66917
27		
28	="Volume de água/ml:"	5
29	="Vol. int. bomba/L:"	0.337
30	="Pressão inicial/atm:"	30
31		
32	="qtdd HNO3/mol:"	0.00101
33		
34	="Const. Cal./(J/K):"	20680.6
35	="Massa de água base/g:"	4059
36		
37	="Temp. inicial/°C:"	23.5895
38	="Delta Tad/K:"	1.64904
39		

	A	B
40		
41	="Massa do Comp. corr /g :"	=((1/E13-0.119)*0.0012+1)*B13
42	="Massa de Alg. corr /g :"	=B20
43		
44	="Massa do Melinex/g:"	=B16*0.9975
45	="Massa de Ác.Benzóico/g:"	=B17*1.00077
46	="Massa de Óleo/g:"	=B18*1.00124
47	="Massa de Carbono/g:"	=B25
48		
49	="E(inicial) :"	=21.154*B81+4.171*B28+B41*E8+1.2*B44+1.21*B45+1.7*B42+0.133*B26+2.22*B46+2301.2*B77
50	="E(final) :"	=21.154*E81+30.34*E82+E90*(E89+18.016*E77)+0.133*B26+20.903*E85+8.527*B47/12.011
51	="E(Calibração) :"	=B34+(E35-B35)*4.184
52		
53	="Delta U(PBI) / J:"	=-B51*B38+B49*(B37-25)+B50*(25-E37+E38)+B59
54	="Delta U(Melinex) / J:"	=B44*22902
55	="Delta U(Ac. Benz.) / J:"	=E17*B45
56	="Delta U(Óleo) / J:"	=E18*B46
57	="Delta U(Algodão) / J:"	=B42*16240
58	="Delta U(HNO3) / J:"	=B32*59700
59	="Delta U(Ignição) / J:"	=(0.0007*(B22*B22-B23*B23))
60	="Delta U(Carbono) / J:"	=B47*33000
61	="Delta U(Washburn) / J:"	=B85+B86+B87+B88+B89+B90+B91+B92+B93+B94+B95+B96
62		
63	="Delta U(c) / (J/g):"	=(B53+B57+B54-B60+B55+B56+B58+B61)/B41
64	="Delta U(c) / (kJ/mol):"	=B63*E7/1000
65		
66	="Delta H(c) / (kJ/mol):"	=(0.6197705*(2*B10-B8+2*B9-6*B11))+B64
67	="Delta H(f) / (kJ/mol):"	=-B7*393.51-(B8/2-B11)*285.83-B11*887.81-B66
68		
73		
74	="factor Y"	=24.465*(1-607.5*B30*0.000001)
75	="n(ini) (gás) / mol"	=B30*B76/B74
76	="V(ini) (gás) / L"	=B29-B28/1000-B41/(1000*E13)-B44/1380-B45/1320-B46/870-B26/21450-B20/1500
77	="n(H2O) (vap) / mol"	=(0.02304+0.00008*B30)*B76/18.0152
78	="k* à p/atm"	=0.00117-(B30-30)*0.000001
79	="n(ini) (H2O, liq) / mol"	=B28*0.997/18.016-B77
80	="n(i)(O2+N2 diss)/mol"	=0.01807*B78*B79*(B30-0.03)
81	="n(i)(O2+N2 tot)/mol"	=B75-B77+B80
82		
83		
84	="WASHBURN"	
85	="Del u(i) (vap, H2O):"	=B77*41514
86	="Del u(i) (com, H2O, l):"	=-0.1402*B79*(B30-0.98692)
87	="Del u(i) (comp, cont):"	=(B30-0.98692)*(B41*B14-0.011*B45-0.003*B44-0.025*B46-0.289*B42)
88	="Del u(i) (sol O2+N2):"	=B80*(-9204.6)
89	="Del u(i) (com, O2+N2):"	=-6.5856*B30*B75
90	="Del u(f) (sol, CO2):"	=(16945-1004*2*E86/E92-837*B32/E92)*E97
91	="Del u(f) (sol, O2+N2):"	=(13389-1171*2*E86/E92-2218*B32/E92)*E100
92	="Del u(f) (des, sol fin):"	=E109*E89*(0.98692-E107)
93	="Del u(f) (des, gás):"	=6.5856*((E98/E96)+0.908*(E85/E96)+2.691*E94+1.69*(E94*E94))*E107*E96
94	="Del u(f) (com, H2O):"	=-41514*E77
95	="Del u(f) (dil, H2SO4):"	=(-2281+28.161*(E79/E86)-0.084117*(E79/E86*E79/E86)+1.0765*0.0001*(E79/E86*E79/E86*E79/E86))*E86
96	="Del u(f) (dil, HNs):"	=B32*(-162+0.39789*E79/B32-2.2751*0.0001*(E79/B32*E79/B32)+5.1227*0.00000001*(E79/B32*E79/B32*E7

	D	E
4	="Data:"	22/04/99
5	="Operador:"	LCS
6		
7	="Massa Molar:"	=B7*12.011+B8*1.00794+B9*15.9994+B10*14.00674+B11*32.066
8	="Cp / (J/g/K):"	=(7.5*B7+9.6*B8+16.7*(B9+B10)+22.6*B11)/E7
9		
10		
11		
12		
13	="Densidade:"	0.97
14		
15		
16		
17	="Valor cert. (J/g):"	
18	="Valor stand. (J/g):"	
19	="CH(X):"	
20	="M óleo/(g/mol):"	=12.011+1.0079*E19
21		
34		
35	="Massa de água/g:"	4048.6
36		
37	="Temp. final/°C:"	25.2584
38	="Correcção arref./K"	=E37-B37-B38
39		
40		
41	="n(Comp.) / mol:"	=B41/E7
42	="n(Alg.)/mol:"	=B42/27.1978
43		
44	="n(Melinex)/mol:"	=B44/192.1708
45	="n(Ác.Benz.)/mol:"	=B45/122.1232
46	="n(Óleo)/mol:"	=B46/E20

	D	E
76	="V(fin) (gás) / L"	=B29-E92
77	="n(fin) (H2O, vap)/mol"	=E91*E76*(0.02304+(8+40*E94)*E107*0.00001)/18.0152
78		
79	="n(fin) (H2O, liq)/mol"	=B79+E83/2-E86-0.5*B32-B77
80		
81	="n(f)(O2+N2 tot)/mol"	=B81-E82-(E83/4)+((E84+E85)/2)-1.5*E86-1.25*B32
82	="n(f)(CO2tot)/mol"	=E41*B7+10*E44+7*E45+E42+E46
83	="Sum n(H)/mol"	=E41*B8+8*E44+6*E45+1.686*E42+E19*E46
84	="Sum n(O)/mol"	=E41*B9+4*E44+2*E45+0.843*E42
85	="n(N) comp./mol"	=E41*B10
86	="Sum n(S)/mol"	=E41*B11
87	="%m(H2SO4)"	=9808*E86/E89
88	="%m(HNO3+HNO2)"	=6302*B32/E89
89	="m(sol fin)/g:"	=18.016*E79+98.1*E86+63.01*B32
90	="Cp(sol fin)/(J/K):"	=4.171-0.0356*(E87+1.3*E88)
91	="p(vapor) H2O sol/atm"	=1-4.97*E87*0.001-7.48*E88*0.001
92	="V(fin) (sol) / L"	=E89/(1000*E93)
93	="d(fin) (sol) / (kg/L)"	=0.997+0.0066*E87+0.0054*E88
94	="fm(CO2)"	=E95/E96
95	="n(f)(CO2, g)/mol"	=E82-E97
96	="n(f)(gás)/mol"	=E98+E82+B77+E85
97	="n(f)(CO2,diss)/mol"	=E82*E99/(1+E99)
98	="n(f)(O2+N2 gás)/mol"	=E81-E100
99	="factor Y5"	=24.465*E113*E92/E76
100	="n(f)(O2+N2 dis)/mol"	=(E81+E85)*E101/(1+E101)
101	="factor Y8"	=24.465*E106*E92/E76
102	="N(AcSul+.5AcN)/mol"	=2*E86/E92+0.5*(B32/E92)
103	="k(O2)"	=(12.33-0.9733*E102)*0.0001
104	="fm estimada (CO2)"	=E82/(B81-E82-0.5*E83-1.5*E86)
105	="D(O2)"	=0.928-E104*0.055
106	="k*(O2)"	=E103*E105
107	="p(fin) gás"	=1/((E76/(E96*24.465))+E108)
108	="fugac (O2(N2) + CO2)"	=0.0006075*(1+3.21*E94+4.269*(E94*E94))
109	="dU/dP (sol fin)"	=-0.00774-0.000287*E88-0.000917*E87
110	="N(AcSul-.5AcN)/mol"	=2*E86/E92-0.5*B32/E92
111	="D(CO2)"	=0.906-E104*0.145
112	="k(CO2)"	=(337.5-25.75*E110+2.75*(E110*E110))*0.0001
113	="k*(CO2)"	=E112*E111