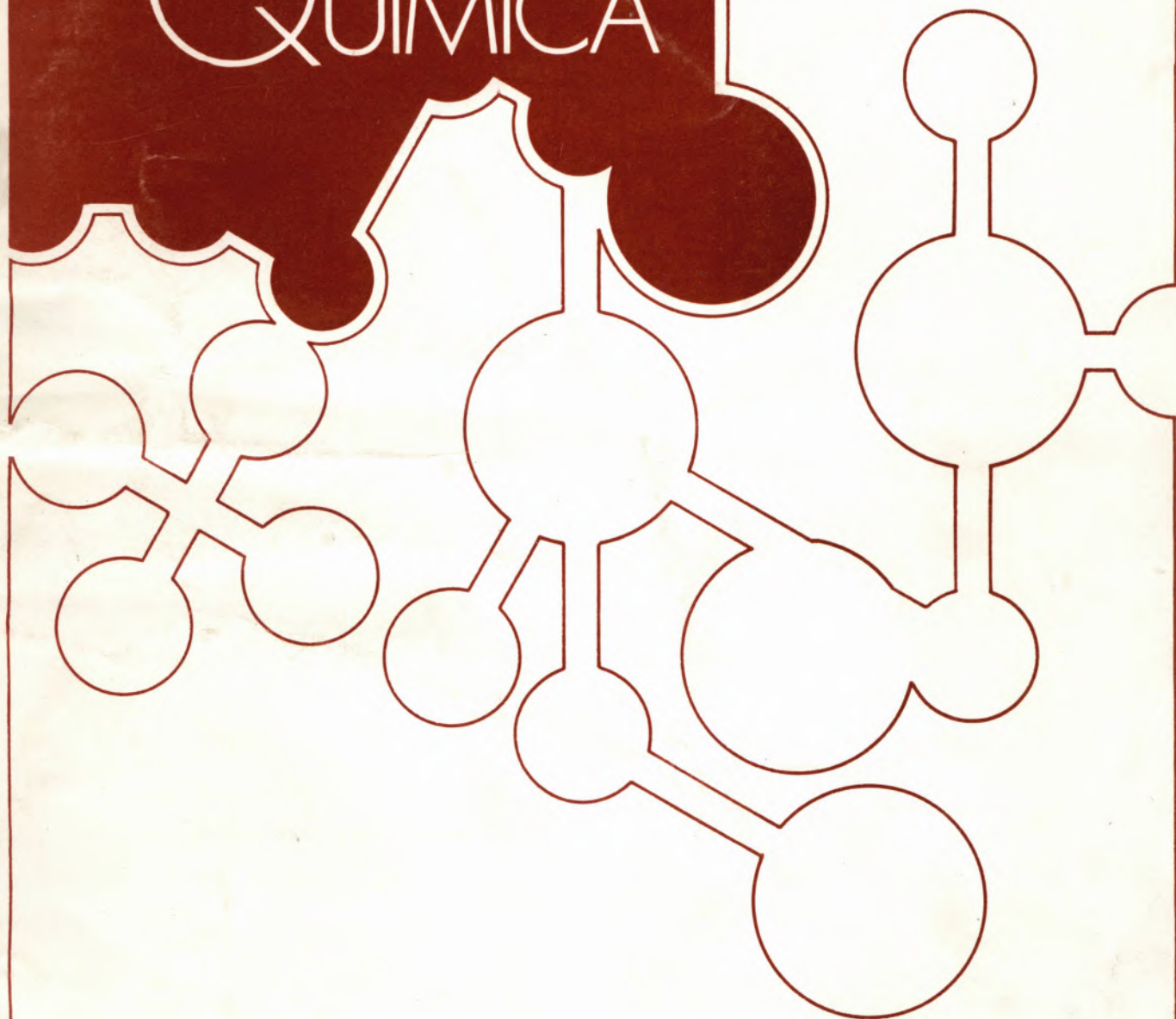


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 20 (1) 1-64 (1978)





REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C. M. PULIDO

Editores adjuntos LUIÍS FILIPE VILAS-BOAS
MAGDA ROMERO

Secretária de redacção MARIA LUSA BARREIRA

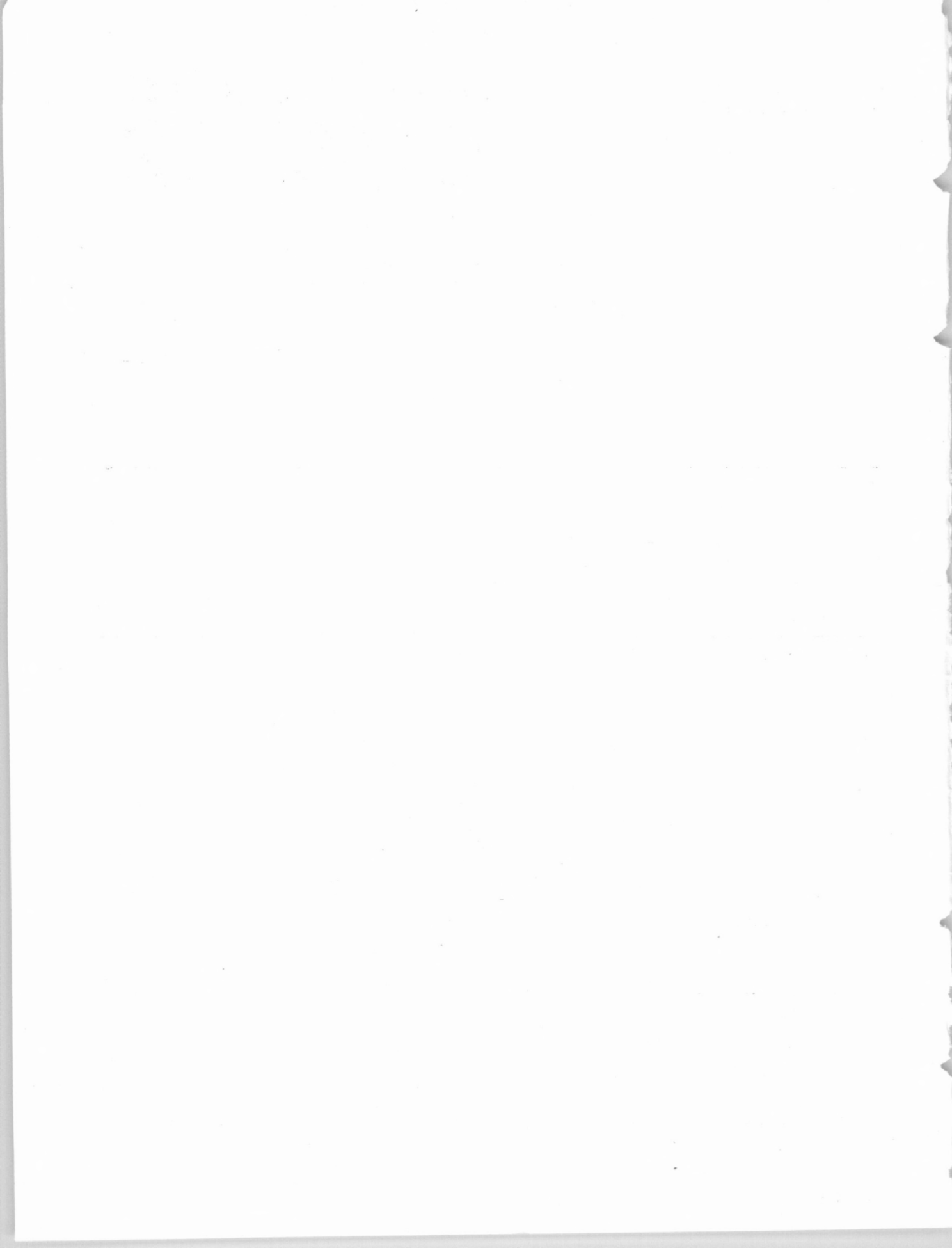
Comissão redactorial LUIÍS ALCÁCER
ALBERTO AMARAL
J. M. PEIXOTO CABRAL
JOÃO OLIVEIRA CABRAL
JORGE C. G. CALADO
R. A. GUEDES DE CARVALHO
FERNANDA MADALENA A. COSTA
A. ROMÃO DIAS
JOSÉ TEIXEIRA DIAS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO
BERNARDO HEROLD
JOSÉ SIMÕES REDINHA
JOAQUIM J. B. ROMERO
MANUEL ALVES DA SILVA
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. A. V. RIBEIRO DA SILVA
CÉSAR A. N. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e administração
Gravuras, composição e impressão
Capa

Instituto Superior Técnico – Lisboa-1
Reprografia e Publicações – Universidade do Minho
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00



índice

A. HERCULANO DE CARVALHO	1	HOMENAGEM
J. SIMÕES REDINHA M. LUISA PLANAS LEITÃO	3	THE THERMODYNAMICS OF THE COORDINATION REACTIONS OF SILVER ION
KEEMTI LAL JAI SINGH S. P. GUPTA	10	SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES ON THE INTERACTION OF IRON (III) WITH 3,5-DICHLORO-2-HYDROXYACETOPHENONE AND ITS OXIME
R. B. CUNDALL L. C. CHAINHO PEREIRA	13	SOLVENT EFFECTS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF BENZENE-H ₆ AND BENZENE-d ₆ AT 77 °K
LUIS A. ORO	21	SYNTHESIS AND PROTONATION STUDIES OF π-CYCLOPENTADIENYL (CARVONE) IRIIDIUM (I)
M. T. P. LEITE J. DE O. CABRAL	26	COMPLEXES WITH PYRIDINE DERIVATIVES. VI (★) HALO- AND PSEUDO-HALOCOMPLEXES OF COBALT (II) AND NICKEL (II) WITH 3-IODOPYRIDINE
A. M. AMORIM DA COSTA	30	ORIENTATIONAL RELAXATION IN LIQUID PYRIDINE
M. A. V. RIBEIRO DA SILVA R. J. IRVING	36	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS MOLARES DE VAPORIZAÇÃO DE ALGUMAS β-DICETONAS
MANUEL A. V. RIBEIRO DA SILVA ANA MARIA M. V. REIS	47	TERMOQUÍMICA DA LIGAÇÃO METAL-CARBONO PARTE I — REVISÃO CRÍTICA DE VALORES DE ENERGIAS DE LIGAÇÃO PARA COMPOSTOS ORGANO-METÁLICOS E CARBONÍLOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO
MANUEL A. V. RIBEIRO DA SILVA MARIA ASSUNÇÃO A. M. C. LIMA	63	<i>Nota</i> OBTENÇÃO DE IODETO DE NIQUEL (III) ANIDRO





HOMENAGEM

Circunstâncias várias, entre as quais figura a do período, há pouco findo de irregularidade no aparecimento da Revista Portuguesa de Química, contribuíram para adiar até hoje a publicação, neste lugar, dum breve palavras de gratidão, de justiça e de saudade à memória de dois companheiros nossos precocemente arrebatados à vida, por triste coincidência mas independentemente, em acidentes súbitos e imprevisíveis.

Queremos referir-nos, primeiramente, ao Prof. Fernando Barreira que começara a sua vida científica num dos centros de estudos do Instituto de Alta Cultura e depois num outro, também do mesmo Instituto, mas sob a égide directa da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, o qual funcionava, à data da sua morte, na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, de que ele foi professor e reitor.

O outro dos nossos mortos, mais novo que o Prof. Barreira e, como ele, investigador, professor de química e entusiástico obreiro da sobrevivência da Revista Portuguesa de Química, foi Renato Leal.

Ha cerca de vinte anos, quando se fez reviver a nossa antiga Revista, em boa hora fundada pelo Prof. Ferreira da Silva em 1905 e que, até aí, sobrevivera graças somente à dedicação de alguns dos seus continuadores, um grupo de químicos portugueses, quase todos jovens, mostrou grande dedicação pela sua ciência, desempenhando cargos vários e colaborando na Revista Portuguesa de Química. Fernando Barreira e Renato Leal foram, desde o princípio, incansáveis e prestimosos colaboradores dessa tarefa. Não podemos esquecer-los e aqui queremos deixar bem vincada a nossa gratidão às suas memórias. Foi devido à sua persistência que se conseguiu manter a publicação do nosso único órgão científico de química até 1963 quando, mercê da iniciativa da administração da antiga SACOR e da pronta resposta de várias empresas portuguesas ao seu apelo, se conseguiram para a Revista condições, ao tempo, relativamente desafogadas.

Relembrar a memória dos mortos que bem serviram não é contemplação estéril do passado, antes é estímulo para melhor caminhar para o futuro. Que a

plêiade de jovens que, felizmente, hoje em dia cultivam, com entusiasmo e na "primeira linha", a ciência química em Portugal não esqueça os nomes de Fernando Barreira e de Renato Leal, aos quais tanto ficamos a dever.

Em grande parte a eles se ficou a dever a existência duma categorizada revista portuguesa de química que tem todas as condições para, cada vez mais, se aperfeiçoar e desenvolver.

A. HERCULANO DE CARVALHO

J. SIMÕES REDINHA
M. LUIÇA PLANAS LEITÃO

Laboratório Químico
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade de Coimbra
Portugal



THE THERMODYNAMICS OF THE COORDINATION REACTIONS OF SILVER ION

I—Complexes of Ag^+ with EDTA at pH 12

The determination of Gibbs energy, enthalpy and entropy of the reaction between Ag^+ and EDTA in aqueous solutions at constant pH (pH=12) has been carried out.

The equilibrium constant and the Gibbs energy have been obtained by measuring the concentrations of the silver ion in solution using a silver sulphide electrode. The enthalpy has been determined by a calorimetric method. The results show that the 1:1 complex is the only species formed at that pH.

The comparison of the values of the thermodynamic functions for this reaction with those available for reactions between Ag^+ and nitrogen ligands indicates that the EDTA is bonded to the cation through the two N atoms and through some of its carboxylate groups.

1 – INTRODUCTION

The complexation reactions of cations with amino-carboxylic acids have been the object of a number of studies. In part, interest in the study of these reactions stems from their extensive use in analytical chemistry. However, there is little literature data available on the silver ion with these ligands. In the only few detailed studies we know of on the reaction of Ag^+ with ethylene-diaminetetra-acetic acid (EDTA), the equilibrium constant has been determined, in one case at three different temperatures [1–4].

The thermodynamics of complexation of silver with aminocarboxylic acids is of interest both from a structural point of view, and from the potential use of this reaction as an analytical method for determining Ag^+ . In both cases there are many points which need clearing up. The enthalpimetric titration of Ag^+ with EDTA has been reported by PRIESTLEY et al. [5, 6] as an analytical method which could be used for easy determination of the ion. However, the order of magnitude of the temperature variations found by these authors appears to us to be excessively high compared with the results of studies of the heat of the reactions with other cations. Further, we are doubtful about the formation of the complex species suggested in the explanation of the titration curve obtained.

As an electron acceptor the silver ion shows fairly different behaviour from the transition metal ions, those most studied in complexation reactions, such that results obtained for reactions of these cations cannot be generalized to the reactions of Ag^+ .

In this work, a study has been made of the reaction of Ag^+ with EDTA in aqueous solution at constant pH (pH=12), and from this the thermodynamic functions Gibbs energy, enthalpy and entropy have been obtained. At pH 12 the ligand is in tetrabasic form, which makes interpretation of the results simpler as it eliminates the possibility of having complexes involving protonated forms. However, Ag^+ precipitates as the hydroxide at this pH and the free cation concentration is about 5×10^{-7} M [7], such that determinations can only be carried in solutions where there is an excess of EDTA. The equilibrium constant was determined by measuring the Ag^+ concentration following addition of a known quantity of silver nitrate to an EDTA solution whilst the heat of reaction was measured using a calorimeter constructed in our laboratory specifically for this purpose.

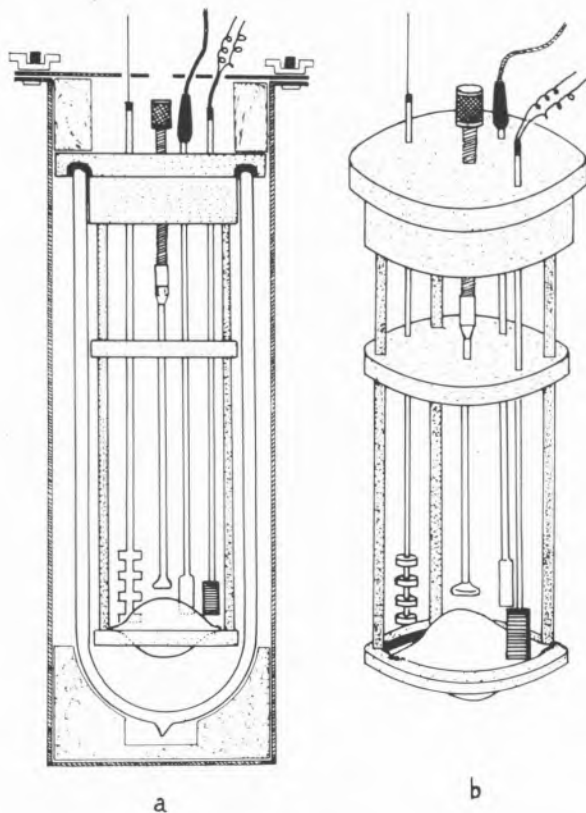


Fig. 1

- a) Schematic representation of the calorimeter
 b) Schematic view of the insert

2 - EXPERIMENTAL

The concentration of Ag^+ in solution was determined by measuring the e.m.f. (E) of a cell consisting of an ORION silver sulphide selective electrode and an Ag-AgCl double-junction reference electrode from the same firm. To samples of EDTA solutions of known concentration (0.001 to 0.08M) at pH 12, successive quantities of silver nitrate were added from a precision micrometer pipette, and the value of E was determined after each addition. Experimental conditions concerning the potentiometric measurements are described in a previous article[7]. The calorimeter was constructed from a silvered glass Dewar, with interior dimensions 18 cm deep by 5.5 cm wide, in which there was a structure consisting of two plexiglass discs, with a ring of the same material attached to it by ebonite rods. In this ring was fixed a glass ampoule containing one of the reagents. This structure acted as a support for the other components of the calo-

rimeter. The reagents were mixed by breaking the ampoule with a glass rod driven by a metal screw attached to the upper disc of the plastic frame.

The temperature variations were measured by a Hewlett-Packard model 2805A quartz thermometer, with which it is possible to study temperature changes of the order of 10^{-4} °C, corresponding, under the experimental conditions employed, to about 0.033 J.

Thorough mixing of solutions was ensured by using a glass stirrer with vertical movement attached to a variable speed electric motor kept at a speed of about 70 strokes per minute.

The Dewar flask inside a cylindrical copper can which was kept in a water bath thermostatted at 25 °C. The upper disc, which acted as a cover to the Dewar had a rubber filled groove to fit it to the side of the flask and insulated it as far as possible. Two small pieces of cork were placed between the lid of the copper can and the upper plexiglass disc for holding the disc tight to the edge of the Dewar flask. The space between the lid of the can and that of the Dewar flask was filled with cotton waste for each experiment.

The EDTA solutions were prepared by adding potassium hydroxide to the dipotassium salt, adjusting the pH with the aid of a glass electrode. The silver nitrate solutions were prepared by weighing the pure salt. The water used in all experiments have been doubly distilled in all quartz apparatus.

50 cm³ of EDTA solution was added to the Dewar flask, and 4 to 5 cm³ of silver nitrate was introduced in a glass ampoule. This has been sealed with a glass-blowing torch and was fixed by its ends to the plexiglass ring in two small hollow mountings using a small amount of molten polystyrene. The quantity of silver nitrate used in each experiment was obtained from the concentration of the solution and the weight of the ampoule.

After setting up, the calorimeter was left during a night to ensure temperature equilibration. Stirring of the solution was started 30 to 60 minutes before initiation of the reaction, and the temperature was recorded 2 to 5 minute intervals. The temperature recording was continued for 15 to 30 minutes after mixing of reagents. To obtain the relationship between the observed temperature variations and the amount of available heat given to the calorimeter, after each reaction a known amount of heat was produced by passing an electric current across a constantan resistance of 14.101Ω which was isolated by cotton thread and protected by a thin

film of polystyrene. The current was produced by a lead battery, and its intensity determined by measuring with a Pye vernier potentiometer the drop in potential across a 1Ω standard resistance added to the heating circuit. The temperature variations following a calorimetric measurement are represented in fig. 2.

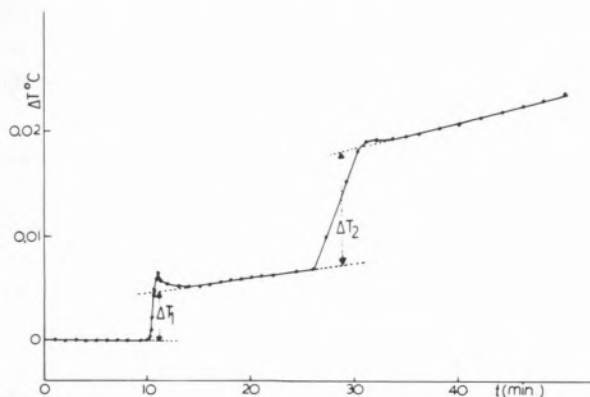


Fig. 2

Temperature variations during a calorimetric experiment. ΔT_1 , increasing of temperature due to the reaction; ΔT_2 , increasing of temperature due to the input electrical energy

3 - RESULTS

The values of E as a function of the total concentration of added Ag^+ are shown in fig. 3. The calibration curves for obtaining the correspondence between E values and the silver ion concentration were obtained by adding successive quantities of silver nitrate solution to a known volume of potassium nitrate solution, whose concentration was determined from the claimed ionic strength.

The calibration graphs show a linear variation of E with $\log [\text{Ag}^+]$ to concentrations of the order 10^{-6}M , with slope 59.2mV , the value expected from the Nernst equation. The E values for concentrations lower than 10^{-6}M , i.e. below the linear part of graphs, were obtained by extrapolating the lines defined by the experimental values. The experimental results shown in fig. 3 indicate that the extension of the lines E against $\log [\text{Ag}^+]$ is reasonable to concentration values of the order 10^{-5}M . Below this value irregularities in the response of the selective electrode start to be observed.

The results obtained for the enthalpy of reaction are given in Table I.

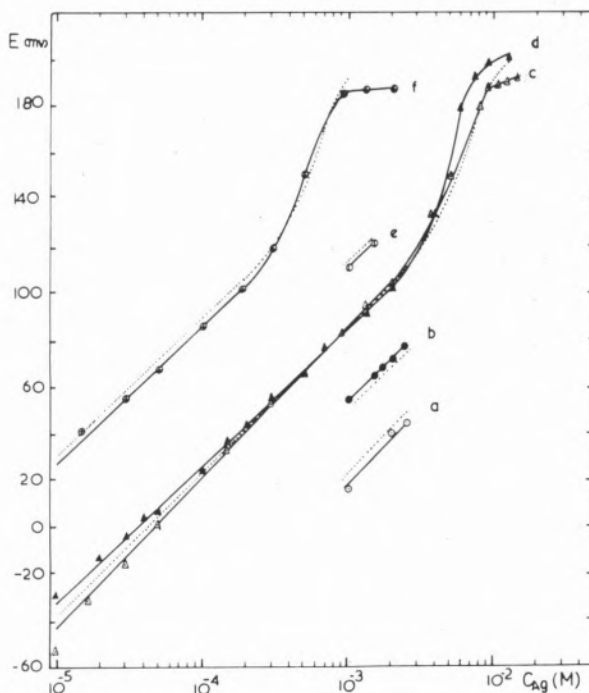


Fig. 3

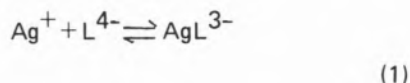
$E, m. f.$ of the cell as a function of the total silver concentration for different values of ligand concentration. Concent. of ligand: a) 8.7×10^{-2} ; b) 4.4×10^{-2} ; c) 10^{-2} ; d) 10^{-2} ; e) 4.4×10^{-3} ; f) 10^{-3}M . Dotted lines are the graphical representation of equ. (4).

Table I
Enthalpies of reaction of Ag^+ with EDTA

Conc. of EDTA/mM	Conc. of Ag^+ /mM	$-\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$
9.3	0.91	25.19
8.6	0.91	26.78
10.3	1.35	25.15
7.6	0.92	23.39
8.5	1.37	22.72
9.2	1.83	23.56
8.2	1.83	23.51
7.7	2.31	23.01
9.1	2.27	21.97
8.6	2.74	20.96
7.0	1.86	24.89
8.2	2.29	26.69
9.4	3.17	23.26
8.0	2.76	24.77
9.7	3.61	21.59

4 - DISCUSSION

In analysing the results, the first point which has to be considered is the type of complexes formed. As in the pH region studied excludes the possibility of formation of protonated compounds, so, we are going to assume that only complexes present in solution are of the 1:1 type, i.e. those resulting from the reaction



Where L represents EDTA

Now, the total added Ag^+ concentration, C_{Ag} , and the total ligand concentration, C_L , are related to the concentrations of these species present in solution by the following equations

$$C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgL}^{3-}] \quad \text{and} \quad C_L = [L^{4-}] + [\text{AgL}^{3-}]$$

From these two equations we can derive the following relationship

$$\frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1 + K(C_L + [\text{Ag}^+])}{1 + K[\text{Ag}^+]}$$

where K is the stability constant of the complex formed in reaction (1) if the activity coefficients of the species are neglected.

As the Ag^+ concentration in the solutions studied varies between 10^{-11} and 10^{-7} M, always $C_L \gg [\text{Ag}^+]$, and as $K C_L \gg 1$, the previous expression can take the form

$$\frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{K C_L}{1 + K[\text{Ag}^+]} \quad \text{or} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{C_{\text{Ag}}}{K(C_L - C_{\text{Ag}})} \quad (2)$$

The values of E are related to the Ag^+ concentration in solution by an expression of the type

$$E = C + \frac{RT}{F} \ln [\text{Ag}^+] \quad (3)$$

in which C includes the potential of the reference electrode, the formal potential of the selective electrode, and the junction potentials present in the cell. Introducing the values of Ag^+ concentration given by (2) to equation (3), we obtain the relationship between E , C_L and C_{Ag}

$$E = C - \frac{RT}{F} \ln K - \frac{RT}{F} \ln (C_L - C_{\text{Ag}}) + \frac{RT}{F} \ln C_{\text{Ag}} \quad (4)$$

Equation (4) suggests that a graph of E as a function of $\log C_{\text{Ag}}$ will give a straight line of slope 59.2 mV, since $C_{\text{Ag}} \ll C_L$ and K remains constant. This is verified experimentally in the graphs of fig. 3 where $C_{\text{Ag}}/C_L < 0.1$. Equation 4 also suggests that when C_{Ag} and K are constant, E varies linearly with $\log (C_L - C_{\text{Ag}})$, with the line having a slope of -59.2 mV.

In fig. 4 results for E against $\log (C_L - C_{\text{Ag}})$ are shown for C_{Ag} values of 5×10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} and 5×10^{-3} M. The graphs are in fact linear, and least squares analysis of the lines gives slopes varying between 60 and 64 mV. The big scatter of the points in this case relative to fig. 3 possibly arises from the fact that, in this case, the results correspond to readings in which successive quantities of silver nitrate have been added at different times, and so are more subject to errors. Apart from this, small deviations of slopes relative to those predicted by equation (4) may result from the fact that each line does not correspond to a constant ionic strength.

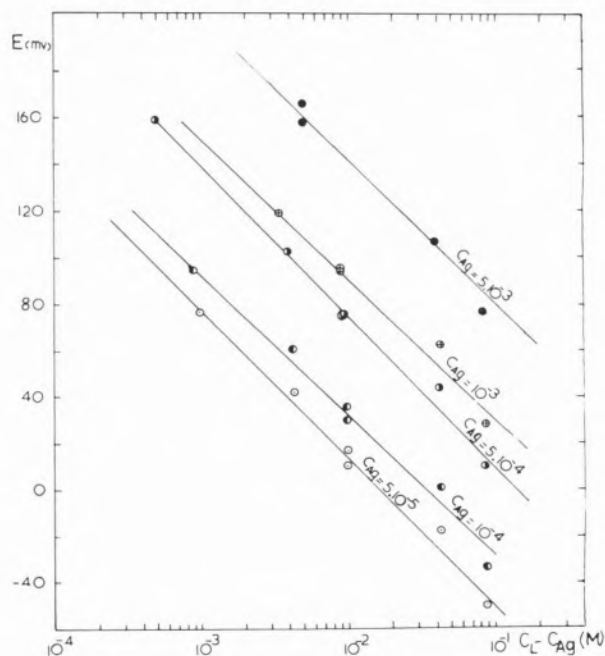


Fig. 4
 E against $C_L - C_{\text{Ag}}$ for different values of total silver concentration

The stability constant, neglecting activity coefficients, is given by the expression

$$K = \frac{[\text{AgL}^{3-}]}{[\text{Ag}^+][\text{L}^{4-}]}$$

Given the fact that in the presence of an excess of EDTA there is no formation of complexes of Ag^+ with OH^- , and that K has a high value, the previous expression can be replaced by

$$K = \frac{C_{\text{Ag}}}{[\text{Ag}^+](C_{\text{L}} - C_{\text{Ag}})}$$

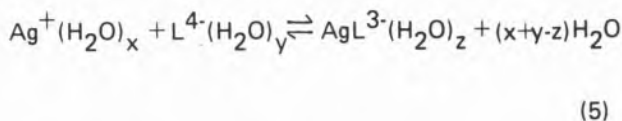
This was the form used for calculating this constant. The value calculated for K , taking the average of the values obtained for $C_{\text{Ag}} = 5 \times 10^{-5}, 10^{-4}, 5 \times 10^{-4}, 10^{-3}$ and 5×10^{-3} M is equal to $(1.12 \pm 0.15) \times 10^7$.

In fig. 3 are shown the theoretical curves calculated from equation (4) using the value of K quoted above. The approximation of these curves to those obtained experimentally can be noted, suggesting that the equation provides a fairly satisfactory fit to the experimental results. There appears little doubt, therefore, that the only complex formed is AgL^{3-} . This conclusion is in agreement with that which can be drawn from the enthalpy results, where these are shown to stay constant when $C_{\text{Ag}}/C_{\text{L}}$ is varied between 0.1 and 0.37.

The following results are calculated for the thermodynamic functions: $\Delta G = -39.7 \pm 0.1$ kJ mol⁻¹, $\Delta H = -23.8 \pm 0.4$ kJ mol⁻¹ and $\Delta S = 53.0 \pm 1.7$ J mol⁻¹ K⁻¹. We are not aware of any published data for the heat of this complexation reaction. However, it is possible to calculate a value from the data for equilibrium constants at 15, 25 and 35 °C determined by RECHNITZ e col. [4]. From the results of this group, the following values are calculated: $\Delta G = -41.54$ kJ mol⁻¹, $\Delta H = -17.56$ kJ mol⁻¹, and $\Delta S = 80.5$ J mol⁻¹ K⁻¹. The enthalpy value is rather different from that obtained in the present study. However, this must arise in part from the lower precision inherent in calculating ΔH from the temperature dependence of the equilibrium constant compared with direct calorimetric measurement.

It is clear that the value of each of the thermodynamic functions reflects not just the interaction between the cation and ligand, but also the loss of water from these

species which occurs in the reaction. This process can be represented in the following form



The bonding between Ag^+ and EDTA leads to the liberation of a certain number of molecules of water owing to the decrease in the surface available for their fixation, and a weakening of the interaction forces of all or part of these molecules which are kept in the hydration sphere of the complex as a result of the partial neutralization of the electrical charge. Both of these effects give a positive contribution to the enthalpy and entropy whilst the bonding between the cation and ligand provides a contribution of the opposite sign.

The impossibility of measuring each of these contributions separately constitutes a major limitation to the analysis of the thermodynamic parameters of the reactions occurring in solution. However, some important conclusions can be drawn both from direct analysis of the results, and from a comparison with results from reactions with other ligands or cations.

In spite of the effect of complex formation — evidenced as we saw from the entropy value — the enthalpy of the reaction is fairly low, showing the presence of a strong interaction between Ag^+ and EDTA. The enthalpy contribution to the complex stability is bigger than that of the entropy.

The entropy is a function which allows a simpler analysis, leading to a greater number of conclusions. This must result from the fact that it is more sensitive to the number of species (ions and water molecules) that are bonding or separating during the reaction than to the value of the forces involved in the bonding. The first conclusion which comes from the relatively high ΔS value is the importance of the loss of hydration of species forming the complex, which exceeds the effects resulting from bonding between cation and ligand.

Further, from the entropy variation it is possible to elucidate some aspects of the structure of the complex formed. Given the softer character of nitrogen relative to oxygen, it is probable that the strongest bond between Ag^+ and EDTA is to this atom. However, since the experimental results show that the combination ratio is one silver ion to one EDTA molecule and that no polynuclear complexes exist, it can be assumed — considering that

the two nitrogen atoms are situated in equivalent positions in the EDTA — that the silver ion is bonded to the molecule through these two atoms.

To extend the study of the structure of the complex it is of interest to compare the entropy of the reaction studied in this work with that of reactions in which Ag^+ combines with ligands in which the only donor atom is nitrogen. We have found literature data for reactions with the following compounds: ammonia, pyridine, pyrazine, piperidine and 2,2-bipyridyl [8–12]. For all these reactions ΔS has a negative value. If the bonding between Ag^+ and EDTA was only through the two nitrogen atoms the entropy of the complexation reaction would be expected also to be negative, and the same order of magnitude as in the reaction with the above ligands. However, in fact the entropy of the reaction with EDTA is positive and relatively high, showing that in this reaction there is liberation of a greater number of water molecules than in the case of ammonia or the heterocyclic nitrogen compounds. The hydration of ammonia and the other nitrogen compounds is weak, as has been shown for primary amines where only one water molecule is bound to the nitrogen atom with any appreciable force [13]. We do not know of any data on the hydration of EDTA molecule. However, it is known that acetate ion, in spite of its size, exerts an appreciable interaction on the water, as shown for example by the large B value in the viscosity equation for ionic solutions [14]. Since EDTA has 4 acetate groups, its hydration must be important bearing in mind the water molecules bound to these groups.

The fact that a greater liberation of water molecules is found with EDTA than with ligands just having nitrogen as coordination centre appears to suggest that it comes in part from acetate groups which are involved in the bonding with Ag^+ . The coordination number of the complex must then be greater than 2, which is known to be the smallest coordination number of the silver ion in its complexes with nitrogen and similar atoms. However, coordination numbers greater than 2, particularly 4, have been considered in complexes of Ag^+ with ligands which can give π -bonding [15].

In addition the fact that EDTA has 6 electron donor centres favours formation of a structure in which the coordination number is bigger than that which would be found with ligands which only have one or two donor centres. It seems likely, therefore, that we can conclude in the complex of Ag^+ with EDTA the bonding takes place

through the two nitrogen atoms and a number, probably 2, of the carboxylate groups of the ligand, leading to a tetrahedral structure.

It is curious to note, though, that the ΔS value for the reaction of Ag^+ with EDTA is still higher than that expected on the basis of the cation hydration. Indeed, plotting the ΔS value obtained for this reaction with those published for the reaction of EDTA with other cations [16] as a function of the entropy of hydration of the cations [17] shows that the majority of these results lie on a straight line (fig. 5). The results for Zn and Cu lie just above this line. However, the data for Hg, Pb and Ag show rather more scatter, with the biggest deviation being shown by this last ion.

Such behaviour for Ag^+ is unexpected. However, as the ligand is the same in all the reactions considered a higher ΔS value than predicted from hydration of the corresponding cation can be explained by the following possibilities: liberation of a relatively bigger number of molecules of water of hydration of the cation, smaller entropy of hydration of the complex formed, or bigger entropy of formation of the complex without inclusion of the effect of hydration.

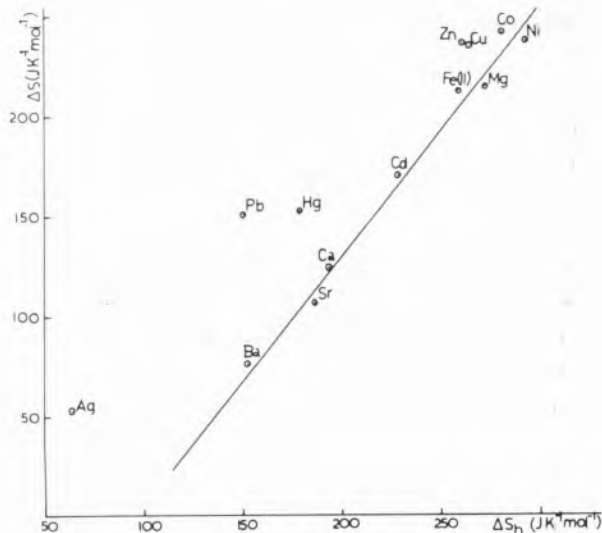


Fig. 5
Entropy of reaction with EDTA against entropy of hydration of the corresponding cations

We cannot expect that the number of water molecules bonded to the complex of Ag^+ with EDTA is less than that of other cations, many of which have bigger coordination numbers and a stronger interaction with EDTA,

therefore it would not be possible to observe a relative removal of more molecules of water of hydration or a bigger entropy of hydration of the complex. The remaining hypothesis is that the high ΔS value obtained comes from a bigger entropy of formation. Cobble [18] came to the conclusion that the formation of each ring in a polydentate complex accounted for an entropy difference of ca $58,5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. If we consider that many of the cations in the graph of fig. 5 give EDTA complexes with bigger coordination numbers than Ag^+ , we can attribute the bigger entropy of formation of this complex to the fact that fewer rings are formed here. This idea is in agreement with a tetrahedral structure for the complex of Ag^+ with EDTA, in contrast to the complexes with transition metal ions which are normally octahedral.

REFERENCES

- [1] STARY, J., *Analyt. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).
- [2] JOUSSOT-DUBIEN, J. and CORTRAIT, M., *J. Chim. Phys.*, **61**, 1211 (1964).
- [3] WIKBERG, H. and RINGBOM, A., *Suomen Kem.*, **B41**, 177 (1968).
- [4] RECHNITZ, G. A. and LIN, Z. F., *Anal. Chem.*, **39**, 1406 (1967).
- [5] PRIESTLEY, P. T., *Analyst*, **88**, 194 (1963).
- [6] PRIESTLEY, P. T., SEBBORN, W. S. and SELMAN, R. F. W., *Analyst*, **88**, 797 (1963).
- [7] REDINHA, J. S. and LEITÃO, M. L. P., *Rev. Port. Quím.*, **16**, 14 (1974).
- [8] PAOLETTI, P., VACCA, A. and ARENARE, D., *J. Phys. Chem.*, **70**, 193 (1966).
- [9] BERTHON, G. and ENEA, O., *Bull. Soc. Chim. France*, **12**, 2793 (1974).
- [10] HOUNGBOSSA, K., ENEA, O. and BERTHON, G., *Thermochim. Acta*, **10**, 415 (1974).
- [11] ENEA, O., BLAIS, M. J. and BERTHON, G., *Thermochim. Acta*, **12**, 29 (1975).
- [12] CABANI, S. and SCROCCO, E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 332 (1958).
- [13] EMERSON, M. T., GRUNWAL, D., KAPLAN, H. and KROMHOUT, R. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6307 (1960).
- [14] GURNEY, R. W., "Ionic Processes in Solution", McGraw-Hill, London, 1953.
- [15] AHRLAND, S., CHATT, J. and DAVIES, N. R., *Quart. Rev.*, **12**, 265 (1958).
- [16] CHARLES, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5854 (1954).
- [17] BOCKRIS, J. O'M. and CONWAY, B. E., "Modern Aspects of Electrochemistry", Butterworths, London 1954.
- [18] COBBLE, J. W., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1451 (1953).

Received 13. December. 1976

RESUMO

Neste trabalho fez-se a determinação dos valores das funções termodinâmicas energia de Gibbs, entalpia e entropia da reacção do Ag^+ com EDTA em soluções aquosas de $\text{pH}=12$. Os valores da constante de equilíbrio e da energia de Gibbs foram obtidos medindo a concentração do ião prata em solução por meio de um eléctrodo selectivo de sulfeto de prata. A entalpia foi determinada por medidas calorimétricas. Os resultados obtidos mostram que para aquele valor de pH o único complexo que se forma em solução é do tipo 1:1. Da comparação dos valores das funções termodinâmicas obtidos para a reacção estudada neste trabalho com os obtidos por outros autores para as reacções entre o Ag^+ e ligandos em que os únicos átomos electrodadores são átomos de azoto, conclui-se que a molécula do EDTA se liga ao Ag^+ através dos dois átomos de azoto e de alguns dos seus grupos carboxílicos.

KEEMTI LAL

JAI SINGH

S. P. GUPTA

Chemical Laboratories
D. N. College
Meerut - 250002
India



SPECTROPHOTOMETRIC STUDIES ON THE INTERACTION OF IRON (III) WITH 3,5-DICHLORO-2-HYDROXYACETOPHENONE AND ITS OXIME

3,5-dichloro-2-hydroxyacetophenone and its oxime react with iron (III) at pH value 2.6-3.0 and give violet and purple coloured complexes respectively, having the composition 1:1 (metal:ligand). But at pH value 7.5-9.0, oxime gives orange red insoluble complex of the composition 1:3 (metal:ligand) which is extractable into organic solvents. 3,5-dichloro-2-hydroxyacetophenone oxime is successfully employed for the spectrophotometric determination of iron (III).

1 - INTRODUCTION

The formation of complexes of transition metals with 3,5-dichloro-2-hydroxyacetophenone (dcha) and its oxime (dchao) have been recently reported by LAL and coworkers [1, 2]. It is observed that dcha form violet coloured complex at pH value 2.6-2.8, while dchao form two complexes at pH value 2.6-3.0, purple coloured soluble complex and at pH value 7.5-9.0 orange-red coloured complex insoluble in water and ethanol but extractable into organic solvents like chloroform, carbon tetrachloride, ethylacetate etc. This communication deals with the spectrophotometric characteristics of the complexes formed. The study has revealed that the dchao can be used for determination of iron (III) in micro amount.

2 - EXPERIMENTAL

Ferric nitrate solution was prepared by dissolving freshly precipitated ferric hydroxide in minimum amount of nitric acid (A.R.) and standardized gravimetrically. Ionic strength was maintained by adding an appropriate quantity of 1.0M solution of sodium nitrate. All other chemicals used were of B.D.H. (AnalaR) grade. dcha and dchao were synthesised as reported earlier [2]. Systronic spectrophotometer (type 103) and pH meter (type 322) were used for absorbance measurements and pH measurements respectively.

3 - OBSERVATIONS AND RESULTS

VOSBURG and COOPER'S method [3] was employed to study the nature of the complexes in the solutions containing 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 and 2:1 mole ratio of Fe (III) to the ligands which showed that dcha form only violet coloured complex having λ max. at 470 nm in the pH range 2.6-2.8, whereas dchao form two complexes, purple coloured complex is water soluble having λ max. at 500 nm in the pH range 2.6-3.0 and the second orange-red coloured complex is insoluble in water (pH range 7.5-9.0) but extractable into chloroform etc. having λ max. at 450 nm. About 15 fold and 10 fold excess of the reagent was necessary to get the maximum colour intensity for the water soluble complexes and insoluble complex respectively.

In all measurements, requisite amounts of ethanol were added to maintain the proportion of ethanol at 25% (V/V) in the final dilution. The pH was adjusted to the

desired value by adding suitable buffers. The ionic strength was maintained at 0.1M NaNO₃. The composition of the complexes were established by JOB'S method of continuous variation [4, 5], mole ratio method [6], slope ratio [7] and logarithmic method of BENT and FRENCH [8]. The results from all the methods indicated the formation of a 1:1 (metal:ligand) complex with dcha and dchao (purple coloured complex) and 1:3 for orange-red coloured complex. The results are reported in Table I.

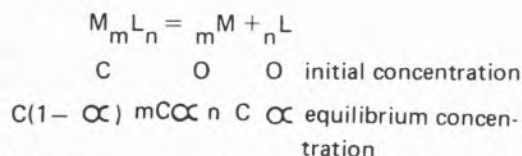
3.1 - EFFECT OF PH AND CONCENTRATION OF ETHANOL FOR EXTRACTION OF THE COMPLEX

To study the effect of pH on extraction of the orange-red complex, solution of Fe (III) (1 ml - 4 ml of 0.002M) were treated about 10 times of ethanolic solution of dchao. The pH of the solution was adjusted to the desired value by adding suitable buffer and the complex was extracted into 10 ml of chloroform and its absorbance was measured. The maximum and constant absorbance was found from pH 7.5-9.0 showing the complete extraction of the complex at room temp. 25 °C (Table II).

It was also observed that extraction of the complex into chloroform depends upon the concentration of the ethanol. Above 30 % ethanol, the complex does not completely pass into chloroform layer in one extraction. In view of this 25 % (V/V) concentration of ethanol was maintained in the study of orange-red coloured complex.

3.2 - STABILITY CONSTANT

If the complex contains metal ion M and ligand L in the ratio m:n, the reaction may be written as (omitting the charge for simplification):



where C is the concentration of the complex in moles per litre and α is the degree of dissociation. The stability constant (K) of the complex was calculated from the data on the molar ratio method, using the relation:

$$K = C(1-\alpha)/(m\alpha C)^m (n\alpha C)^n \text{ and } \alpha = (A_m - A_s)/A_m$$

where A_m is the maximum absorbance and A_s is the absorbance when the metal and ligand are present in stoichiometric ratio. The values of A_m and A_s are deduced from the molar ratio plot and the value of K is calculated keeping the ionic concentration $\mu = 0.1$ M NaNO₃.

The range of Beer's law for the complexes of Fe with dcha (1:1) and with dchao (1:1) were determined by usual method in aqueous medium while the range of orange-red complex (1:3) of dchao was determined after extracting the complex into chloroform. The values of molar extinction coefficient and sensitivity of the complexes are recorded in Table 1.

3.3 - PROCEDURE FOR DETERMINATION OF IRON (III)

A suitable (1-4 ml of 0.002 M) aliquote of iron (III) was taken and treated with 10 times of dchao solution and pH was adjusted to 8.5, keeping the total volume 20 ml and ethanolic concentration 25 % (V/V) in each case maintaining of ionic strength $\mu = 0.1$ M NaNO₃ at room temperature 25 °C. The mixture was allowed to stand for about 10 minutes and then extracted into 8 ml of chloroform by vigorous shaking. The organic layer was separated, water droplets were removed by centrifugation and the absorbance was measured at 450 nm against reagent blank prepared under similar conditions. From the absorbance value, concentration of metal can be evaluated with the help of the previously prepared calibration curve.

Iron (III) was not determined in the form of soluble complexes due to their less stability.

3.4 - EFFECT OF FOREIGN IONS

The influence of foreign ions on the determination of iron (III) was also studied in the usual manner. It was observed that at 30 ppm of iron (III), Cl⁻, Br⁻, I⁻, S₂O₃²⁻ and SO₄²⁻ (200 ppm); Zn (II), Cd (II), Mg (II) and Pb (II) (100 ppm each) do not interfere PO₄³⁻, F⁻, SO₃³⁻ and Mn (II) interfere at all levels.

Table I
Characteristics of iron (III) complexes with dcha and dchao

Characteristic	Fe (III) – dcha complex	Fe (III) – dchao complex	
Colour	Violet	Purple	Orange-red
λ max (nm)	470	500	450
pH range	2.6-2.8	2.6-3.0	7.5-9.0
Selected pH	2.7	2.8	8.5
Composition (metal:ligand)	1:1	1:1	1:3
Stability constant	6.619×10^2	1.211×10^3	4.564×10^6
Beer's Law range (ppm)	4-60	3.3-30	3.3-48
Molecular extinction	800	1140	2030
Coefficient sensitivity $\text{cm}^2/\mu\text{g}$	0.070	0.049	0.023
Behaviour in organic solvents	Non extractable	Non extractable	Extractable

Table II
Percentage extraction and extraction coefficient (E) of iron (III)–dchao complex

pH	Extraction %	E	pH	Extraction %	E
6.0	50.0	1.0	8.0	100	∞
6.5	73.0	2.7	8.5	100	∞
7.0	94.0	15.7	9.0	100	∞
7.5	100.00	∞	9.5	27.0	2.3

ACKNOWLEDGEMENT

The authors are grateful to U.G.C., New-Delhi (INDIA) for financial assistance.

Received 9 September 1976

REFERENCES

- [1] LAL, K. and GUPTA, S. P., *Curr. Sci.*, **44**, 178 (1975), 178; *Chem. Era.*, **12**, 414 (1976).
- [2] GUPTA, S. P., SRIVASTAVA, S. K. and LAL, K., *Ind. J. Chem.*, **13**, 297 (1975).
- [3] VOSBURGH, W. C. and COOPER, G. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 437 (1941).
- [4] JOB, P., *Ann. Chim.*, **9**, 113 (1928).
- [5] IRVING, H. and PIERCE, T. B., *J. Chem. Soc.*, 2565 (1959).
- [6] YOE, J. H. and JONES, A. L., *Ind. Eng. Anal. Ed.*,

16, 111 (1944).

- [7] HARVEY, A. E. and MANNING, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).
- [8] BENT, H. E. and FRENCH, C. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 568 (1941).

RESUMO

A 3,5-dicloro-2-hidroacetofenona e a sua oxima reagem com o ferro (III) para valores de pH de 2,6-3,0 originando, respectivamente, complexos de cor violeta e purpura, com uma composição metal:ligando 1:1. Todavia, para valores de pH de 7,5-9,0, a oxima forma um complexo vermelho alaranjado em que a razão metal:ligando é de 1:3, insolúvel em água mas extraível por solventes orgânicos. A oxima da 3,5-dicloro-2-hidroacetofenona pode com sucesso ser utilizada na determinação espectrofotométrica de ferro (III).

R. B. CUNDALL⁽¹⁾

L. CHAINHO PEREIRA

Centro de Física e Química
Universidade do Minho
Braga — Portugal



SOLVENT EFFECTS ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF BENZENE- h_6 AND BENZENE- d_6 AT 77°K

The effects of added xenon and chloroform on the luminescence of benzene- h_6 and benzene- d_6 have been examined in methylcyclohexane and other solvents at 77 °K. In the presence of chloroform the symmetry forbidden 0-0 bands are enhanced in fluorescence and phosphorescence, xenon enhances these bands only in phosphorescence. In the presence of both additives triplet decay is nonexponential and in the case of xenon varies with emission wavelength. Only weak complexing occurs in the presence of xenon and enhancement of the 0-0 band is brought about by sites of low symmetry. A radiative deuterium effect was established for phosphorescence of benzene in methylcyclohexane matrices.

1 — INTRODUCTION

The effects of change of solvent on the absorption spectrum of benzene in the liquid phase and hydrocarbon glasses have been known for a considerable time [1-4]. The influence of solvent perturbations on the degree of allowedness of the symmetry forbidden 0-0, or Ham, band of benzene which is observed in the absorption spectra under some conditions is expected to be apparent in parallel studies made upon the effect of environment on fluorescence and phosphorescence spectra. Discrepancies and inconsistencies are evident in the few investigations which have been made and reported. For example, while MUKARAMI and KANDA [5] have detected the 0-0 band in the fluorescence spectrum in some solvents at 77 °K. PERRINS, SIMONS and SMITH [6], do not show any indications of enhancement of this band in methylcyclohexane and chloroform containing glasses; media well known for enhancing the 0-0 bands in absorption [4]. Information on the effects of the nature of the matrix on the enhancement of the 0-0 band in phosphorescence is also sparse although some reports have been published [6-9].

In this work we have measured the fully corrected fluorescence and phosphorescence spectra, and phosphorescence lifetimes, τ_p , at 77 °K for both benzene- h_6 and benzene- d_6 in a number of different matrices. Absorption spectra in some of these solvents at -40 °C have also been recorded.

2 — EXPERIMENTAL AND RESULTS

Methylcyclohexane, ethanol, methanol, and acetonitrile were purified by standard techniques. Chloroform and carbon tetrachloride were distilled in vacuo. Xenon (B.O.C. Ltd.) was stored and measured in a conventional high vacuum system.

A fully compensated spectrophosphofluorimeter was used to record fluorescence and phosphorescence spectra and measured phosphorescence lifetimes [10]. A band-

(1) Visiting Professor. Permanent address: Department of Chemistry and Applied Chemistry, The University, Salford M5 4WT, ENGLAND.

pass of 0.8 nm was used in every case were spectral resolution was important to the observation. The recorded emission spectra were fully corrected and presented as plots of relative luminescence intensity against wave-number or wavelength. The general procedure and precautions used to measure phosphorescence lifetimes and the ratio of phosphorescence to fluorescence yields, $\chi = O_p/O_F$, have been described in some detail elsewhere [11].

The samples containing xenon were prepared by condensing at 77 °K a measured amount of xenon into the silica cell containing the degassed solution. The cell was then sealed off and the xenon allowed to equilibrate with the solution at room temperature. Spectral measurements of the luminescence were then made after cooling the system to 77 °K.

The concentration of both benzene- h_6 and benzene- d_6 were kept down to $5 \times 10^{-3} M$ and the solid matrices produced were transparent except for the solutions in acetonitrile. The Ham bands were well resolved in the absorption spectra at lower temperature and could also be detected at room temperature in both methanol and acetonitrile solutions. It was necessary to carry out the experiments with dilute solutions to ensure that self-absorption effects did not take place.

The fluorescence and phosphorescence spectra of benzene in solvents which enhance the Ham bands in absorption have been determined, and in fig. 1 the fluorescence spectrum at 77 °K and absorption at 233 °K in methanol are shown. A good mirror image relationship between the spectra, including the bands enhanced by solvent perturbation is apparent.

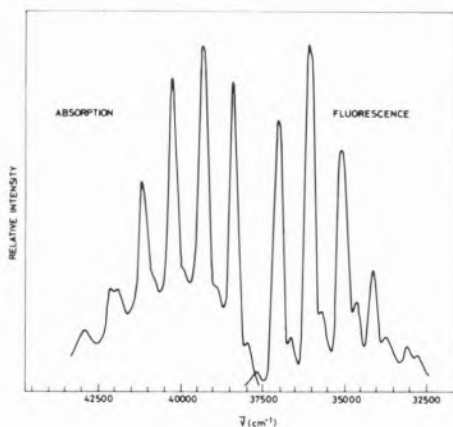


Fig. 1

Absorption and fluorescence spectra of benzene respectively at 233 °K and at 77 °K

Fully corrected fluorescence spectra of benzene in methylcyclohexane, methylcyclohexane + 10 % (vol %) $CHCl_3$, and acetonitrile at 77 °K are shown in fig. 2. The band represented in the figure by F_0 corresponds to the symmetry forbidden 0-0 band which is missing in the vapour spectrum and has a relative intensity which depends upon the nature of the solvent. The spectra were obtained with different instrumental sensitivity for each solvent. An accurate measurement of the relative intensities in the various matrices at 77 °K is complicated by variations of the refractive index and optical conditions.

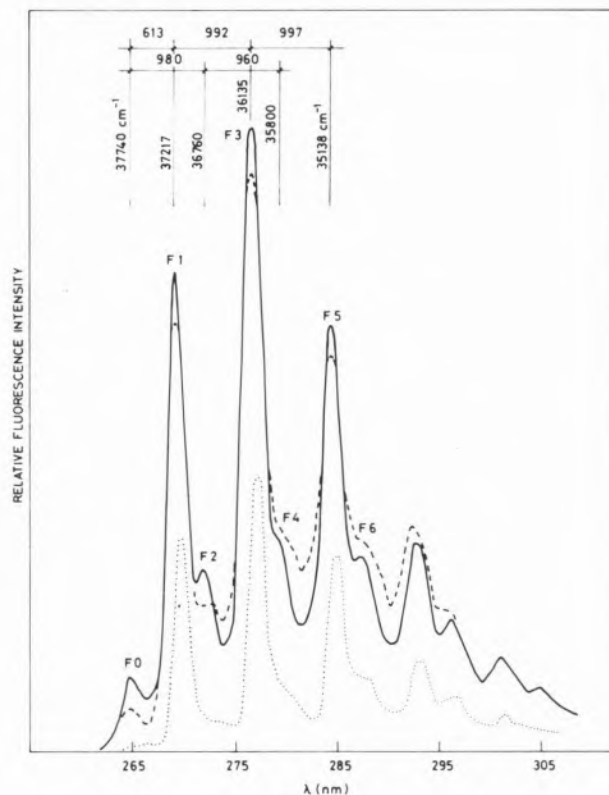


Fig. 2

Fully corrected fluorescence spectra of benzene in methylcyclohexane (.....), in methylcyclohexane + 10 % $CHCl_3$ (---) and in acetonitrile (—) at 77 °K. Energy differences in cm^{-1} .

The 0-0 band in phosphorescence spectra is also strongly enhanced in some solvents. This effect is seen in fig. 3, in which spectra in ethanol and ethanol + xenon are presented, and also in fig. 4 for benzene in methylcyclohexane + 10 % $CHCl_3$. The phosphorescence spectrum for benzene- d_6 in methylcyclohexane + 10 % $CHCl_3$ is shown in fig. 5.

spectrum for benzene- d_6 in methylcyclohexane + 10% $CHCl_3$ is shown in figure 5.

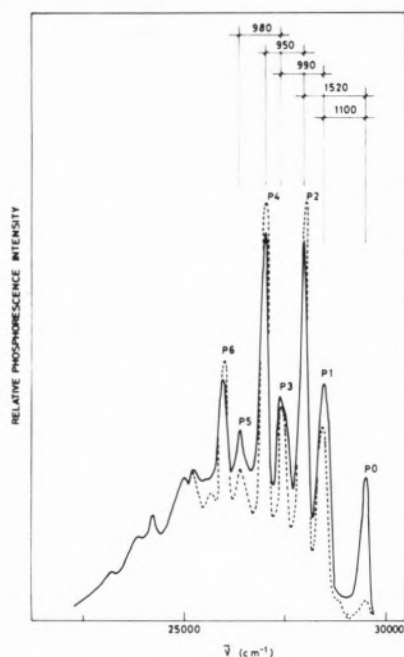


Fig. 3

Fully corrected phosphorescence spectra of benzene in ethanol (—) and in ethanol + xenon (---) at 77 °K. Energy differences in cm^{-1}

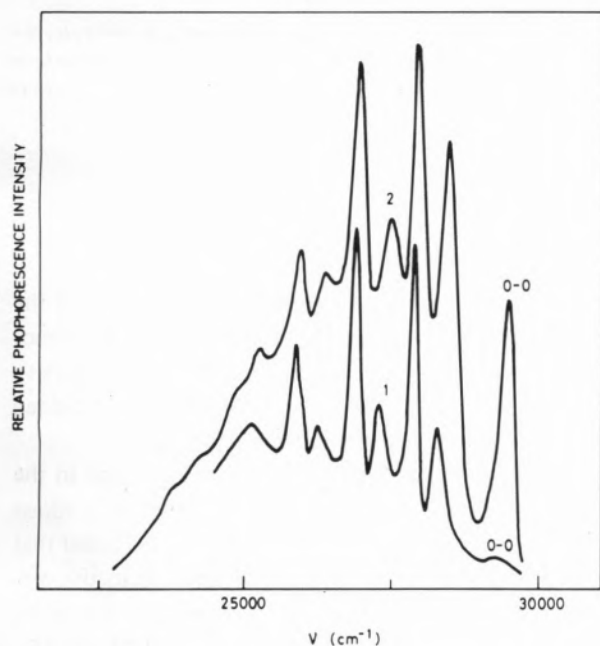


Fig. 4

Fully corrected phosphorescence spectra of benzene in methylcyclohexane (1) and in methylcyclohexane + 10% chloroform (2) at 77 °K

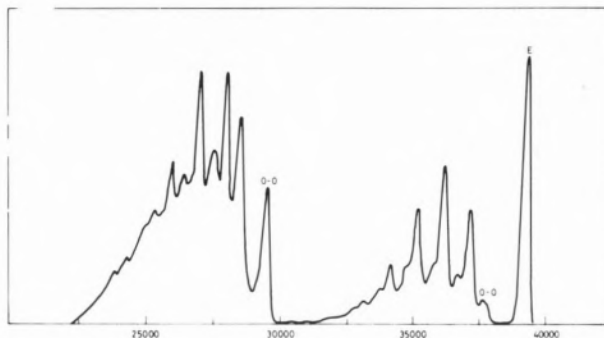


Fig. 5

Fully corrected spectra (fluorescence and phosphorescence) of benzene- h_6 in methylcyclohexane + 10% chloroform, at 77 °K. E - excitation band

Parameters used to measure the enhancement of emission are as follows: (i) enhancement of the 0-0 fluorescence band is given by the ratio of the peak height of the 0-0 band to that of the next vibronically allowed band, i. e. F_0/F_1 using the symbols shown in fig. 2, and (ii) for phosphorescence enhancement we have determined both the ratios P_0/P_2 and P_1/P_2 , using the symbolism from fig. 3. P_0 is the peak height of 0-0 phosphorescence band and P_1 and P_2 the peak height values for the next two bands. The peak height ratios for fluorescence and phosphorescence of benzene- h_6 and benzene- d_6 obtained using the same spectral resolution are shown in Tables I and II.

Table I

Relative intensity of forbidden bands (fluorescence and phosphorescence) for benzene- h_6 in various solvents at 77 °K

SOLVENT	F_0/F_1	P_0/P_2	P_1/P_2
methylcyclohexane	0.050	0.074	0.450
methylcyclohexane + 10% $CHCl_3$	0.155	0.530	0.830
methylcyclohexane + 7% CCl_4	0.094	0.280	0.540
ethanol	0.076	0.070	0.480
methanol	0.077	0.060	0.460
acetonitrile	0.110	—	—
ethanol + xenon ($\sim 0.8M$)	—	0.380	0.620

The ratios of the phosphorescence to fluorescence yields and phosphorescence lifetimes have been measured in

most of the solvents and the data presented in Table III. The quoted value of phosphorescence lifetimes in the presence of chloroform and carbon tetrachloride are average values of τ_p for the decay of phosphorescence intensity between 50 and 10 % of its original value. In these cases, and where xenon is added to the solutions, the phosphorescence decays are not truly exponential, contrary to the situation in the other systems investi-

Table II

Relative intensity of forbidden bands (fluorescence and phosphorescence) for benzene- d_6 in various solvents at 77 k

SOLVENT	F_0/F_1	P_0/P_2	P_1/P_2
methylcyclohexane	0.072	0.040	0.220
methylcyclohexane + +10 % CHCl_3	0.270	0.470	0.700
methylcyclohexane + +20 % CHCl_3	0.260	0.440	0.680
methylcyclohexane + +10 % CCl_4	0.146	0.260	0.450
ethanol	0.082	0.047	0.240
methanol	0.076	0.060	0.250
acetonitrile	0.100	—	—
ethanol + xenon ($\sim 0.8\text{M}$)	—	0.26	0.50

Table 3

Values of τ_p and χ for solutions of benzene- h_6 and benzene- d_6 ($\sim 5 \times 10^{-3}\text{M}$)

SOLUTE	SOLVENT	χ	$\tau_p(\text{s})$
benzene	methylcyclohexane	0.92	5.50
benzene	methylcyclohexane + +10 % CHCl_3	2.45	2.90
benzene	ethanol	0.78	6.50
benzene	methanol	0.75	5.50
benzene- d_6	methylcyclohexane	1.20	10.50
benzene- d_6	methylcyclohexane + +10 % CHCl_3	3.20	2.50
benzene- d_6	methylcyclohexane + +10 % CCl_4	1.30	7.50
benzene- d_6	ethanol	1.14	10.90
benzene- d_6	methanol	1.20	9.10
benzene- d_6	ethanol + xenon	4.20	10.70

gated. Examples of the type of phosphorescence decays obtained are shown in fig. 6.

In the presence of CHCl_3 the measured decay curves are independent of emission wavelengths: this is not the case for xenon containing solutions.

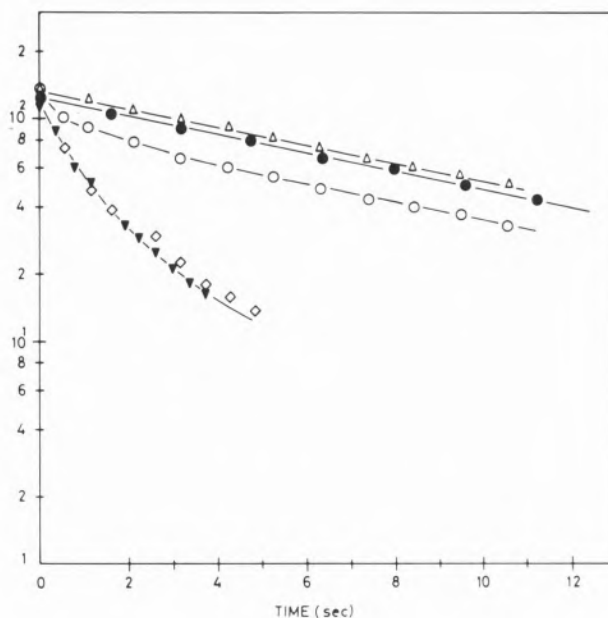


Fig. 6

Phosphorescence decay plots of benzene- d_6 in methylcyclohexane (\bullet), in ethanol (Δ); in methylcyclohexane + chloroform (\blacktriangle); in ethanol + xenon at 370 nm (\circ) and in ethanol + xenon at 340 nm (\square)

3 - DISCUSSION

In spite of the fact that the spectral assignment of the vibronic structure of fluorescence and phosphorescence of benzene is well documented [5, 7, 12, 13] we have assigned the main bands in order to relate the forbidden band components with the solvent perturbation.

Fig. 2 shows the enhancement of the 0-0 band in the fluorescence of benzene- h_6 when chloroform is added to the solvent. From this figure it can be concluded that the bands F_0, F_2, F_4, \dots are to be assigned to the progression, $\bar{\nu}_{0-0} - n a_{1g}$ (992cm^{-1}), in agreement with the results reported by LEACH and LOPEZ-DELGADO [12]. This is in mirror image relationship to the Ham band progression seen in absorption. This is well illustrated also in fig. 1 for benzene in methanol glass. The bands

represented by F_1, F_3, F_5, \dots are consistent with the allowed progression $\bar{\nu}_{0-0} - e_{2g} (606\text{cm}^{-1}) - na_{1g} (992\text{cm}^{-1})$ and their intensities are not influenced by the solvent. From fig. 3 and Tables I and II it is seen that not only is the 0-0 phosphorescence band enhanced by the presence of xenon, chloroform, and carbon tetrachloride, but also, to a lesser extent, is the band represented by P_1 . This band is separated by 1100cm^{-1} from the 0-0 band and must have contributions from the nonvibronic $a_{1g} (992\text{cm}^{-1})$ vibration, and also from the allowed vibrations $b_{2g} (985\text{cm}^{-1})$ and $e_{2g} (1174\text{cm}^{-1})$ [12].

From Tables I and II it is seen that the ratio F_0/F_1 , which is small in methylcyclohexane, increases in the series of solvents, ethanol, methanol, acetonitrile, and mixtures containing chloroform or carbon tetrachloride. The increase of measured values of F_0/F_1 , except for the solvents systems containing CHCl_3 or CCl_4 , corresponding with the previously observed in the rate constants for the nonradiative ${}^1B_{2u} \longrightarrow {}^1A_{1g}$ transition in the liquid phase determined from measurements of fluorescence lifetimes, and fluorescence and triplet quantum yields in different solvents [14-16].

The values of the ratios P_0/P_2 and P_1/P_2 determined from the phosphorescence spectra are seen to be enhanced only by environments containing CHCl_3 , CCl_4 , and xenon. Raising the concentration of CHCl_3 from 10 to 20% (by volume) did not produce any further increase in the effect. Other situations in which similar enhancement of 0-0 bands in phosphorescence of aromatic molecules have been observed are for benzene in xenon and krypton matrices at 4.2 °K [8, 9], triphenylene and coronene in heavy atom containing glasses [17], and triphenylene in solutions subjected to high pressures [18]. These examples indicate that highly symmetric molecules can show a considerable enhancement of forbidden bands as a result of skeletal deformation. PERRINS and SIMONS [6, 19] have studied the formation of intermolecular hydrogen bonded complexes of benzene with haloalkanes which promote distortion of the ${}^3B_{1u}$ state and, by intermolecular vibronic coupling, enhance the 0-0 band in benzene phosphorescence in solvents containing CHCl_3 and C_2HCl_5 or other weakly acidic halogenoalkanes. There is also some spectroscopic evidence of weaker complex formation in the ground state between CCl_4 and benzene [20, 21] which could produce the similar, but much less marked, effects on the symmetry forbidden transitions which are observed in the presence of this additive. The well established quenching

of benzene fluorescence by chloroform in solution [21, 22] and in the gas phase [23] has also been explained by the formation of an encounter as charge transfer complex.

Investigation of the phosphorescence of benzene- d_6 in the presence of alkali halides by SAHAI, HOFELDT and LIN [24] led them to the conclusion that the mechanism of phosphorescence quenching involves formation of 1:1 molecular complex of the excited triplet state and heavy atom perturber. Heavy atoms, such as cesium, which do not form complexes were without effect. No changes in the structure of the phosphorescence spectra on the addition of the heavy atom containing species were reported. Distortion of the ${}^3B_{1u}$ state of benzene in a rigid environment and a lowering of its point symmetry from D_{6h} to D_{2h} has been deduced by VAN DER WAALS and co-workers [25] from electron spin resonance studies at 20 °K. This type of distortion could be responsible for appearance of the symmetry forbidden 0-0 phosphorescence band. Results obtained by NIEMAN and TINTI [26] for several isotopic benzenes in C_6D_6 host crystals also show phosphorescence to be more strongly affected by the molecular environment, than either fluorescence or absorption. Some of the intensity of the 0-0 transition for toluene molecule was also shown to be vibronically induced by distortion [27]. A distortion of the benzene ring can also be brought about by the vibronic coupling arising from the formation of a hydrogen bonded complex between the benzene in different states ${}^1A_{1g}$, ${}^1B_{2u}$, and ${}^3B_{1u}$ and chloroform as reported by SIMONS and co-workers [6]. This account for the fact that the absorption, fluorescence, and phosphorescence spectra all have well defined 0-0 bands as we observe in this work. In the case of xenon there is not the same compelling evidence for a clearly defined complex. Johnson and coworkers have demonstrated that rare gas matrices sites of lower symmetry than D_{6h} enhance the symmetry forbidden 0-0 bands in benzene phosphorescence [9, 28]. The influence of these sites which do not require direct coupling of the ${}^3B_{1u}$ state to the solvent could partially at least, explain our results on 0-0 band enhancement in the xenon containing solutions. The effect is not sufficiently strong to influence the more rapid absorption and fluorescence processes involved, in the ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1B_{2u}$ transition. A similar suggestion has been made by Phillips [23] to explain why the benzene triplet is better sensitizer of chloroform decomposition than the ${}^1B_{2u}$ singlet. The observation of the effects of chloro-

form on the fluorescence spectrum reported in this work, which contrasts with the results of PERRIN et al. [6] must be due to the use of spectral correction and better spectral resolution and sensitivity achieved in our experiments.

It is significant that although the 0-0 band in the phosphorescence spectrum is enhanced in the presence of both xenon and chloroform the phosphorescence decay properties are different in the presence of these two additives. The values of τ_p in methylcyclohexane glasses are decreased by addition of chloroform but the decay rate in any particular solution is independent of the phosphorescence emission wavelength. In the case of the xenon containing systems the decay of the 0-0 band at about 340 nm is, by contrast, very different from decay of the vibronically allowed band at 370 nm. At the 370 nm emission wavelength the decay rate, after about 2s, approached that observed in the xenon free methylcyclohexane solvent system. In the case of CHCl_3 , and benzene a 1:1 complex, of probably somewhat variable configuration must be formed [19] whereas, in the xenon containing systems the benzene triplets are probably in cavities in the matrix and surrounded by randomly varying proportions of inert gas atoms as suggested by HSU and JOHNSON [9]. Fluorescence is quenched in both cases [21, 29].

Previous treatments of external spin orbit coupling effects have indicated that formation of charge transfer states [21] or an exchange interaction [30] are necessary to explain the results. Direct enhancement of internal spin orbit interaction does not appear to be sufficiently large to account for the measured effects [31]. Some comparison of the different effects of Xe and CHCl_3 is obtained from the results for τ_p and χ for benzene- h_6 and benzene- d_6 in different solvents. The data in Table 3 show that in general a decrease of τ_p and increase of χ occur together with enhancement of the 0-0 phosphorescence band. Little variation in behaviour is found for solutions of benzene in ethanol, methylcyclohexane, and methanol. The ratio χ can be expressed in terms of the rate constants for fluorescence, K_F , intersystem crossing $S_1 \rightarrow T_1$, K_{TM} , intersystem crossing $T_1 \rightarrow S_0$, K_{GT} , and phosphorescence, K_P , as follows:

$$\chi^{-1} = (K_F/K_{TM}) (1 + K_{GT}/K_P)$$

The decrease of τ_p suggests that there is an increase of K_P

and/or K_{GT} due to the presence of chloroform. Assuming that K_F is not much affected by solvent differences [32] the effect of CHCl_3 on χ require that either K_{TM} increases and/or the ratio K_{GT}/K_P decreases. Measurements of both triplet and fluorescence yields of benzene in solvents containing chloroform are necessary to decide whether K_{TM} is dependent on the nature of the environment. The suggestion that there is a greater change in K_P than in K_{GT} is consistent with the conclusion of EISENTHAL and EL-SAYED [33] from their study of charge transfer complex formation with heavy atom containing species on the phosphorescence of naphthalene triplets and also with the results of SIEGEL and JUDEIKIS [34] on the phosphorescence of naphthalene in the presence of xenon. The smaller effect found with carbon tetrachloride as compared with chloroform is causing a decrease of τ_p and increase of χ may be related to a decrease in the effectiveness of complex formation with carbon tetrachloride already mentioned [19].

In the case of the systems where xenon is present τ_p for the vibronically allowed bands is not much changed, so the combination of phosphorescence and nonradiative $T_1 \rightarrow S_0$ processes is less affected than in the chloroform systems. If complexes are formed between xenon and benzene they must be very weakly coupled and it is evident the $^1B_{2u} \rightarrow ^3B_{1u}$ transition which is more affected than any of the higher energy transitions involved in fluorescence or the $T_1 \rightarrow S_0$ transition. Previous work by CUNDALL and TIPPETT [35] showed that the $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing process in benzene is very efficiently catalysed by the presence of xenon. The conversion of the benzene triplet to ground state process also appeared to be enhanced but in view of the certain participation of triplet excimers [36] in this process the results of this investigation are not comparable with low temperature decay of isolated $^3B_{1u}$ states in rigid glasses.

Comparison of values of χ and τ_p for benzene- h_6 and benzene- d_6 in methylcyclohexane matrices shows that $\chi=0.92$ and $\tau_p=5.50$ s for benzene- h_6 and $\chi=1.20$ and $\tau_p=10.5$ s for benzene- d_6 . Therefore it can be deduced that the value of $K_{TM} K_P/K_F$ for C_6H_6 is greater than for C_6D_6 by a factor of 1.46 in methylcyclohexane solutions. Triplet yield determinations for C_6H_6 and C_6D_6 in solutions at room temperature show little dependence of K_{TM} on deuteration [37, 38]. Results for fluorescence yields (ϕ_{FM}) and fluorescence lifetimes (τ_M) of these solutes at room temperature in methyl-

cyclohexane are respectively 0.052 (C_6H_6) and 0.042 (C_6D_6), 30 ns(C_6H_6) and 30 ns(C_6D_6) and also show only a small dependence of K_{TM} upon deuteration [16]. Hence at room temperature the rate constants K_F and K_{TM} are similar in both benzene- h_6 and benzene- d_6 in liquid phase. Assuming similar and small variations of K_F and K_{TM} between room temperature and 77 °K, as we have shown to be the case in related benzenoid systems [14], it can be concluded that K_P decreases in C_6D_6 compared with C_6H_6 . Obviously measurements of θ_T , τ_M and θ_{FM} for both C_6H_6 and C_6D_6 over a large range of temperature below room temperature are needed to elucidate the precise dependence of K_P on deuterium substitution. A decrease of K_P rather than K_{GT} as an effect of deuteration of the benzene ring is contrary to the predictions of some currently favoured theories on the nature of radiationless transitions but is in support of recent reports of Lim and coworkers for similar behaviour detected experimentally for a number of molecules [40].

A decrease of K_P upon deuteration was also reported recently, for naphthalene and phenanthrene solutions at 77 °K, by BIRKS et al. [41] who have found reduction factors of 20 % and 39 %, respectively.

Received 9 February 1977

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank NATO for a research grant making our co-operation possible and S. R. C. for a grant towards equipment used at Nottingham University, and facilities provided by University of Minho during the visit of R. B. C.

REFERENCES

- [1] HAM, J. S., *J. Chem. Phys.*, **21**, 756 (1953).
- [2] BAYLISS, N. S., *J. Mol. Spectry*, **31**, 406 (1969), and references therein.
- [3] KOYANAGI, *J. Mol. Spectry*, **25**, 273 (1968).
- [4] KOYANAGI, M. and KANDA, Y., *Spectrochem. Acta*, **20**, 993 (1964).
- [5] MURAKAMI, Y. and KANDA, Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 25599 (1968).
- [6] PERRINS, N. S., SIMONS, J. P. and SMITH, A. L., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3415 (1971).
- [7] SIMONS, J. P. and SMITH, A. L., *J. Chem. Soc., Faraday II*, **70**, 53 (1974).
- [8] WRIGHT, M. R., FROSCHE, R. P. and ROBINSON, G. W., *J. Chem. Phys.*, **33**, 934 (1960).
- [9] HSU, Y. P. and JOHNSON, P. H., *J. Chem. Phys.*, **59**, 136 (1973).
- [10] CUNDALL, R. B. and EVANS, G. B., *J. Sci. Instr.*, **1**, 305 (1968).
- [11] CUNDALL, R. B. and PEREIRA, L. C., *Chem. Phys. Lett*, **16**, 371 (1972).
- [12] LEACH, S. and LOPEZ DELGADO, R., *J. Chim. Phys.*, **61**, 1636 (1964).
- [13] DUROCHER, G. and SANDORFY, C., *J. Mol. Spectry*, **20**, 410 (1966).
- [14] CUNDALL, R. B. and PEREIRA, L. C., *Chem. Phys. Lett.*, **18**, 371 (1973).
- [15] CUNDALL, R. B. and OGILVIE, S. McD., "Organic Molecular Photophysics", vol. 2, ed. J. B. Birks, John Wiley, N. Y., 1975.
- [16] CUNDALL, R. B., ROBINSON, D. A. and PEREIRA, L. C., submitted.
- [17] ZANDER, M., "Phosphorimetry", Academic Press, N. Y., 1968.
- [18] OFFEN, H. W. and HEIN, D. E., *J. Chem. Phys.*, **50**, 5274 (1969).
OFFEN, H. W., "Organic Molecular Photophysics", vol. 2, ed. J. B. Birks, John Wiley, N. Y., 1975.
- [19] PERRINS, N. C. and SIMONS, J. P., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 390 (1969).
- [20] ANDERSON, R. and PRAUSNITZ, J. M., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1225 (1963).
- [21] SAPERSTEIN, D. and LEVIN, E., *J. Chem. Phys.*, **62**, 3560 (1975).
- [22] KLEIN, J. and LAUSTRIAT, G., *J. Chim. Phys.*, **67**, 310 (1970).
- [23] DAS GUPTA, G. and PHILLIPS, D., *J. Chem. Soc. Faraday II*, **68**, 2003 (1972).
- [24] SAHAI, R., HOFELDT, R. H. and LIN, S. M., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1690 (1971).
- [25] DE GROOT, M. S. and VAN DER WAALS, J. H., *Mol. Phys.*, **6**, 545 (1963); VAN DER WAALS, BERGHUIS, A. M. D. and DE GROOT, M. S., *Mol. Phys.*, **21**, 497 (1971); VAN DER WAALS, J. H., BERGHUIS, A. M. and DE GROOT, M. S., *Mol. Phys.*, **13**, 301 (1967).

- [26] NIEMAN, G. C. and TINTI, D. S., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1432 (1967).
- [27] HAALAND, D. M. and NIEMAN, G. C., *J. Chem. Phys.*, **59**, 4435 (1973).
- [28] JOHNSON, P. M. and ZIEGLER, L., *J. Chem. Phys.*, **56**, 2169 (1972).
- [29] ILAN, Y. and STEIN, G., *Chem. Phys. Lett.*, **31**, 441 (1975).
- [30] ROBINSON, G. W., *J. Chem. Phys.*, **46**, 572 (1967).
- [31] LIN, K. C. and LIN, S. H., *Mol. Phys.*, **21**, 1105 (1971).
- [32] CUNDALL, R. B. and PEREIRA, L. C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **68**, 1152 (1972).
- [33] EISETHAL, K. B. and EL-SAYED, M. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 794 (1965).
- [34] SIEGEL, S. and JUDEIKIS, H. S., *J. Chem. Phys.*, **48**, 1613 (1968).
- [35] CUNDALL, R. B. and TIPPET, W., *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 350 (1970).
- [36] CUNDALL, R. B. and ROBINSON, D. A., *J. Chem. Soc. Faraday II*, **68**, 1691 (1972).
- [37] CUNDALL, R. B., PEREIRA, L. C. and ROBINSON, D. A., *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 253 (1972).
- [38] CUNDALL, R. B., OGILVIE, S. McD. and ROBINSON, D. A., *Photochem.*, **1**, 417 (1972/1973).
- [39] SIEBRAND, W., 'The Triplet State', ed. by Zahlan et al., Cambridge University Press, 1967, p. 31;
- HENRY, B. R. and SIEBRAND, W., "Organic Molecular Photophysics", vol. 1, ed. by J. B. Birks, John Wiley, N. Y., 1973, p. 154.
- [40] FISCHER, S. F. and LIM, E. C., *Chem. Phys. Lett.*, **14**, 40 (1972); LI, R. and LIM, E. C., *J. Chem. Phys.*, **57**, 605 (1972).
- [41] BIRKS, J. B., HAMILTON, T. D. S. and NAJBAR, J., *Chem. Phys. Lett.*, **39**, 445 (1976).

RESUMO

Foram examinados os efeitos de adição de xénon e clorofórmio na luminescência do benzeno e do deuterobenzeno em várias matrizes a 77 °K, nomeadamente em metilciclohexano. Na presença do clorofórmio as bandas 0-0, proibidas por simetria, aumentam para os espectros de fluorescência e fosforescência, enquanto que em presença do xénon apenas aumentam para a fosforescência. Em ambos os casos o declínio do tripleto é não exponencial e no caso do xénon varia com o comprimento de onda de emissão.

A formação de complexos ocorre somente na presença do xénon e a banda 0-0 é originada em pontos de baixa simetria. Um efeito de deuteração na constante radiactiva foi estabelecido para a fosforescência obtida em matrizes de metilciclohexano.



SYNTHESIS AND PROTONATION STUDIES OF π -CYCLOPENTADIENYL (CARVONE) IRIDIUM (I)

The synthesis of the π -cyclopentadienyl (carvone) iridium (I) complex is described. This compound undergoes protonation in trifluoroacetic acid to generate a π -allyl olefin bonded cation with an OH (or OD) group. The protonation reaction of the π -cyclopentadienyl (carvone) rhodium (I) complex, with trifluoroacetic acid, has also been studied.

1 – INTRODUCTION

Several metal coordinated monoterpenoid complexes have been described [1–8]. In particular the dienone carvone coordinates readily with rhodium (I) forming complexes of pronounced stability [7]. Moreover, the presence of the free carbonyl group provides a reactive center allowing the study of the reactivity of the coordinated ligand [8].

Following a preliminary communication [9], we describe in this paper the synthesis and protonation studies of the complex π -cyclopentadienyl (carvone) iridium (I), along with protonation reaction in trifluoroacetic acid of the corresponding rhodium (I) compound.

2 – RESULTS AND DISCUSSION

The title compound was prepared by displacement of cyclooctene from di- μ -chlorotetrakis (cyclooctene) di-iridium (I) with carvone and treatment of the formed chloro-bridged dimer with thallium (I) cyclopentadienide. After filtration the complex could be isolated by chromatographic separation on Silica. The complex could also be obtained, in very low yield, by direct reaction of the ligand with iridium (III) chloride (ethanol-water), after addition of thallium (I) cyclopentadienide.

Coordination of carvone with iridium was evident from a decrease in the I.R. double bond, showing the carbonyl group a band at 1622 cm^{-1} in chloroformic solution and two bands, at 1622 and 1643 cm^{-1} in nujol mulls. This splitting that was not observed in the corresponding rhodium compound may be probably due to lattice effects in the solid state. The mass spectrum (Table I) showed

Table I

Mass-spectral data of π -cyclopentadienyl (carvone) iridium (I)

m/e (major ions)	Assignment
408 , 406	P(Ir ¹⁹³ and Ir ¹⁹¹)
393 , 391	P – CH ₃
379 , 377	P – C ₂ H ₅
365 , 363	P – C ₃ H ₇
351 , 349	P – C ₄ H ₉
337 , 335	P – C ₅ H ₁₁
323 , 321	Ir (C ₅ H ₅) ₂

the molecular peaks at m/e 408 ($C_{15}H_{19}O Ir^{193}$), 406 ($C_{15}H_{19}O Ir^{191}$) and the N.M.R. spectrum⁽¹⁾ of the complex (Table II) was in agreement with the structure shown in fig. 1.

Table II

N.M.R. spectrum of π -cyclopentadienyl (carvone) iridium (I) in deuteriochloroform

Proton	Chemical shift (τ)	Multiplicity
C_5H_5	4.88	s
H^3	7.04	m
H^8_{outer}	7.22	s
$H^2_{endo} + H^2_{exo}$	7.57	m
H^8_{inner}	7.83	s
H^1	8.06	m
CH_3	8.12	s
CH_3	8.30	s
H^6_{endo}	8.60	assym. dm
H^6_{exo}	9.08	assym. dm

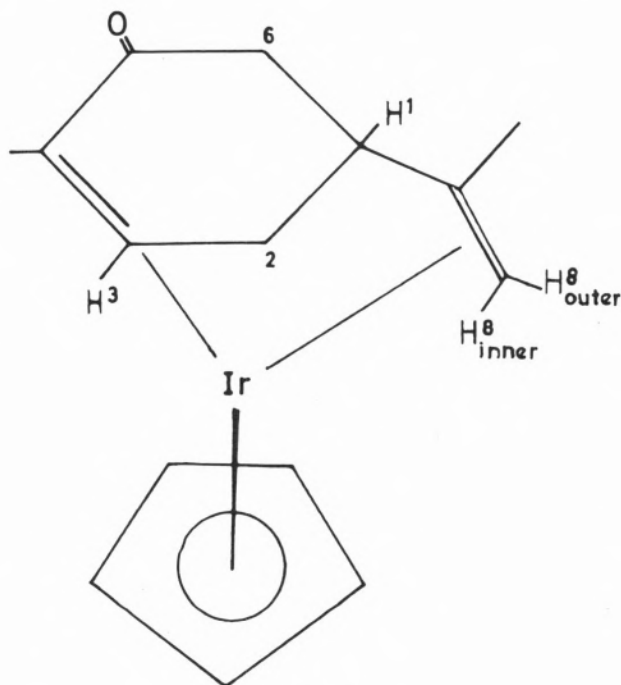


Fig. 1

Comparison of the spectrum with that of the rhodium compound [8] shows an upfield shift for the cyclic olefinic protons [τ 5.30 (Rh); 7.04 (Ir)] and for the acyclic olefinic protons [τ 6.68 and 7.76 (Rh); τ 7.22 and 7.83 (Ir)], due to the increase in the screening by the iridium nucleus.

The N.M.R. spectra show important changes by dissolution of the iridium (I) complex in trifluoroacetic acid. Thus, under ambient conditions, the observed resonances are collected in Table III in agreement with

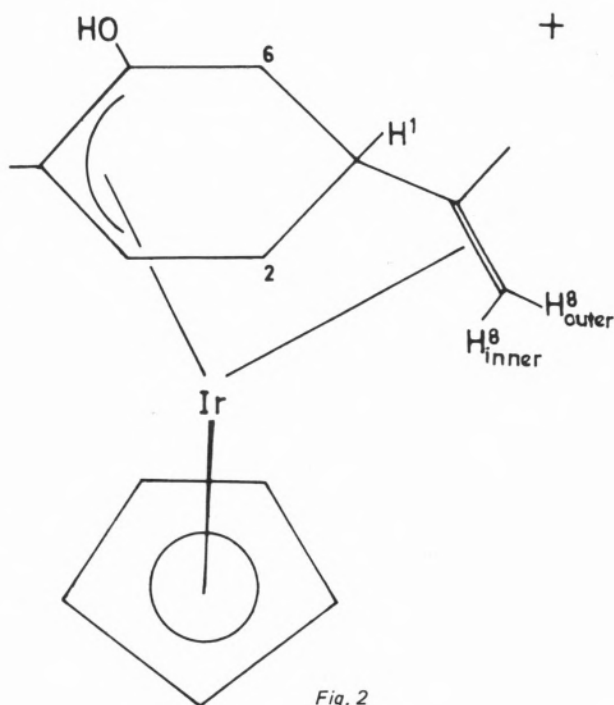


Fig. 2

the structure shown in fig. 2. When the spectrum was recorded in deuterated trifluoroacetic acid the only difference was the practical disappearance of the resonance at τ 4.34, indicating protonation had occurred at the ketonic oxygen atom to generate the illustrated π -allyl olefin bonded cation with an OH (or OD) group.

(1) The numbering of the carvone system is the same as that followed by JOHNSON et al. [8] and does not conform to the I.U.P.A.C. system.

Table III
N. M. R. data for $(\pi - C_5H_5)(carvone)M$ in trifluoroacetic acid

Proton	Chemical shift		Multiplicity	
	M = Ir	M = Rh	M = Ir	M = Rh
OH	4.34	-	s	-
C ₅ H ₅	4.42	4.54	s	s
H ³	5.92	4.65	d (J H ³ , H ² _{endo} = 3.5 Hz)	d (J H ³ , H ² _{endo} = 4.5 Hz)
H ⁸ _{outer}	5.80	5.48	s	d (J _{gem.} = 1 Hz)
H ⁸ _{inner}	6.70	6.38	s	d (J _{gem.} = 1 Hz)
H ² _{endo}	6.91	7.21	dd (J _{gem.} = 14 Hz, J H ² _{endo} , H ³ = 3.5 Hz)	dt (J _{gem.} = 15 Hz, J H ² _{endo} , H ³ = J H ² _{endo} , H ¹ = 4.5 Hz)
H ² _{exo}	7.27		d (J _{gem.} = 14 Hz)	
H ¹		7.8	masked by methyl resonances	
HCH ₃	7.60	7.93	s	s
HCH ₃	7.64	8.01	s	s
H ⁶ _{endo}	8.74	8.08	dm (J _{gem.} = 15 Hz)	dd (partially masked)
H ⁶ _{exo}	9.18	8.40	dm (J _{gem.} = 15 Hz)	dd (J _{gem.} = 16 Hz, J H ⁶ _{exo} , H ¹ = 2 Hz)

Similar interpretation was previously suggested for the protonation reaction of π -cyclopentadienyl (carvone) rhodium (I) [8], but our observations when the protonation of this compound was made by dissolution on trifluoroacetic acid (Table III) showed that the hydrogen of the OH group can not be observed in the N.M.R. spectrum, probably by a rapid exchange with the acid. Same spectrum is obtained after addition of five times the stoichiometric amount of trifluoroacetic acid to a chloroformic solution of the rhodium complex.

While for the π -cyclopentadienyl (carvone) iridium (I) complex, the N.M.R. spectrum in deuterated trifluoroacetic acid does not change with time, the intensity of acyclic olefinic protons of the corresponding rhodium compound slowly decreases until after two weeks it could no longer be observed due to equilibration with deuterium. These results could be consistent with a diprotonation mechanism by a transient metal protonated cation.

Deprotonation by neutralisation of the acid solution of π -cyclopentadienyl (carvone) iridium (I) will yield the initial compound.

3 – EXPERIMENTAL

3.1 – PREPARATION OF π -CYCLOPENTADIENYL (CARVONE) IRIIDIUM (I)

2 mls of carvone were added to a solution of di- μ -chlorotetrakis (cyclooctene) di-iridium (I) [10] (0.8g) in benzene (25 mls). The solution was stirred for fifteen minutes, and shaken for two hours, in the darkness, with thallium (I) cyclopentadienide [11] (0.6g). The solution was filtered and the filtrate evaporated in vacuo to produce a residue. Chromatography of the residue on Silica (TLC) with ethyl acetate as eluent developed a yellow band which was collected and evaporated in vacuo to yield the product as yellow crystals (Found: C, 44.0 % ; H, 4.7 % . $C_{15}H_{19}O$ Ir requires C, 44.2 % ; H, 4.7 %). Melting point: 143–5°C.

3.2 – PREPARATION OF π -CYCLOPENTADIENYL (CARVONE) RHODIUM (I)

This compound was prepared by the method of JOHNSON et al. [8], but using ethyl acetate, instead of toluene, as eluent.

3.3 – PROTONATION OF THE COMPLEXES

The complexes were protonated by dissolution in trifluoroacetic acid or deuterated trifluoroacetic acid, or after addition of the acid to its chloroformic solution.

Deprotonation was made by dilution of the acid solution with water or deuterated water and addition of sodium bicarbonate until neutral. The solution was then extracted with ether, dried and evaporated in vacuo, and the residue chromatographed on Silica.

3.4 – PHYSICAL MEASUREMENTS

1H N. M. R. spectra were recorded with Perkin-Elmer R-12 B (60 MHz) and Varian Associated HA-100 (100 MHz) instruments. I.R. spectra were recorded with a Perkin-Elmer 257 instrument and mass spectra with an A.E.I.-MS 12 spectrometer.

Received 9. May. 1977

ACKNOWLEDGMENTS

The author wishes to thank the Juan March Foundation for financial support and Professor Dr. J. Lewis and Dr. B. F. G. Johnson of the University of Cambridge in whose Laboratory this work was carried out.

REFERENCES

- [1] KHARASCH, M. S. and ASHFORD, T. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1733 (1936).
- [2] CHATT, J. and WILKINS, R. G., *J. Chem. Soc.*, 2622 (1952).
- [3] CHATT, J., VALLARINO, L. M. and VENANZI, L. M., *J. Chem. Soc.*, 2496 (1957).
- [4] MANUEL, T. A. and STONE, F. G. A., *Chem. Ind.*, 231 (1960).
- [5] KING, R. B., MANUEL, T. A. and STONE, F. G. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 233 (1961).
- [6] PETTIT, R. and EMERSON, G. F., *Adv. Organometal. Chem.*, **1**, 16 (1954).
- [7] SCHURIG, V., *J. Organometal. Chem.*, **74**, 457 (1974).

- [8] JOHNSON, B. F. G., LEWIS and YARROW, D. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1054 (1974).
- [9] ORO, L. A., *J. Less-Common Met.*, 53, 289 (1977).
- [10] HERDE, J. L. and SENOFF, C. V., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7, 1029 (1971).
- [11] COTTON, F. A. and REYNOLDS, L. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 269 (1958).

RESUMO

No presente trabalho descreve-se a preparação do π -ciclopentadienilo (carvona) irídio (II). Este composto reage com ácido trifluoroacético, dando um catião com ligação π -alilo-metal-olefina contendo um grupo OH (ou OD). A reacção de protonação com ácido trifluoroacético de π -ciclopentadienilo (carvona) ródio (I) é igualmente estudada.



COMPLEXES WITH PYRIDINE DERIVATIVES. VI⁽¹⁾. HALO- AND PSEUDO-HALO-COMPLEXES OF COBALT (II) AND NICKEL (III) WITH 3-IODOPYRIDINE

The preparation and characterization of eight new complexes of the types $[MX_2L_2]_n$, $[MX_2L_2]$ and $[MX_2L_4]$ (where: $M = Co(II)$ and $Ni(III)$; $X = Cl^-$, Br^- , I^- and SCN^- ; $L = 3$ -iodopyridine) is described. From the experimental results and the differences between properties of the complexes their stereochemistries are suggested, as well as a tentative comparison between the molecular ligands 3-iodopyridine, 3-bromopyridine and 3-chloropyridine.

1 — INTRODUCTION

In a previous paper [1] the coordinating behaviour of chloro- and bromo-pyridines towards cobalt (II) and nickel (II) was reported. As an extension to our studies with mono-halopyridines, in this paper we report our results with 3-iodopyridine, one of the few remaining halopyridines commercially available.

A series of new metal complexes have been synthesized, showing, as expected, coordination through the heterocyclic nitrogen atom. These complexes have formulae of the general types: $[CoX_2(3-Ipy)_2]_n$, $[CoX_2(3-Ipy)_2]$, $[CoX_2(3-Ipy)_4]$, $[NiX_2(3-Ipy)_2]_n$ and $[NiX_2(3-Ipy)_4]$, where $X = Cl^-$, Br^- , I^- and SCN^- ; 3-Ipy = 3-iodopyridine. Their syntheses, properties, and probable stereochemistries will be described and discussed.

2 — EXPERIMENTAL PART

2.1 — REAGENTS

All materials were at least reagent grade. Whenever necessary, their purity was checked by ordinary chemical and physical means. Solvents were dehydrated first with anhydrous sodium sulphate and then with Molecular Sieves 4A.

2.2 — PREPARATION AND ANALYSIS OF COMPLEXES

All complexes were prepared and analysed by methods previously described [1, 2].

2.3 — PHYSICAL MEASUREMENTS

The magnetic susceptibilities were determined, at 25 °C, by the Gouy method with a Newport variable-temperature Gouy balance system.

Molar conductivities at 25 °C were obtained with a Philips GM 4249 bridge and a Philips PW 9510 conductivity cell.

Electronic spectra were obtained with a Unicam SP 700C recording spectrophotometer, with the SP 735 diffuse reflectance attachment for solids and magnesium oxide as a reference standard.

(1) For parts IV and V, see references [1] and [2]

3 - RESULTS

The method of preparation, analytical data, magnetic moments and other characteristics of the complexes are summarized in Table I, and molar conductivities in Table II.

The ligand field parameters $10Dq$, B and β were calculated [1] from spectral data, and are summarized in Table III.

4 - DISCUSSION

From analytical data not only the purity but the formulae of the complexes can be reasonably established. Their magnetic moments fall within a region consistent

with the following stereochemistries: monomeric pseudo-octahedral for complexes of the type $[MX_2(3-lpy)_4]$ polymeric pseudo-octahedral for complexes of the type $[MX_2(3-lpy)_2]_n$; monomeric pseudo-tetrahedral for complexes of the type $[MX_2(3-lpy)_2]$.

The polymeric complexes - (1), (2), (5), (6) and (7) - probably have halogen bridges, which is not unusual, with the possible exception of the iodocomplex $[NiI_2(3-lpy)_2]_n$.

The stereochemistries are confirmed by the electronic spectra. Thus, the spectra of both $[CoCl_2(3-lpy)_2]_n$ and $[CoBr_2(3-lpy)_2]_n$ show two well-defined bands, those of higher energy split into three components, as is required by a lowering of symmetry [3], and those of lower energy split into two components ${}^4B_{2g}$ and 4E_g . The first bands can be assigned to the transitions

Table I
Analytical data, diffuse reflectance spectral data and other characteristic properties

N ^o	Compound	Colour	Method of preparation	Analysis				μ eff. (B.M.; 25 °C)	ν (cm ⁻¹)		
				M %		X %			ν_1	ν_2	ν_3
				Calc.	Found	Calc.	Found				
(1)	$[CoCl_2(3-lpy)_2]_n$	Lilac	A ₁	10.92	10.71	13.13	13.33	5.3	8530	-	17000
(2)	$[CoBr_2(3-lpy)_2]_n$	Violet	A ₁	9.37	9.24	25.42	25.74	5.4	8000	-	16470
(3)	$[CoI_2(3-lpy)_2]$	Green	A ₂	8.15	8.09	35.12	35.34	4.6	-	7800	17200
(4)	$[Co(NCS)_2(3-lpy)_4]$	Pink	A ₁	5.88	5.88	11.68	11.69	5.1	8800	-	18240
(5)	$[NiCl_2(3-lpy)_2]_n$	Light green	A ₁	10.88	11.04	13.14	13.22	3.4	8000	14530	-
(6)	$[NiBr_2(3-lpy)_2]_n$	Yellow	A ₁	9.34	9.37	25.43	25.74	3.3	7880	14300	-
(7)	$[NiI_2(3-lpy)_2]_n$	Brownish red	A ₁	8.13	8.21	35.13	35.22	3.2	7770	15300	-
(8)	$[Ni(NCS)_2(3-lpy)_4]$	Bluish lilac	A ₁	5.85	5.99	11.58	11.22	3.3	11000	17350	-

Table II
Conductance data

Compound	Concentration (mol. dm ⁻³)	Specific conductivity ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)	Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
$[CoCl_2(3-lpy)_2]_n$	3.85×10^{-4}	4.63×10^{-6}	94
$[CoBr_2(3-lpy)_2]_n$	2.12×10^{-4}	5.03×10^{-6}	10.90
$[CoI_2(3-lpy)_2]$	9.13×10^{-4}	3.96×10^{-5}	40.33
$[Co(NCS)_2(3-lpy)_2]_n$	3.28×10^{-4}	1.05×10^{-5}	23.72

Table III
Spectral parameters

Compound	10 Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	β	ν_2 (Calculated)
[CoCl ₂ (3-Ipy) ₂] _n	9500	633	0.655	18000
[CoBr ₂ (3-Ipy) ₂] _n	8980	632	0.654	16980
[CoI ₂ (3-Ipy) ₂]	4538	759	0.785	—
[Co (NCS) ₂ (3-Ipy) ₄]	9880	699	0.723	18680
[NiCl ₂ (3-Ipy) ₂] _n	8000	899	0.863	—
[NiBr ₂ (3-Ipy) ₂] _n	7880	883	0.847	—
[NiI ₂ (3-Ipy) ₂] _n	7770	959	0.922	—
[Ni (NCS) ₂ (3-Ipy) ₄]	11000	801	0.722	—

${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{1g}(P)$, ν_3 , and the second to ${}^4T_{1g}(F) \longrightarrow {}^4T_{2g}(F)$, ν_1 . As expected, the ν_2 band was not found. A similar pattern was observed for the spectrum of [Co (NCS)₂ (3-Ipy)₄].

The spectrum of [CoI₂ (3-Ipy)₂] shows two bands, which can be assigned to the transitions ${}^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_1(F)$, ν_2 , and ${}^4A_2(F) \longrightarrow {}^4T_1(P)$, ν_3 . Since the symmetry is lower than T_d , becoming C_{2v} or less, the band ν_2 is split into the three components [4, 5] corresponding to the transitions ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4B_1$, ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4A_2$ and ${}^4A_2 \longrightarrow {}^4B_2$, with maxima at ca. 5900 cm⁻¹, 7200 cm⁻¹ and 9000 cm⁻¹, respectively. On the other hand, although the 4P state is affected by the ligand field in a C_{2v} symmetry, the band ν_3 is not split, showing a maximum at ca. 15200 cm⁻¹.

The solid state spectra of the polymeric pseudo-octahedral nickel (II) complexes show two well-defined bands, which can be assigned to the transitions ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ν_1 , and ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ν_2 . Nevertheless, the band corresponding to the transition ${}^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$, ν_3 , is not observed, owing either to the $\pi \longrightarrow \pi^{(1)}$ transition of the ligand itself or to a charge-transfer absorption. Similarly, the spectrum of [Ni (NCS)₂ (3-Ipy)₂] shows the two bands ν_1 and ν_2 , with maxima at ca. 1100 cm⁻¹ and 17350 cm⁻¹, respectively.

The values of the molar conductivities of nitromethane solutions of the cobalt (II) complexes prove that the

compounds are non-ionic, in spite of a certain degree of solvation. Since the nickel (II) complexes were practically insoluble in nitromethane, it was impossible to get similar conductivity data for these complexes.

The values for the ligand field parameters require a comment. Since they were calculated from equations only valid for pure T_d or O_h symmetries, their application to these compounds involves a margin of error difficult to assess. Nevertheless similar sources of error also apply to values previously reported [1] for 3-chloro- and 3-bromopyridine. A comparison of these values seems to hint at the following order of molecular ligands in a spectrochemical series:



Conflicting experimental evidence precludes the positioning of 3-Clpy in this series. It is, therefore, possible that the π contribution to the metal-ligand bond in the 3-iodopyridine complexes is smaller than in the 3-bromopyridine equivalent complexes.

Received 5 January 1978

ACKNOWLEDGMENT

The financial help of Instituto Nacional de Investigação Científica (Linha 3A, C.I.Q.) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] LEITE, M. T. P., *Rev. Port. Quím.*, **16**, 21 (1974).
- [2] CABRAL, M. F. and CABRAL, J. de O., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 985 (1977).
- [3] DICKINSON, R. C. and LONG, G. J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1235 (1974).
- [4] CARLIN, RICHARD, L., "Transition Metal Chemistry", vol. 1. EDW. ARNOLD (Publish.) Ltd., London 1965.
- [5] LEVER, A. B. P. and NELSON, S. M., *J. Chem. Soc.*, **A**, 859 (1966).

RESUMO

Descreve-se a preparação e a determinação de certas propriedades físico-químicas de oito novos complexos dos tipos $[MX_2L_2]_n$, $[MX_2L_2]$ e $[MX_2L_4]$, em que $M = Co(II)$ e $Ni(II)$; $X = Cl^-$, Br^- , I^- e SCN^- ; $L = 3$ -iodopiridina. A partir dos resultados experimentais obtidos e das diferenças de propriedades observadas, sugerem-se as estereoquímicas dos complexos e procede-se a uma tentativa de comparação entre os ligandos moleculares: 3-iodopiridina, 3-bromopiridina e 3-cloropiridina.



ORIENTATIONAL RELAXATION IN LIQUID PYRIDINE

The spectral distribution of the depolarized Rayleigh light scattering has been measured for liquid pyridine as a function of temperature, and for the pyridine-water system as a function of concentration. An interpretation in terms of reorientational motions is discussed. The out-of-plane molecular reorientation of pure liquid pyridine appears to be of the rotational diffusion type with small angle steps. In aqueous solution, the reorientation of the pyridine molecule has the same concentration dependence as the viscosity. A theoretical fitting of the experimental data was obtained using the Debye equation relates the microscopic orientational correlation time with the macroscopic viscosity of the medium where the molecular reorientation was studied.

1 – INTRODUCTION

During the past ten years, the experimental measurement of rotational motion in liquids by means of depolarized light scattering has aroused great interest [1-7]. Particular attention has been given to the study of the molecular dynamics of six-membered molecules, like benzene and its derivatives [3, 5]. In this article, a study of solute reorientational rates in a set of pyridine solutions using depolarized Rayleigh light scattering is presented.

The width of the central part of the depolarized line in liquids composed of optically anisotropic molecules is determined by rotation motion, although the interpretation of the data is complicated by the contribution to the scattered width of pair orientational correlations in concentrated solutions and pure liquids.

2 – THEORY

The theory of the depolarized Rayleigh scattering has been presented by a number of authors [1, 2, 6, 8, 9]. The theory is considerably simplified if we focus attention on localized point fluctuations such as molecular reorientation for which any cross correlations are not expected to be significant beyond molecular separations of 10-50 Å, a distance which is small compared with the wavelength of light.

Consider the particular scattering geometry where the incident light beam propagates in the XY plane propagation vector \underline{K}_0 and polarization in the Z direction. The scattered beam measured at large distances from the scattering volume propagates in the X direction with propagation vector \underline{K}_s . The scattering vector \underline{K} is defined by $\underline{K} = \underline{K}_0 - \underline{K}_s$. A polarizer selects out the component of the scattered electric field along the Y direction. It may be shown [2] that the intensity distribution, $I(\omega)$, of scattered light can be expressed as the Fourier transform of the polarizability correlation function:

$$I_{VH}(\underline{K}, \omega) = C \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} S(\underline{K}, t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (1)$$

where C is a constant dependent on the experimental conditions, and $S(\underline{K}, t)$ is given in terms of the statistical average over all N scatterers in the scattering volume:

$$S(\underline{K}, t) = \left\langle \sum_{i,j=1}^N \alpha_{YZ} [\Omega_i(t)] \alpha_{YZ} [\Omega_j(0)] \exp \left\{ i \underline{K} \cdot [r_i(t) - r_j(0)] \right\} \right\rangle \quad (2)$$

where $\alpha_{YZ} [\Omega_i(t)]$ is the YZ component of the molecular polarizability of molecule i at time t in a laboratory-fixed coordinate system, and $\Omega_i(t)$ and $r_i(t)$ are, respectively, the orientation angles and centre of mass position of molecule i at time t [5].

The double summation in eq. (2) can be written as the sum of two terms, a 'self' term in which $i=j$ and a 'pair' term in which $i \neq j$. Thus:

$$S(\underline{K}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \alpha_{YZ} [\Omega_i(t)] \alpha_{YZ} [\Omega_i(0)] \exp \left\{ i \underline{K} \cdot [r_i(t) - r_i(0)] \right\} \right\rangle + \left\langle \sum_{i \neq j}^N \alpha_{YZ} [\Omega_i(t)] \alpha_{YZ} [\Omega_j(0)] \exp \left\{ i \underline{K} \cdot [r_i(t) - r_j(0)] \right\} \right\rangle \quad (3)$$

For scattering from a solute in dilute solution the 'pair' term is usually small and the spectrum is determined mainly by the 'self' term. In concentrated solutions and pure liquids the 'pair' term may contribute significantly to the spectral widths.

In the limit $\underline{K} \rightarrow 0$, for scattering molecules of cylindrical symmetry undergoing independent rotational and translational diffusion, the depolarized spectrum is a single Lorentzian weighted by the difference of polarizability between the parallel and perpendicular directions to the long axis of the cylinder. The width of that Lorentzian is given by $\tau^{-1} = 6\theta$, where θ is the rotational diffusion coefficient. For molecules of lower symmetry than cylindrical, the depolarized spectrum will become the sum of several Lorentzians, each weighted by polarizability differences [8].

3 - EXPERIMENTAL

The apparatus with which all the 90° light scattering spectra were obtained has been described elsewhere [10]. The Fabry - Perot interferometer was operated with a free spectral range of between 300-750 GHz . The cavity spacing was measured to within 0.005 mm, using a travelling microscope. The instrumental lineshape was obtained by measuring the spectrum of a dilute solution

of polystyrene spheres. The finesse of the instrument was typically 40 or greater.

The light source was an argon-ion laser operating at 488.0 nm, in single-mode frequency and an output power of ~ 150 mw.

Analar grade liquid pyridine was used without further purification. Solution samples were prepared by repetitive filtration through sintered glass (no. 5 grade) into quartz $10 \times 10 \times 50$ mm sample cells.

The temperature was controlled to within $\pm 0.5^\circ\text{C}$ and determined using a copper-constantan thermocouple and a potentiometer.

4 - RESULTS

The reorientational relaxation times obtained for pure liquid pyridine and some pyridine-water solutions are shown in fig. 1 and fig. 2,

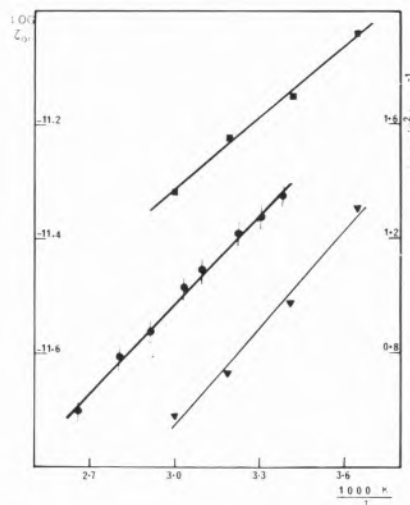


Fig. 1

Pure liquid pyridine. Viscosity data (∇), light scattering (\blacklozenge) and dielectric (\blacksquare) results for the reorientational relaxation times as a function of temperature

and compared with similar data obtained using other techniques [11 - 15].

The instrumental lineshape was deconvoluted from the observed depolarized spectra by using an iterative fitting procedure [4]. Both the experimental and the deconvoluted depolarized spectra were found to fit closely to

a single Lorentzian plus a baseline, using a non-linear least squares fitting programme. The linewidths were found to be reproducible to $\pm 3 - 5 \%$.

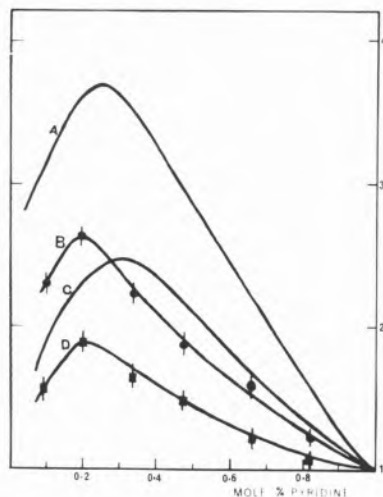


Fig. 2

Relative variation of the viscosity (curve C); NMR reorientational relaxation times at 25 °C (curve A); and light scattering reorientational relaxation times at 22 °C (curve B) and at 70 °C (curve D) for the pyridine-water solutions as a function of the molar fraction in pyridine. The curves have been normalized, with the following values at the unit: curve A: 5.0 psec; curve B: 4.7 psec; curve C: 0.92×10^{-2} poise; curve D: 2.6 psec

5 - DISCUSSION

Pyridine can reorient both about the axis perpendicular to the molecular plane and about the two in-plane axes (fig. 3),

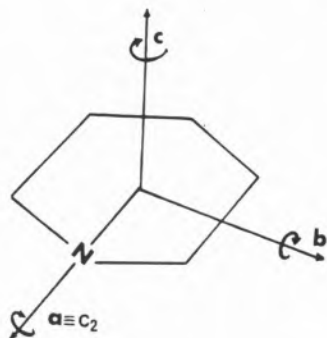


Fig. 3

Geometry and principal axis system *a*, *b*, *c*, (*c* axis perpendicular to the molecular plane) of the pyridine molecule

In these circumstances, the light scattering reorientation times depend on a combination of all three rotational coefficients. The depolarized Rayleigh linewidth is most strongly weighted by that axis which involves the greatest change of polarizability upon rotation. In general, for the almost planar molecules of benzene derivatives this is the axis about which the molecule reorients most slowly [8].

From NMR measurements [11 - 12] it is known that the reorientation in pyridine at temperatures far from the boiling point (115 °C) is similar to the reorientation in solid benzene: the molecular rotations about the axis perpendicular to the molecular plane are faster than the motions about an in-plane axis. According to the data of KINTZINGER and LEHN [11], at 20 °C, the reorientation about the axis perpendicular to the molecular plane is about twice as fast as about an in-plane axis, the reorientation relaxation times being, respectively, $\tau_{\perp} = 1.4$ psec and $\tau_{\parallel} = 2.3$ psec. At 80 °C, the two reorientational relaxation times are more similar being, respectively $\tau_{\perp} = 1.6$ psec and $\tau_{\parallel} = 1.9$ psec. From the consideration of the momenta of inertia with respect to the different axes, the reverse situation should be expected [16]. This means that in liquid pyridine the frictional effects are dominant relative to the inertial effects, leading to a solid-like dynamical behaviour.

It follows that the observed light scattering reorientational relaxation times for liquid pyridine, although theoretically a weighted average of the two reorientation times, give information mainly about the reorientation of the molecule about the in-plane axes.

From polarizability data [17], it is estimated that the area of the narrow Lorentzian corresponding to the reorientation about an in-plane axis should be more than 60 times greater than that of the wide Lorentzian corresponding to the reorientation about the axis perpendicular to the molecular plane. Thus the contribution of the wide Lorentzian is negligible, and the depolarized spectrum can appear as being essentially one Lorentzian, as observed.

Moreover, as it has been pointed out [11], for temperatures above -42 °C, pyridine may be considered to a good approximation as planar symmetric rotor. The motions about the two in-plane axes become significantly different to a good approximation as planar symmetric rotor. The motions about the two in-plane axes become significantly different only at very low temperatures.

There is a significant difference between the NMR data

for molecular reorientation of pure liquid pyridine presented by KINTZINGER and LEHN [11] and those presented by GOLDHAMMER and ZEIDLER [13]. Compared with the single particle results given by Kintzinger, the light scattering values presented here are larger by a factor of approximately two. This discrepancy could result from the existence of cooperative motions in the pure liquid pyridine which could affect the Rayleigh lineshape [4]. The fact that liquid pyridine forms clusters through hydrogen-bonding [18], is likely to lead to a situation in which such cooperative motions could be significant.

Electric dipole relaxation studies [19] have shown that in pure liquids which reorient an electric dipole, molecular reorientation is most likely to proceed by rotational diffusion. The validity of this model for describing the molecular reorientation in pyridine can easily be tested by comparing the theoretical and experimental reorientation times listed in Table I.

The interaction of pyridine molecules with water molecules may also explain the variation of the reorientational relaxation times with the concentration in water. In adding water to pure pyridine the interactions between the pyridine molecule and the considerably self-hydrogen-bonded water molecules give rise to hydrates which increase the effective size of the reorienting molecules. Because of this increase the reorientation rate slows considerably. The reorientational relaxation times increase with the molecular effective radius, and the increasing viscosity. For high concentration in water the interactions become less important than the dilution effect which leads to an increase in the separation between the associated molecules. Thus, in the water-rich range, the reorientation of the pyridine molecule is observed to become faster with the adding of water.

6 - CONCLUSION

A comparison of the results ascribed to molecular re-

Table I
Theoretical and experimental reorientation times for pyridine⁽¹⁾

Temperature (°C)	NMR		τ_{FR}		τ_D	τ_d	τ_{LS}
	τ_{\parallel}	τ_{\perp}	τ_{\parallel}	τ_{\perp}			
20	1.40	2.30	0.58	0.41	5.10	7.10	5.01
60	—	—	0.55	0.39	3.45	4.80	3.09
80	1.62	1.91	0.53	0.37	2.58	4.12	2.54

(1) All the times in this table are given in psec. τ_{FR} (=free rotor) refers to the value of $\tau = 2\pi \frac{40}{360} \sqrt{\frac{I}{KT}}$; τ_D (=Debye) refers to the value of $\tau = \frac{4}{3} \frac{\pi a^3 \eta}{KT}$; τ_{\parallel} refers to rotation about the axis perpendicular to the molecular plane; τ_{\perp} refers to rotation about in-plane axis; τ_d and τ_{LS} are the experimental dielectric and light scattering values for the molecular reorientation.

Similar agreement has been reported for NMR relaxation times for the same system of solutions of pyridine-water and interpreted as a consequence of the interaction of the pyridine molecules with the water molecules [23]. CHAUNG and EISENTHAL [24] have measured the orientational relaxation times of rhodamine 6G in a series of alcohols of varying viscosity. For the shorter chain, monohydroxy-alcohols, they found that the experimental data agree well with the prediction of the Debye relation. ALMS and co-workers [5] have reported similar conclusions for benzoic acid in carbon tetrachloride where the acid is dimerized.

orientation in liquid pyridine and as obtained from depolarized Rayleigh light scattering, dielectric dipole and spin lattice measurements, leads to the conclusion that the molecular motion about the in-plane axes, i. e., the out-of-plane motion, may be described by a rotational diffusion model with the molecule reorienting through small angle jumps, in a process affected by cooperative effects.

In aqueous solutions, the reorientation of the pyridine molecule shows a linear viscosity dependence.

The ratio $\tau_d / \tau_{LS} = 1.4$ suggests that the molecular reorientation about an in-plane axis is likely to be by a

rotational diffusion process dominated by small angle jumps. According to the 'conditional' rotational diffusion model proposed by several authors [1, 20-21], the molecule retains an orientation for a certain period of time and then 'jumps' through a relatively small angle to a new reorientation, in a continuously repeated process. A continuous breaking-up and reforming of regions of short-range existing in the liquid supplies a sufficient local free volume for the reorientation. But the lifetime of the fluctuations represented by such a breaking-up and reforming of the short-range order regions is short when compared to the molecular reorientation.

It must be noted, however, that the correlation times from NMR, dielectric and light scattering measurements refer to somewhat different reorientations. The dielectric measurements, sensitive to the reorientation of the electric dipole, refer to an orientation which involves simultaneously the orientation about the axis perpendicular to the molecular plane and the orientation about the in-plane axis perpendicular to the C_2 axis. The NMR measurements, sensitive to the effects of reorientation on proton-proton or nitrogen-nitrogen spin lattice, refer to a single particle reorientation, either when measuring the in-plane or the out-plane motion. The light scattering measurements, sensitive to the reorientation of the molecular polarizability tensor, refer to an orientation which involves predominantly a reorientation of the molecule about the two in-plane axes. Therefore, the conclusions drawn from the comparison of data obtained from such measurements cannot be taken as completely apodictic.

The reorientational relaxation times of pyridine in water, shown in fig. 2, have the same concentration dependence as the viscosity. Consequently, their relative values may be interpreted on the basis of the following Debye relation [22]:

$$\tau = \frac{4}{3} \frac{a^3 \pi \eta}{KT} \quad (4)$$

where η is the medium viscosity and a is the particle radius.

Although this equation has been derived on the basis of the single-particle motion of a spherical isotropic rotor, it is worth noting that for the solutions under study such an equation seems to predict values of τ which are both qualitatively and quantitatively correct, as shown in Table II.

Received 22. October. 1976

ACKNOWLEDGEMENTS

The author acknowledges with thanks the valuable discussions and assistance provided by Dr. M. J. Bird and Prof. G. J. Hills during the course of this work. He also wishes to thank the Department of Chemistry of the University of Southampton (England) where the experimental work was performed in partial fulfilment of the Ph.D.-degree. A maintenance grant from Comissão Portuguesa de Investigação para a NATO is also acknowledged.

REFERENCES

- [1] PINNOW, D. A., CANDAU, S. J. and LITOVITZ, T. A., *J. Chem. Phys.*, **49**, 347 (1968).
- [2] GORDON, R. G., *Adv. Magn. Reson.* **3**, 1 (1968).
- [3] LUCAS, H. C., JACKSON, D. A., POWLES, J. G. and SIMIĆ-GLAVASKI, B., *Mol. Phys.*, **18**, 505 (1970).
- [4] AMORIM DA COSTA, A. M., NORMAN, M. A. and CLARKE, J. H. R., *Mol. Phys.*, **29**, 191 (1975).
- [5] ALMS, G. R., BAUER, D. R., BRAUMAN, J. I. and PECORA, R., *J. Chem. Phys.*, **58**, 5570 (1973); *idem*, **59**, 5304 (1973); *idem*, **61**, 2255 (1974).
- [6] BARTOLI, F. J. and LITOVITZ, T. A., *J. Chem. Phys.*, **56**, 404 (1972); *idem*, **56**, 413 (1972).
- [7] CLARKE, J. H. R. and S. MILLER, S., *Chem. Phys. Lett.*, **13**, 97 (1972).

Table II

Debye and light scattering relaxation times for pyridine-water solutions, at 22 °C

Solution	.105 Pyr. .895 Wat.	.200 Pyr. .800 Wat.	.347 Pyr. .653 Wat.	.475 Pyr. .525 Wat.	.662 Pyr. .338 Wat.	.812 Pyr. .188 Wat.
τ_D (psec)	9.22	11.38	12.06	10.60	8.24	6.47
τ_{LS} (psec)	10.82	12.54	10.49	8.93	7.63	6.32

- [8] PECORA, R. and STEELE, W. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1872 (1965).
- [9] KIVELSON, D. and KEYES, T., *Chem. Phys.*, **57**, 4599 (1972).
- [10] CLARKE, J. H. R., NORMAN, M. A. and BORSAY, F. L., *J. Phys., E.*, **8**, 144 (1975).
- [11] KINTZINGER, J. P. and LEHN, J. M., *Mol. Phys.*, **22**, 273 (1971).
- [12] KINTZINGER, J. P., *Mol. Phys.*, **30**, 673 (1975).
- [13] GOLDHAMMER, E. V. and ZEIDLER, M. D., *Ber. Buns. Phys. Chem.*, **73**, 4 (1969).
- [14] HOLLAND, R. S. and SMYTH, C. P., *Phys. Chem.*, **59**, 1088 (1955).
- [15] BURN, P. and SALVINIEN, J., *J. Chim. Physique*, **64**, 1319 (1967).
- [16] BACK, B., HANSEN-NYGAARD, L. and RASTURP-ANDERSEN, J., *J. Mol. Spect.*, **2**, 361 (1958).
- [17] SEARBY, G. M., BEZOT, P. and SIXON, P., *Phys. Lett.*, **51A**, 159 (1975); *J. Chem. Phys.*, **64**, 1485 (1976).
- [18] MURRELL, J. K. and GIL, V. M. S., *Trans. Farad. Soc.*, **61**, 402 (1965).
- [19] GILLEN, K. T. and NOGGLE, J. H., *Am. Chem. Soc.*, **79**, 308 (1957).
- [20] LITOVITZ, T. A. and MCDUFFIE, C., *J. Chem. Phys.*, **39**, 729 (1963).
- [21] ATKINS, P. W., LOWENSTEIN, A. and MARGALIT, Y., *Mol. Phys.*, **17**, 329 (1969).
- [22] DEBYE, P., *Polar Molecules* (Dover Publ., 1929).
- [23] FRATIELLO, A. and DOUGLAS, D. C., *J. Mol. Spect.*, **11**, 465 (1963).
- [24] CHUANG, T. J. and EISENTHAL, K. B., *Chem. Phys. Lett.*, **11**, 368 (1971).

RESUMO

Fez-se o estudo do espectro de difusão luminosa depolarizada de Rayleigh da piridina pura, a várias temperaturas, e de diversas soluções aquosas do mesmo composto. Os resultados foram interpretados em termos de reorientação molecular, tendo-se chegado à conclusão que o processo de reorientação da piridina é um processo de difusão rotacional em que a molécula executa pequenos saltos angulares. Verificou-se ainda que os tempos de reorientação molecular da piridina, que no líquido puro, quer em solução aquosa, têm um comportamento paralelo ao da viscosidade.



DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS MOLARES DE VAPORIZAÇÃO DE ALGUMAS β -DICETONAS (2) (3)

Apresentam-se detalhes da determinação experimental das entalpias molares de vaporização de seis β -dicetonas, escolhidas pela sua alta percentagem de forma enólica na fase líquida e pelo seu interesse como ligando em compostos de coordenação. Os resultados obtidos são correlacionados com a estrutura molecular dos compostos respectivos com a finalidade de determinar o incremento nas entalpias molares de vaporização devidos ao acréscimo de grupos metileno em carbonos secundários e terciários.

1 – INTRODUÇÃO

A acetilacetona e as β -dicetonas, em geral, formam compostos de coordenação com uma larga gama de metais, e não metais [1], verificando-se que muitos destes complexos são suficientemente voláteis para poderem ser estudados termodinamicamente no estado de vapor [2, 3]. Por outro lado, verifica-se existirem grandes lacunas nos parâmetros termodinâmicos publicados sobre β -dicetonas o que, de certa maneira, dificulta o estudo termodinâmico dos respectivos compostos.

O presente trabalho aparece assim como uma contribuição no sentido de um maior conhecimento dos dados termodinâmicos necessários, descrevendo os resultados e a técnica de determinação experimental das entalpias molares de vaporização isotérmica, a 298,15 °K, de seis β -dicetonas, escolhidas devido ao facto de existirem fundamentalmente na forma enol, no estado líquido à temperatura de 298,15 °K.

2 – MATERIAIS

Diisobutirilmetano (2,6-dimetil-3,5-heptanodiona) abreviado no texto *Hdibm*, *pivaloilpropionilmetano* (2,2-dimetil-3,5-heptanodiona) abreviado no texto *Hpiprm*, *isobutirilpivaloilmetano* (2,2,6-trimetil-3,5-heptanodiona) abreviado no texto *Hibpm* foram preparados por condensação de Claisen, em sódio/amoníaco líquido, segundo o método de ADAMS e HAUSER [4]. *Dipivaloilmetano* (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona) abreviada no texto *Hdpm*, foi preparado por uma condensação de Claisen, usando o hidreto de sódio como agente condensante, segundo o processo indicado por KOPECKY e seus colaboradores [5]. *Trifluoroacetilacetona* (1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona) abreviado no texto *Htfacac* e *Hexafluoroacetilacetona* (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona) abreviada no texto *Hhfacac* foram obtidas comercialmente de Kock-Light Laboratories, Ltd., no grau de "puro". A hexafluoroacetilacetona foi desidratada pelo método de BELFORD e colaboradores [6]

- (1) Ausente, como bolseiro, do Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.
- (2) Adaptado, em parte, da tese de doutoramento de um dos autores (M. A. V. R. S.), na Universidade de Surrey.
- (3) Apresentado na 6th Experimental Conference on Chemical Thermodynamics, Leeds. (1974).

e depois de purificada por destilação, foi guardada em contacto com pentóxido de fósforo [7]. Todos estes compostos foram purificados por sucessivas destilações fraccionadas através de uma coluna de Vigreux, utilizando-se a fracção média de cada destilação, na destilação subsequente. A pureza foi controlada por cromatografia em fase gasosa, através de duas colunas com enchimento diferente, não se tendo detectado a presença de impurezas em nenhum dos casos. Todos os compostos foram analisados para o seu teor em carbono e hidrogénio, pelo serviço de microanálises. Os pontos de ebulição obtidos nas destilações e os resultados das análises, são apresentados na Tabela I. Os compostos foram todos armazenados em recipientes de vidro, em atmosfera de azoto e ao abrigo de luz.

através de uma "resistência padrão" ($R_s = 9,998 \Omega$). Dado que $I_h = E/R_s$, e substituindo R_h e R_s pelos seus valores, obtém-se uma expressão do tipo $Q = KE^2t$ em que K é uma constante para cada calorímetro (no caso presente, $K = 0,119\ 297\ 24$). A entalpia molar de vaporização (ΔH_v) é calculada pela relação $\Delta H_v = Q/n$ em que n é a quantidade de substância expressa em moles.

A temperatura ambiente do vaso calorimétrico foi mantida a $298,15^\circ\text{K}$ por meio de um banho termostático de temperatura constante, com variação de temperatura inferior a $\pm 0,001^\circ\text{C/hora}$ e inferior a $\pm 0,005^\circ\text{C/dia}$. A temperatura do banho termostático ($25,000 \pm 0,002^\circ\text{C}$) foi medida por meio de um termómetro Gallenkamp de vidro, com enchimento de azoto, graduado em $1 \times 10^{-2}^\circ\text{C}$ na gama de $20,90-27,10^\circ\text{C}$, previamente calibrado com

Tabela I
Resultados analíticos

β -dicetonas	Ponto ebulição ($^\circ\text{C}/\text{mmHg}$)	Calculado		Encontrado	
		C %	H %	C %	H %
Hdibm	78-80/13	69,20	10,32	69,18	10,55
Hpiprm	72-74/9	69,20	10,32	69,30	10,19
Hibpm	82-83/12	70,55	10,66	70,69	10,84
Hdpm	70-71/5	71,70	10,94	71,63	11,03
Htfacac	107/760	38,97	3,27	39,05	3,26
Hhfacac	70/760	28,86	0,97	28,88	0,97

3 – CALORÍMETRO

As entalpias normais de vaporização foram determinadas experimentalmente usando o Calorímetro de Vaporização LKB 8721-3 desenhado por Wadsö para a investigação de compostos líquidos com uma pressão de vapor (a 25°C) compreendida na gama 0,5-200 mmHg e profusamente descrito na literatura [8-10]. Este calorímetro foi recentemente utilizado, com êxito [11], na determinação da entalpia normal de sublimação de sólidos.

O funcionamento do calorímetro baseia-se no princípio de que o calor absorvido pela substância durante a evaporação é compensado por uma quantidade de calor (Q) fornecida ao calorímetro através de uma resistência de aquecimento ($R_h = 49,895 \Omega$) pela passagem durante um tempo t (medido a 10^{-2}s) de uma corrente eléctrica (I_h) a qual é medida pela queda de potencial E (em volts)

um termómetro padrão de resistência de platina do National Physical Laboratory (U.K.).

3.1 – PROCEDIMENTO

Antes do início de cada experiência, o calorímetro foi evacuado durante 15 minutos na linha de vácuo, com uma passagem contínua de uma corrente de azoto. A bomba de vácuo e a corrente de azoto foram então desligadas, a célula calorimétrica desligada do sistema e cheia com $0,15-0,20\text{ cm}^3$ da substância a estudar, por meio de uma micro-seringa.

Uma corrente de azoto puro foi então feita passar durante 10-15 segundos pelo interior da célula calorimétrica para assegurar a existência de vapor saturado dentro da referida célula. Os orifícios da célula calorimétrica foram então fechados com cápsulas de teflon, a célula calori-

métrica pesada ($\pm 10^{-5}$ g) e em seguida ligada ao sistema para se atingir o equilíbrio térmico desejado. Este foi atingido por pequenos e cuidadosos aquecimentos através da resistência respectiva.

Quinze minutos depois de se haver atingido o equilíbrio térmico a 298,15 °K, cada ensaio foi iniciado ligando a resistência de aquecimento e simultaneamente evacuando o calorímetro com o auxílio de uma bomba e respectiva linha de vácuo [9]. A evacuação do calorímetro pode fazer-se de duas maneiras: ou directamente *caminho directo*, ou através de uma válvula de controle de pressão incorporada na linha de vácuo *caminho indirecto*. Por conveniente ajuste da quantidade de azoto admitido no calorímetro como gás transportador a pressão foi ajustada de tal maneira que o calor libertado na vaporização é compensado pela quantidade de calor fornecida ao calorímetro através da sua resistência de aquecimento. Este equilíbrio foi atingido nos primeiros trinta segundos de cada experiência e a temperatura foi mantida no interior do vaso calorimétrico com uma precisão de 10^{-3} °K durante o tempo de cada ensaio (15 minutos). No final de cada ensaio, foi cortada a corrente de aquecimento, desligado o vácuo e mantida a corrente de azoto através do calorímetro para que a pressão interior voltasse a ser a atmosférica. As condições experimentais foram cuidadosamente ajustadas de tal maneira que a aplicação da corrente de aquecimento durante um pequeno espaço de tempo, medido com exactidão, levasse a temperatura exactamente a 298,15 °K. A massa de composto vaporizada em cada ensaio foi determinada pela diferença de massa da célula calorimétrica antes e depois do respectivo ensaio; as pesagens foram efectuadas com uma precisão de $\pm 10^{-5}$ g.

A célula calorimétrica foi carregada com uma quantidade de composto suficiente para permitir a execução de três ensaios sucessivos. Resultados pouco satisfatórios foram obtidos sempre que na célula a quantidade de amostra presente fosse inferior a 0,05 g, possivelmente devido a mau contacto térmico entre o calorímetro e a amostra. Nos casos de trifluoroacetilacetona e da hexafluoroacetilacetona foi necessário evacuar, limpar e recarregar a célula calorimétrica para cada ensaio, uma vez que se verificou (por cromatografia em fase gasosa), decomposição parcial da amostra ao fim de 3 horas.

3.2 – CORRECÇÕES

Segundo WADSÖ [9] a obtenção de valores muito rigo-

rosos pode exigir a aplicação de correcções motivadas por vários fenómenos, que se discutem seguidamente.

“Efeito zero” – A passagem do gás inerte transportador (azoto), através da célula calorimétrica à sua temperatura de equilíbrio, provoca um efeito de arrefecimento. Supõe-se que este efeito é devido ao resultado de vários factores, actuando em ambos os sentidos: a expansão do gás à saída do tubo capilar, o atrito do gás no interior do calorímetro e à temperatura de equilíbrio do calorímetro (temperatura à qual o ensaio é executado) ser ligeiramente mais elevada (WADSÖ [9] apresenta o valor de 7×10^{-3} °C) do que a “temperatura ambiente”, devido ao efeito da corrente de aquecimento do termistor. Este “efeito zero” varia com a pressão de azoto e com a abertura do tubo capilar, mas a correcção é em geral pequena [9], da ordem das 0-40 cal, o que não tem significado num trabalho da índole do apresentado.

“Efeito de perdas” – Com o desenho usado na construção do calorímetro, perde-se uma pequena quantidade da substância antes e depois da experiência de vaporização. Estas perdas ocorrem principalmente ao ligar e desligar o vácuo. Para cada substância, foram efectuados vários ensaios de perdas, pesando o vaso calorimétrico carregado, ligando-o à linha de vácuo e deixando-o (depois de atingir o equilíbrio) durante 15 minutos, desligando-o e voltando a pesá-lo. A perda de massa varia com a pressão do vapor da substância assim como com a própria substância.

Esta correcção foi aplicada em todas as determinações.

“Efeito de densidade do gás” – Quando no fim da experiência a pressão no interior da célula calorimétrica é levada à pressão atmosférica, dá-se a entrada de gás arrastador na célula. A não ser que na célula continue a existir, no fim da experiência, uma quantidade considerável de composto, a fase gasosa será insaturada e portanto terá uma densidade diferente da do início da experiência. No presente trabalho o calorímetro foi carregado com substância em quantidade suficiente, pelo que esta correcção não foi necessária.

“Efeito de velocidade do gás de arrastamento” – Verificou-se [9] que para alguns compostos uma razão relativamente alta entre as quantidades de gás arrastador e de substância evaporada, conduziam á obtenção de resultados baixos. No presente trabalho usou-se um baixo caudal de gás arrastador, pelo que este efeito não foi notado.

3.3 – TESTE DO CALORÍMETRO

O calorímetro foi testado determinando as entalpias de vaporização do n-decano e n-undecano. Estas amostras foram fornecidas pela British Petroleum Co., Ltd. e tinham uma pureza superior a 99,9 % em massa, como foi verificado por cromatografia em fase gasosa. Ambas as substâncias têm entalpias de vaporização molar bem estabelecidas.

Para cada uma das substâncias realizaram-se 6 determinações independentes cujos resultados se encontram registados nas Tabelas II e III. Os valores médios obtidos ex-

perimentalmente para o n-decano e n-undecano foram, respectivamente, de $+12,26 \pm 0,02 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $+13,46 \pm 0,04 \text{ kcal.mol}^{-1}$ que estão em excelente concordância com os valores de literatura, respectivamente, $+12,28 \pm 0,01 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [12] e $13,46 \pm 0,05 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [13, 14].

Todos os parâmetros termodinâmicos são expressos em calorias termoquímicas (1 caloria termoquímica = 4,1840 J) e referem-se ao processo isotérmico a 298,15 °K e à massa verdadeira. O intervalo de confiança apresentado é duas vezes o desvio padrão da média, de acordo com a sugestão de ROSSINI [15].

Tabela II
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, do n-decano

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,03186	900,2	0,1600	12,278
2	0,03193	901,5	0,1600	12,269
3	0,03209	900,9	0,1600	12,199
4	0,03194	902,1	0,1600	12,273
5	0,03196	901,0	0,1600	12,251
6	0,03198	903,1	0,1600	12,272

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +12,26 \pm 0,02 \text{ kcal mol}^{-1}$

(1) Depois de corrigida para perdas (0,00038 g – 3 experiências). Vácuo: 60 cmHg; caminho indirecto.

Tabela III
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, do n-decano

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,01272	900,2	0,1007	13,411
2	0,01267	902,1	0,1007	13,462
3	0,01266	901,3	0,1007	13,461
4	0,01265	900,2	0,1007	13,455
5	0,01255	900,2	0,1006	13,536
6	0,01264	900,5	0,1006	13,444

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +13,46 \pm 0,04 \text{ kcal mol}^{-1}$

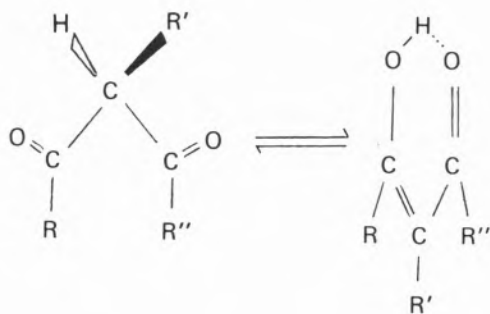
(1) Depois de corrigida para perdas (0,00033 g – 3 experiências). Vácuo: 74 cmHg; caminho directo.

4 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais obtidos na determinação das entalpias molares de vaporização das seis β -dicetonas estudadas no presente trabalho encontram-se registados nas Tabelas IV-IX, conjuntamente com todos os pormenores experimentais inerentes a essas determinações. Para cada composto foram executadas seis determinações independentes, apresentando-se como valor da entalpia molar de vaporização de cada composto a média aritmética das respectivas determinações.

5 – DISCUSSÃO

Como é conhecido há longos anos, as β -dicetonas apresentam um equilíbrio entre as formas cetónica e enólica, que pode ser apresentado por



A posição deste equilíbrio depende da temperatura, do solvente, da concentração e da estrutura do composto [16]. O tautomerismo cetona-enol tem sido estudado ao longo dos anos por diversas técnicas, tais como titulações com bromo [17], espectroscopia de infravermelho e ultravioleta e, ultimamente, por espectroscopia de ressonância magnética nuclear, técnica que oferece a vantagem de estudo do equilíbrio sem afectar a posição do mesmo. A Tabela X apresenta alguns dos valores das percentagens enólicas mais recentemente publicadas para as β -dicetonas estudadas no presente trabalho. Todos os valores foram obtidos por ressonância magnética nuclear sobre líquidos puros, a diferentes temperaturas. Embora as temperaturas cubram uma gama de 14 °C (24-38 °C), os valores apresentados são muito semelhantes ao valor suposto "melhor" e apresentado por KOSHIMURA *et al.* [18].

Os valores das entalpias molares de vaporização determinados que se encontram resumidos na Tabela XI referem-se à vaporização isotérmica (298,15 °K) do líquido puro (cetona-enol) ao gás real (cetona-enol) formado à sua pressão de saturação. É impossível, no presente momento, calcular os valores exactos da entalpia de vaporização molar do líquido enólico puro e gás enólico puro, uma vez que as entalpias de enolização do vapor e do líquido são desconhecidas para os compostos considerados. Para a acetilacetona esses valores são quotados como ΔH (enoliz., v) = $-2,39 \pm 0,19$ kcal.mol⁻¹ [24] e ΔH (enoliz., l) = $-2,70 \pm 0,10$ kcal.mol⁻¹ [25]. Nesta

Tabela IV
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, do diisobutirilmetano (Hdibm)

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,01260	900,28	0,1002	13,370
2	0,01259	900,23	0,1002	13,380
3	0,01264	900,25	0,1002	13,327
4	0,01256	900,14	0,1002	13,410
5	0,01255	900,16	0,1002	13,421
6	0,01250	900,04	0,1002	13,473

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +13,40 \pm 0,04$ kcal mol⁻¹

(1) Depois de corrigida para perdas (0,00010 g – 3 experiências). Vácuo: 67-68 cmHg; caminho indirecto

Tabela V
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, do pivaloilpropionilmetano (Hpiprm)

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,01241	900,19	0,1002	13573
2	0,01235	900,17	0,1002	13,693
3	0,01236	900,17	0,1002	13,628
4	0,01243	900,16	0,1002	13,551
5	0,01246	901,65	0,1002	13,541
6	0,01240	900,60	0,1002	13,590

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +13,59 \pm 0,03$ kcal mol⁻¹

(1) Depois de corrigida para perdas (0,00010 g – 2 experiências). Vácuo: 70 cmHg; caminho indirecto.

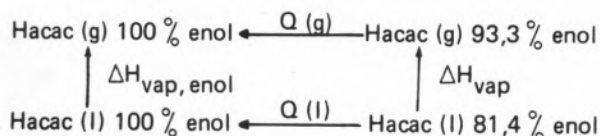
Tabela VI
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, do isobutirilpivaloilmetano (Hibpm)

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,01335	900,16	0,1002	13,750
2	0,01322	900,24	0,1002	13,886
3	0,01337	900,19	0,1002	13,730
4	0,01328	900,81	0,1002	13,832
5	0,01328	900,07	0,1002	13,820
6	0,01334	900,15	0,1002	13,760

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +13,80 \pm 0,05$ kcal.mol⁻¹

(1) Depois de corrigida para perdas (0,00013 g – 3 experiências). Vácuo: 72 cmHg; caminho indirecto

base, IRVING e WADSÖ [26], supondo que os melhores valores para a acetilacetona líquida e gasosa a 25 °C eram os de STROHMEIR [27], respectivamente 81,4 % enol e 93,3 % enol, determinaram $Q(g) = -0,16$ kcal e $Q(l) = -0,50$ kcal, para o processo



As β -dicetonas estudadas no presente trabalho apresentam todas uma percentagem enólica, no líquido, superior a 93 % e, supondo que as entalpias de enolização dos seus vapores e líquidos são semelhantes às da acetilacetona, as correcções necessárias $Q(g)$ e $Q(l)$ serão ainda menores que as previamente calculadas e portanto da ordem de grandeza dos erros experimentais. Parece, pois, razoável usar estes valores mesmo em cálculos termodinâmicos relativos a estudos de coordenação [28], até que valores mais exactos possam ser determinados.

Tabela VII
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, do dipivaloilmetano (Hdpm)

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,01410	900,13	0,1005	14,191
2	0,01403	900,19	0,1005	14,247
3	0,01407	900,23	0,1005	14,207
4	0,01400	900,26	0,1005	14,278
5	0,01407	899,98	0,1005	14,203
6	0,01405	900,11	0,1005	14,225

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +14,23 \pm 0,03$ kcal.mol⁻¹

(1) Depois de corrigida para perdas (0,00004 g – 3 experiências). Vácuo: 72-74 cmHg; caminho indirecto

Tabela VIII
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, de trifluoroacetilacetona (Htfacac)

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal.mol ⁻¹
1	0,07486	900,20	0,2010	8,931
2	0,07591	900,28	0,2010	8,808
3	0,07475	900,28	0,2010	8,945
4	0,07482	900,22	0,2010	8,936
5	0,07527	900,12	0,2010	8,881
6	0,07511	900,24	0,2010	8,901

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +8,90 \pm 0,04$ kcal.mol⁻¹

(1) Depois de corrigida para perdas (0,00078 g – 6 experiências). Vácuo: 23-25 cmHg; caminho indirecto.

Tabela IX
Entalpia de vaporização molar, a 298,15 °K, da hexafluoroacetilacetona (Hhfacac)

Experiência número	Massa vaporizada ⁽¹⁾ m/g	Tempo aquecimento t/s	Corrente aquecimento E/V	ΔH_V^θ kcal mol ⁻¹
1	0,22868	900,04	0,2731	7,286
2	0,22738	900,07	0,2731	7,328
3	0,22586	900,15	0,2731	7,378
4	0,22800	900,18	0,2731	7,309
5	0,22868	900,06	0,2731	7,286
6	0,22962	900,09	0,2731	7,257

Valor médio: $\Delta H_V^\theta = +7,31 \pm 0,03$ kcal.mol⁻¹

(1) Depois de corrigida para perdas ($0,00306 \pm 0,00002$ g – 6 experiências). Vácuo: 5-8 cmHg; caminho indireto.

Tabela X
Percentagem enólica de algumas β -dicetonas

β -dicetona ⁽¹⁾	Abreviatura	% enol			
		24 °C	25 °C	33 °C	38 °C
Me-COCH ₂ CO-Me	Hacac	81,2 ^{a,b}	79 ^c	79,5 ^d	79 ^f
CF ₃ -COCH ₂ CO-Me	Htfacac			81 ^e	
CF ₃ -COCH ₂ CO-CF ₃	Hhfacac			97 ^e	97 ^f
iPr-COCH ₂ CO-iPr	Hdibm	95,8 ^{a,b}	94 ^c	94,0 ^d	
tBu-COCH ₂ CO-Et	Hpiprm	93,4 ^a	92 ^c		
tBu-COCH ₂ CO-iPr	Hibpm		96 ^c	96,0 ^d	
tBu-COCH ₂ CO-tBu	Hdpm	98,0 ^{a,b}	100 ^c	98,5 ^d	

(1) Expressa na forma cetónica.

a – Ref^a 18

b – Ref^a 19

c – Ref^a 20

d – Ref^a 21

e – Ref^a 22

f – Ref^a 23

Tabela XI
Entalpias molares de vaporização a 298,15 °K, de algumas β-dicetonas

β-dicetona	Abreviatura	% enol	$\Delta H_{\text{vap}}^{\theta}$ / kcal.mol ⁻¹
Me-COCH ₂ CO-Me	Hacac	81,4 ^a	+10,33 ± 0,05 ^a (1)
CF ₃ -COCH ₂ CO-Me	Htfacac	97 ^b	+ 8,90 ± 0,04
CF ₃ COCH ₂ CO-CF ₃	Hhfacac	100 ^b	+ 7,31 ± 0,03
iPr-COCH ₂ CO-iPr	Hdibm	95,8 ^{c,d}	+13,40 ± 0,04
tBu-COCH ₂ CO-Et	Hpiprm	93,4 ^c	+13,59 ± 0,03
tBu-COCH ₂ CO-iPr	Hibpm	96 ^e	+13,80 ± 0,05
tBu-COCH ₂ CO-tBu	Hdpm	98,0 ^{c,d}	+14,23 ± 0,03

(1) Valores para o processo (líquido, 100 % enol → vapor, 100 % enol).

a - Ref^a 26 b - Ref^a 22 c - Ref^a 18 d - Ref^a 19 e - Ref^a 20

Tabela XII
Valores aceites das entalpias molares de vaporização a 298,15 °K, de cetonas alifáticas (R-CO-R')
Valores dos incrementos -CH₂. Todos os valores em kcal.mol⁻¹

R	R'			
	Me	Et	i-Pr	t-Bu
Me	7,37 ^d	8,34 ^c	8,82 ^e	9,25 ^a
Et	8,34 ^c	9,22 ^e	9,64 ^b	10,12 ^b
i-Pr	8,82 ^e	9,64 ^b	9,92 ^b	10,35 ^b
t-Bu	9,25 ^a	10,12 ^b	10,35 ^b	10,84 ^b

Incrementos -CH₂ (entre R e R'):

- Me → Et: 0,97
- Et → i-Pr: 0,48
- i-Pr → t-Bu: 0,43
- Me → Et: 0,88
- Et → i-Pr: 0,42
- i-Pr → t-Bu: 0,48
- Me → i-Pr: 0,82
- Et → t-Bu: 0,28
- Me → t-Bu: 0,87
- Et → t-Bu: 0,23
- Me → t-Bu: 0,49

a - Ref^a 13 b - Ref^a 29 c - Ref^a 30 d - Ref^a 31 e - Ref^a 32

Tabela XIII

Valores determinados das entalpias molares de vaporização a 298,15 °K, de algumas β -dicetonas ($R-COCH_2CO-R'$)
Valores dos incrementos $-CH_2$. Todos os valores em $kcal.mol^{-1}$

R	R'			
	Me	Et	i-Pr	t-Bu
Me	10,33 ^a			
Et				13,59
i-Pr			13,40	13,80
t-Bu		13,59	13,80	14,23
			0,40	0,43

a - Ref^a 26

Correlação entre a estrutura molecular e ΔH_{vap}^θ

O valor de ΔU_{vap} (e portanto o de ΔH_{vap}^θ) de um dado líquido depende da magnitude das forças intermoleculares do líquido. Dado que esta magnitude depende directamente de forma, tamanho, polaridade das moléculas, tipo e arranjos estéricos dos átomos nas moléculas, podem esperar-se algumas correlacões entre ΔH_{vap}^θ e a estrutura molecular.

Embora o presente estudo não contemple um número suficiente de β -dicetonas para se deduzirem conclusões definitivas, especialmente quanto a valores numéricos, é interessante notar que o incremento de um grupo metileno num carbono secundário aumenta ΔH_{vap}^θ de +0,02 $kcal.mol^{-1}$, enquanto o incremento de um grupo metileno num carbono terciário provoca um aumento de ΔH_{vap}^θ de + 0,4 $kcal.mol^{-1}$. É também interessante notar que estes incrementos são bastante próximos dos verificados com idênticos parâmetros termodinâmicos da série de cetonas alifáticas, muito mais extensivamente estudada, como se pode verificar das Tabelas XII e XIII.

Correlação entre ΔH_{vap}^θ e ponto de ebulição

Os valores das entalpias molares de vaporização e os pontos de ebulição ($t_{p.e.}$) à pressão normal das β -dicetonas

apresentadas neste estudo satisfazem [33] à seguinte relação empírica

$$\Delta H_V^\theta = 4,85 + 3,15 \times 10^{-2} t_{p.e.} + 5,65 \times 10^{-5} t_{p.e.}^2$$

Recebido 9. Setembro. 1976

AGRADECIMENTOS

M. A. V. Ribeiro da Silva agradece à Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, a concessão de uma bolsa de estudo, ao Instituto de Alta Cultura, Lisboa, uma equiparação a bolsheiro, e ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto a dispensa de serviço lectivo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] FACKLER, J. P., em "Progress in Inorganic Chemistry", editor Cotton, F. A., vol. 7, pag. 361, Interscience Publishers, New York, (1966).
- [2] HILL, J. O. e IRVING, R. J., *J. Chem. Soc., A*, 971 (1966).
- [3] SIDGWICK, N. V., "The Chemical Elements and their Compounds", vols. I e II, Oxford University Press, (1950).

- [4] ADAMS, J. T. e HAUSER, C. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1220 (1944).
- [5] KOPECKY, K. R., NONHEBEL, D., MORRIS, G. e HAMMOUND, G. S., *J. Org. Chem.*, **27**, 1036 (1962).
- [6] BELFORD, R. L., MARTELL, A. E. e CALVIN, M., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 11 (1956).
- [7] HAZELDINE, R. N., MUSGRAVE, W. K. R., SMITH, F. e TURTON, L. M., *J. Chem. Soc.*, 609 (1951).
- [8] WADSÖ, I., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 566 (1960).
- [9] WADSÖ, I., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 536 (1966).
- [10] WADSÖ, I., *Acta Chem. Scand.*, **22**, 2438 (1968).
- [11] IRVING, R. J., *J. Chem. Thermodynamics*, **4**, 793 (1972).
- [12] OSBORNE, N. S. e GINNINGS, D. C., *J. Research Natl. Bur. Standards*, **39**, 453 (1947).
- [13] COX, J. D. e PILDHER, G., "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, (1970).
- [14] "Selected Values and Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", "American Petroleum Institute, Research Project 44".
- [15] ROSSINI, F. D. e DEMING, W. E., *J. Wash. Acad. Sci.*, **29**, 416 (1939).
- [16] WHELAND, F. W., "Advanced Organic Chemistry", 2nd edition, J. Wiley, New York, (1964), pag. 599.
- [17] MEYER, K., *Ber*, **44**, 1147 (1911).
- [18] KOSHIMURA, H., SAITO, J. e OKUBO, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 632 (1973).
- [19] SAITO, J., MITSUISHI, e YAMAGUCHI, K., *Nippon Kagaku Kaishi*, 7949 (1973).
- [20] SCHWEITZER, G. K. e BENSON, E. W., *J. Chem. Eng. Data*, **13**, 452 (1968).
- [21] CALMON, J. P., *C. R. Acad. Sc. Paris*, **268 (C)**, 1435 (1969).
- [22] BURDETT, J. L. e ROGERS, M. T., *Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2105 (1964).
- [23] ALLEN, G. e DWEK, R. A., *J. Chem. Soc. (B)*, 161 (1966).
- [24] POWLING, J. e BERNSTEIN, H. J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 4353 (1951).
- [25] REEVES, L. W., *Can J. Chem.*, **35**, 1351 (1957).
- [26] IRVING, R. J. e WADSÖ, I., *Acta Chem. Scand.*, **24**, 589 (1970).
- [27] BRIEGLEB, G. e STROHMEIER, W., *Angew Chem.*, **64**, 409 (1952).
- [28] IRVING, R. J. e RIBEIRO DA SILVA, M. A. V., *J. Chem. Soc. Dalton*, aceite para publicação.
- [29] WADSÖ, I., *Acta Chem. Scand.*, **20**, 544 (1966).
- [30] NICKERSON, J. K., KOBE, K. A. e MCKETTA, J. J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1037 (1961).
- [31] COLLINS, B. T., COLEMAN, C. F. e DE VRIES, T., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 2929 (1949).
- [32] HALES, J. L., LEES, E. B. e RUXTON, D. J., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1876 (1967).
- [33] IRVING, R. J. e RIBEIRO DA SILVA, M. A. V., *J. Chem. Soc. Dalton*, 798 (1975).

ABSTRACT

Experimental details on the determination of the molar enthalpies of vaporization of six different β -diketones, are presented. The β -diketones were chosen because they exist predominantly in the enol form in the liquid state and because their ability as ligands in coordination compounds. The results are related with the molecular structure of the compounds in order to find the molar enthalphy of vaporization increments for the methylene group, on secondary and tertiary carbons.



TERMOQUÍMICA DA LIGAÇÃO METAL-CARBONO

Parte I — Revisão crítica de valores de energias de ligação para compostos organometá- licos e carbonilos de metais de transição⁽¹⁾

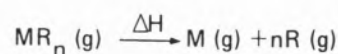
Apresenta-se uma recolha bibliográfica de valores numéricos de parâmetros termodinâmicos respeitantes a compostos organometálicos, com vista à determinação das energias médias de dissociação entre o metal e o carbono de grupos alquilo (ou arilo). Com idêntico objectivo, consideram-se ainda compostos com ligações do tipo metal-carbonilo.

1 — INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem havido um largo aumento de interesse em compostos que envolvem uma ligação química entre um metal e o carbono, sendo conhecido um grande número de compostos com ligações metal-carbono, tanto de elementos representativos como de elementos de transição. Nos chamados compostos organometálicos, o metal está ligado a um radical alquilo ou arilo. De uma maneira geral todos os elementos representativos formam compostos organometálicos do tipo MR_n , em que a ligação é predominantemente σ -covalente, excepto no caso da ligação metal alcalino-radical alquilo, por exemplo Na^+R^- em que a ligação é do tipo electrostático.

Os elementos de transição, de uma maneira geral, só formam ligações com grupos alquilo ou arilo na presença de outros ligandos como, por exemplo, fosfinas terciárias. Os elementos de transição também formam compostos com moléculas orgânicas insaturadas tais como alquenos, ciclopentadieno, benzeno e monóxido de carbono.

A interpretação teórica de valores experimentais é, em geral e sempre que possível efectuada, sobre resultados referentes a reacções no estado gasoso, para assim se eliminarem ou minimizarem as forças intermoleculares. Em fase gasosa, as variações de entropia, de uma maneira geral, não são importantes relativamente às variações de entalpia e, portanto, a variação de entalpia (ΔH) pode ser usada como medida da energia de ligação e da estabilidade termodinâmica. Assim, considerando a dissociação:



define-se *energia média de dissociação* da ligação metal-alquilo, como:

$$\bar{D}(M-R) = \frac{\Delta H}{n}$$

Os fragmentos produzidos pela rotura de uma ligação numa molécula são, geralmente, diferentes em configuração e estrutura electrónica dos existentes na molécula não dissociada. Assim, costuma chamar-se *energia intrínseca de dissociação* à variação de entalpia de uma dissociação hipotética, em que os fragmentos mantêm a configuração e estrutura electrónica que tinham na molécula não dissociada.

(1) Adaptado, em parte, do trabalho de Monografia Científica da Licenciatura de Ana Maria Reis.

Muito embora para comparar as forças de ligação fosse preferível considerar as energias intrínsecas de dissociação, como geralmente a energia do estado de valência dos metais e moléculas relativamente ao estado fundamental não é conhecida, ou é conhecida apenas com uma aproximação grosseira, é forçoso usar as energias médias de dissociação, únicas acessíveis a medições experimentais, mau grado a aproximação que desta maneira é introduzida.

Muito embora os primeiros estudos de termoquímica de compostos organometálicos remontem aos trabalhos de GUNTZ [1] sobre o zinco-dietilo em 1887 e de BERTHELOT [2] com alquilos de mercúrio em 1899, devido a dificuldades de natureza experimental, o desenvolvimento da termoquímica destes compostos tem sido bastante lento, embora na última década tenha sofrido um notável incremento, principalmente devido ao desenvolvimento de técnicas de combustão em bombas rotativas.

Assim, por exemplo, em 1940 somente se conheciam parâmetros termodinâmicos relativos a cerca de vinte compostos deste tipo, os quais todavia estavam afectados de elevados erros experimentais, da ordem das 15-20 kcal mol⁻¹ atingindo nalguns casos mesmo 30 kcal mol⁻¹.

Desde então, foram publicados valores de entalpias normais de formação de mais de duzentos compostos deste tipo, mas infelizmente alguns desses resultados continuam a merecer dúvidas quanto à sua exactidão.

Vários trabalhos de revisão destes resultados experimentais têm sido publicados, merecendo referência o primeiro trabalho de SKINNER [3] em 1958 e os posteriores trabalhos de SKINNER [4], COX e PILCHER [5] e PILCHER [6].

Devido ao constante aparecimento de resultados experimentais de maior confiança, fruto não só do progresso da técnica como também do interesse e desenvolvimento que este campo da Química tem merecido, tem estes sucessivos trabalhos tido uma actualidade e interesse que aparentemente lhes poderia ser contestado.

O presente trabalho, surgindo somente dois anos depois do trabalho de PILCHER [6], introduz já alguns valores ainda não apresentados em qualquer das publicações anteriormente mencionadas, recalculando alguns outros a partir de valores mais exactos entretanto publicados. A unidade de energia usada é a caloria termoquímica, definida em termos de unidades do Sistema Internacional como 4.184J.

2 — COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE ELEMENTOS REPRESENTATIVOS

Neste tipo de compostos, os radicais alquilo ou arilo contribuem com um electrão para a ligação que formam com o metal. A ligação é, na maior parte dos casos, predominantemente σ -covalente, formando-se a partir de orbitais híbridas sp² ou sp³ do carbono e de orbitais σ do metal⁽¹⁾. Em alguns compostos com metais de transição, há possibilidade da ligação ter carácter π adicional.

2.1 — ENERGIAS MÉDIAS DE DISSOCIAÇÃO

O cálculo de energias médias de dissociação de compostos organometálicos pode ser facilmente efectuado através do diagrama de energias apresentado na fig. 1, desde que haja conhecimento dos diferentes parâmetros aí contidos:

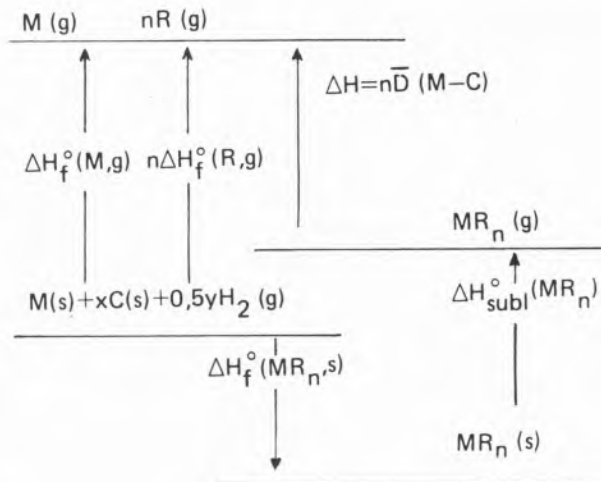


Fig. 1

Diagrama de energias para o cálculo das energias médias de dissociação da ligação M-C em compostos MR_n.

De uma análise crítica dos diferentes valores encontrados na bibliografia, seleccionaram-se os valores das entalpias normais de formação dos átomos (Tabela I) e radicais gasosos (Tabela II), entalpias normais de formação (Tabela III) e de vaporização (ou sublimação) (Tabela IV) de compostos organometálicos, necessários para o cálculo das energias médias de dissociação da ligação metal-carbono apresentadas na Tabela V.

(1) Designação abreviada para orbitais atómicas do metal com simetria adequada para formação de ligações σ .

Tabela I

Entalpias normais de formação, $\Delta H_f^\circ(g)$, de alguns átomos gasosos, em kcal mol⁻¹

átomo (g)	$\Delta H_f^\circ(g)$	átomo (g)	$\Delta H_f^\circ(g)$
Alumínio ^a	78.0	Germânio ^a	90.0
Antimónio ^a	62.7	Hidrogénio ^a	52.10
Arsénio ^a	72.3	Índio ^a	58.15
Azoto ^a	112.979	Iodo ^a	25.54
Bismuto ^a	49.5	Lítio ^c	38.5
Boro ^a	134.5	Magnésio ^d	35.30
Bromo ^a	26.74	Manganês ^b	67.1
Cádmio ^a	26.77	Mercúrio ^b	14.66
Carbono ^a	171.29	Molibdénio ^b	15.73
Chumbo ^a	46.6	Níquel ^b	102.7
Cloro ^a	29.08	Paládio ^b	90.4
Cobalto ^b	101.5	Platina ^b	135.2
Cobre ^b	80.86	Selénio ^a	54.27
Crómio ^b	94.8	Silício ^a	108.9
Estanho ^a	72.2	Sódio ^c	25.8
Ferro ^b	99.5	Titanio ^e	112.3
Fluor ^a	18.88	Tungsténio ^b	203.0
Fosforo ^a	75.20	Vanádio ^e	112.90
Gálio ^a	66.2	Zinco ^a	31.24

a \equiv ref [7]; b \equiv ref [8]; c \equiv ref [11]; d \equiv ref [10];
e \equiv ref [9]

Tabela II

Entalpias normais de formação, $\Delta H_f^\circ(g)$, de alguns radicais gasosos, em kcal mol⁻¹

radical (g)	$\Delta H_f^\circ(g)$
Me = CH ₃ [•]	34.89 \pm 0.14 ^a
Et = C ₂ H ₅ [•]	25.86 \pm 1.0 ^a
n-Pr = C ₃ H ₇ [•]	21 \pm 2 ^b
i-Pr = (CH ₃) ₂ CH [•]	17.6 \pm 1 ^b
n-Bu = CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ [•]	17 \pm 2 ^b
i-Bu = (CH ₃) ₂ CHCH ₂ [•]	14 \pm 2 ^b
sec-Bu = CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃) [•]	12.4 \pm 1 ^b
Ph = C ₆ H ₅ [•]	77.70 \pm 1.0 ^a
Bz = C ₆ H ₅ CH ₂ [•]	45 \pm 1 ^b

a \equiv ref [6]; b \equiv ref [11]

Para efeitos comparativos as Tabelas VI e VII apresentam os supostos melhores valores, respectivamente, das energias de ligação R-H dos hidrocarbonetos relevantes para o presente trabalho e das energias médias de dissociação, D (M-H), dos compostos hidrogenados dos grupos IV B e V B.

2.2 – ESTABILIDADE RELATIVA EM CADA GRUPO E EFEITO DOS DIFERENTES GRUPOS ALQUIL E ARILO

A análise das energias médias de dissociação resumidas na Tabela V permite notar várias tendências importantes:

a) Em cada grupo, à medida que o número atómico aumenta a energia média de dissociação diminui, o que é confirmado pela reactividade química e pela estabilidade térmica dos compostos, como se verifica, por exemplo, na cloração dos compostos alquilo do grupo IV B, a qual é sucessivamente mais fácil desde CEt₄ a PbEt₄. Com efeito, os compostos de mais elevado número atómico do átomo central dão origem à formação de derivados monoclorados, mantendo-se portanto ligações M-C, enquanto os seus homólogos de menor número atómico são totalmente clorados, havendo portanto uma ruptura total das ligações;

b) Para um dado metal, a energia média de dissociação, de uma maneira geral, diminui com o aumento do número de átomos de carbono do grupo alquilo ou arilo, semelhantemente ao que acontece à energia de dissociação da ligação C-H no hidrocarboneto correspondente, como é evidenciado nas figs. 2, 3, 4 e 5. Verifica-se contudo que o radical fenilo constitui excepção, pois o valor da energia média de dissociação, \bar{D} (M-Ph), é superior ao esperado a partir do valor correspondente de D (R-H), possivelmente devido à conjugação de uma orbital d ou p apropriada do metal com as orbitais π do anel benzénico.

Além das tendências anteriormente citadas, é ainda possível verificar-se que dentro de cada grupo a diferença entre as energias médias de dissociação de um mesmo átomo central aos diferentes radicais é aproximadamente constante. Este facto vem precisar a tendência primitivamente enunciada por SKINNER [4] que sugeriu uma diferença constante e de cerca de 5 kcal entre as energias médias de dissociação das ligações M-Me e M-Et e de cerca de 10 kcal entre idênticos valores para as ligações M-Me e M-Ph. Na realidade, um posterior estudo experimental de um maior número de compostos deste tipo permite agora concluir que há uma certa tendência para diferenças mais ou menos constantes entre as energias médias de dissociação das ligações M-R dentro de cada grupo, muito embora pareça não se poder apontar qualquer valor generalizado. Este facto é evidenciado pela observação das figs. 3, 4 e 5.

Tabela III
 Entalpias normais de formação, ΔH_f° (l ou c) de alguns compostos organometálicos

composto \ R	Me	Et	n-Pr	i-Pr	n-Bu	i-Bu	sec-Bu	Ph	Bz
Grupo I A									
LiR		-14.0 ± 1.3 ¹²			-31.6 ± 0.8 ¹³				
Grupo II B									
ZnR ₂	+6.0 ± 2.0 ¹⁴	+4.0 ± 1.5 ¹⁵	-13.8 ± 5.6 ¹⁶	-24.9 ± 5.7 ¹⁶					
CdR ₂	+16.7 ± 0.3 ¹⁷	+14.5 ± 0.4 ¹⁵							
HgR ₂	+14.0 ± 1.0 ¹⁸	+7.1 ± 0.7 ¹⁹	-5.0 ± 1.3 ²⁰	-3.1 ± 1.0 ²⁰	-23.4 ± 1.5 ²¹	-24.4 ± 1.5 ²¹		+66.8 ± 1.5 ²²	
Grupo III B									
BR ₃	-34.1 ± 5.5 ²³	-45.3 ± 1.2 ²⁴	-66.4 ± 3.3 ²⁵	-70.1 ± 3.0 ²⁵	-83.4 ± 1.0 ²⁶	-81.3 ± 1.2 ²⁴	-73 ± 6 ²⁷	+11.6 ± 1.9 ²⁸	
AlR ₃	-36.0 ± 1.6 ²⁹	-56.6 ± 0.9 ³⁰	-77.0 ± 1.1 ³⁰		-89.0 ± 1.4 ³⁰	-92.8 ± 1.9 ³⁰			
GaR ₃	-19.1 ± 1.3 ³¹								
InR ₃	-29.2 ± 1.4 ³²								
Grupo IV B									
CR ₄	-40.27 ± 0.25 ³³	-65.82 ± 0.4 ³⁴							
SiR ₄	-64.5 ± 2.3 ⁵	-72.7 ± 3.5 ⁵							
GeR ₄	-27.2 ± 2.1 ³⁵	-50.3 ± 1.6 ³⁶	-69.59 ± 0.53 ³⁷					+67.2 ± 3.3 ³⁸	+52.5 ± 2.6 ³⁹
SnR ₄	-12.5 ± 0.46 ⁴⁰	-20.88 ± 0.58 ⁴⁰	-50.5 ± 1.2 ⁴⁰	-44.8 ± 1.3 ⁴⁰	-72.8 ± 1.6 ⁴⁰	-79.1 ± 1.4 ⁴¹		+98.54 ± 0.87 ³⁷	
PbR ₄	-23.5 ± 0.6 ⁴²	+12.7 ± 0.9 ⁴³						+123.1 ± 3.5 ⁶	
Grupo V B									
NR ₃	-10.93 ± 0.17 ⁶	-32.05 ± 0.30 ⁴⁴							
PR ₃	-29.2 ± 1.1 ⁴⁵	-21.3 ± 3.0 ⁴¹			-28.1 ± 8.0 ⁴⁶			+55.5 ± 4.6 ⁴⁷	
AsR ₃	-3.9 ± 2.4 ⁴⁸	+3.1 ± 4.0 ⁴¹						+74.1 ± 1.6 ⁴⁹	
SbR ₃	+0.2 ± 6.0 ⁵⁰	+1.2 ± 2.5 ⁴¹						+78.7 ± 4.0 ⁵²	
BiR ₃	+37.8 ± 3.4 ⁵¹	+40.6 ± 4.0 ⁴¹						+112.1 ± 4.0 ⁵²	
Grupo VI B									
SeR ₂		-23.0 ± 0.8 ⁵³						+54.1 ± 1.4 ⁵⁴	+0.5 ± 5.0 ⁵³

Tabela IV
Entalpias normais de vaporização ou sublimação, $\Delta H_{\text{vap}}^{\circ}$ ou $\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$ (*), de alguns compostos organometálicos

composto \ R	Me	Et	n-Pr	i-Pr	n-Bu	i-Bu	sec-Bu	Ph	Bz
Grupo I A									
LiR		*27.9±0.2 ⁵⁵			25.6±0.7 ¹²				
Grupo II B									
ZnR ₂	7.06±0.10 ⁵⁶	9.6±0.5 ⁵⁷	10.9±0.6 ⁵⁸	13.0±0.8 ⁵⁸					
CdR ₂	9.07±0.03 ⁵⁹	11.0±0.5 ⁶⁰							
HgR ₂	8.26±0.20 ⁵⁸	10.7±0.4 ⁵	13.2±0.3 ⁶¹	12.8±0.4 ⁶¹	15.6±1.0 ⁵	15.2±1.6 ⁵		*26.95±0.20 ⁶²	
Grupo III B									
BR ₃	4.83±0.02 ²³	8.8±0.1 ²³	10.0±0.3 ⁵⁷	10.0±0.3 ⁵⁷	14.8±0.5 ⁵	14.3±0.5 ⁵	14.5±0.5 ⁵	*19.5 ±0.5 ²⁸	
AlR ₃	5.1 ±0.4 ⁶³	17.5±0.5 ⁵							
GaR ₃	7.9 ±0.2 ³¹								
InR ₃	11.6 ±0.6 ⁶⁴								
Grupo IV B									
CR ₄	Gás	10.4±0.1 ⁶⁵							
SiR ₄	6.3 ±0.1 ⁶	9.5±0.1 ⁶							
GeR ₄	6.6 ±0.1 ³⁵	10.7±0.3 ⁶⁶	14.7±1.0 ³⁷					*37.5 ±0.1 ³⁸	*40.4±2.6 ³⁹
SnR ₄	7.9 ±0.3 ⁶⁷	12.2±0.5 ⁴⁰	16.0±0.5 ⁴⁰	15.5±1.0 ⁴⁰	19.8±0.5 ⁴⁰			*38.5 ±0.1 ⁵	
PbR ₄	9.1 ±0.1 ⁴²	13.6±0.6 ⁶⁹						*46.5 ±3.6 ⁷⁰	
Grupo V B									
NR ₃	5.26±0.02 ⁷¹	8.46±0.10 ⁷²							
PR ₃	6.7 ±0.5 ⁷³	9.5±0.5 ⁶⁰						*23 ±2 ⁷⁴	
AsR ₃	6.9 ±0.3 ⁷⁵	10.3±1.0 ⁷⁶						*23.5 ±2.0 ⁷⁴	
SbR ₃	7.5 ±0.3 ^{75,73}	10.4±1.0 ⁵⁷						*25.4 ±2.0 ⁷⁴	
BiR ₃	9.6 ±0.3 ^{75,77}	11.0±1.0 ⁷⁶						*26.5 ±2.0 ⁴	
Grupo VI B									
SeR ₂		9.3±1.0 ⁴						*15.2 ±0.6 ⁵⁴	

Tabela V
Energias médias de dissociação, \bar{D} (M-Cl), de alguns compostos organometálicos

composto \ R	Me	Et	n-Pr	i-Pr	n-Bu	i-Bu	sec-Bu	Ph	Bz
Grupo I A									
LiR		50.5			61.5				
Grupo II B									
ZnR ₂	44.0	34.8	38.2	39.3					
CdR ₂	35.4	26.5							
HgR ₂	31.1	24.3	24.2	20.0	28.2	25.9		38.2	
Grupo III B									
BR ₃	88.6	82.9	84.6	82.4	84.7	81.2	76.7	112.2	
AlR ₃	67.8	64.9	69.3						
GaR ₃	60.7	52.3							
InR ₃	40.7								
Grupo IV B									
CR ₄	87.8	82.6						100.6	
SiR ₄	76.7	67.9							
GeR ₄	62.6	58.3	57.2					74.0	44.3
SnR ₄	54.1	46.6	47.7	43.0	48.3			61.5	
PbR ₄	38.4	30.9						46.9	
Grupo V B									
NR ₃	74.2	71.1							
PR ₃	67.4	54.9						76.6	
AsR ₃	58.0	45.5						69.3	
SbR ₃	53.2	42.9						63.9	
BiR ₃	35.9	25.2						48.0	
Grupo VI B									
SeR ₂		59.9						70.2	

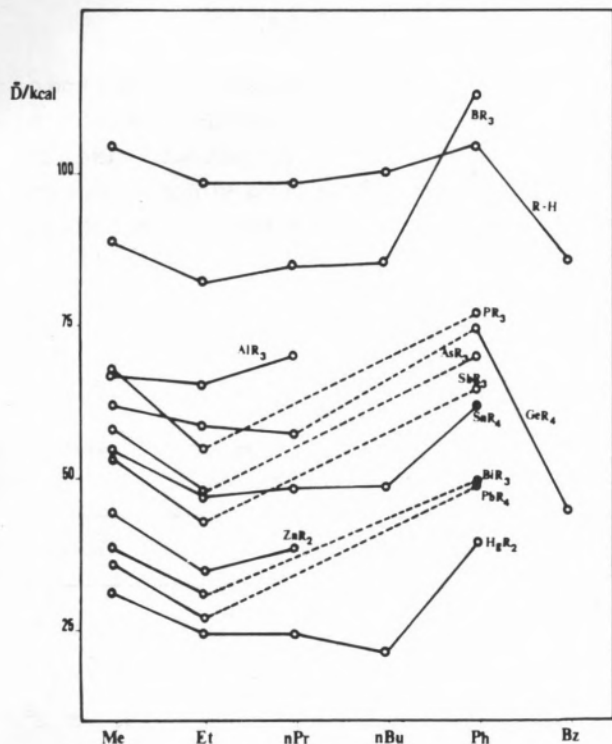


Fig. 2

Energias médias de dissociação em compostos organometálicos comparadas com \bar{D} (R-H) nos hidrocarbonetos

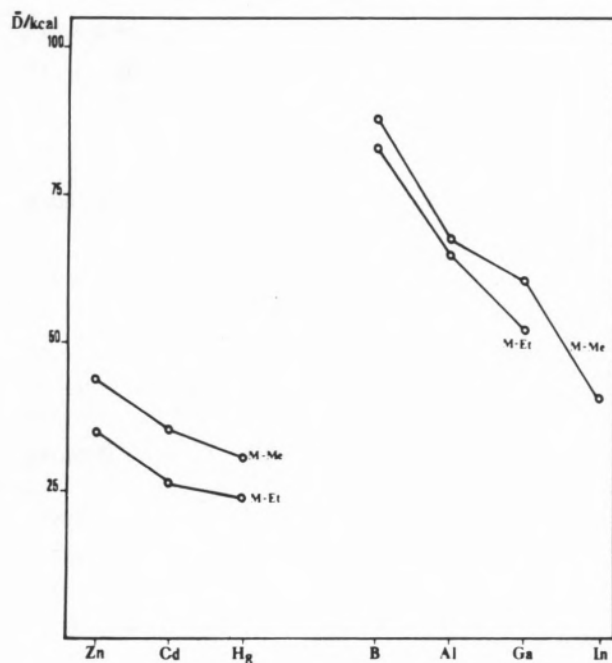


Fig. 3

Energias médias de dissociação para as ligações M-Me e M-Et, para os grupos II-B e III-B

As figs. 4 e 5 incluem ainda, para efeitos comparativos, as energias médias de dissociação das ligações M-H. Com os valores actualmente conhecidos não é possível tirar conclusões definitivas, parecendo todavia legítimo afirmar que os valores das energias médias de dissociação M-H são da mesma ordem de grandeza dos correspondentes valores de \bar{D} (M-Ph).

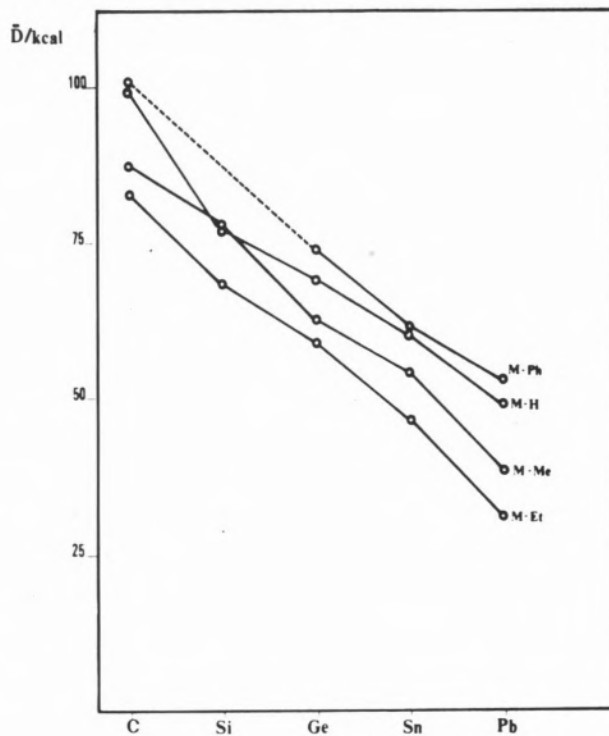


Fig. 4

Energias médias de dissociação, para as ligações M-Me, M-Et e M-Ph para o grupo IV-B, comparadas com \bar{D} (M-H) nos respectivos compostos hidrocarbonetos

2.3 - ENERGIAS DE DISSOCIAÇÃO PARCIAIS

A sucessiva remoção dos grupos alquilo, em geral, envolve variações de entalpia que diferem consideravelmente entre si, devido à necessidade de existência de um rearranjo nas estruturas electrónicas das espécies, à medida que se vão sucessivamente rompendo as ligações M-R. Este facto, que é evidenciado para alguns compostos pelos valores apresentados na Tabela VIII, tem como consequência necessária a variação verificada entre essas energias parciais de dissociação e a chamada energia média de dissociação.

Sob este ponto de vista tem sido estudados vários compostos do tipo MX_2 , procurando-se determinar as energias de dissociação parciais $D_1 = D(X-MX)$ e

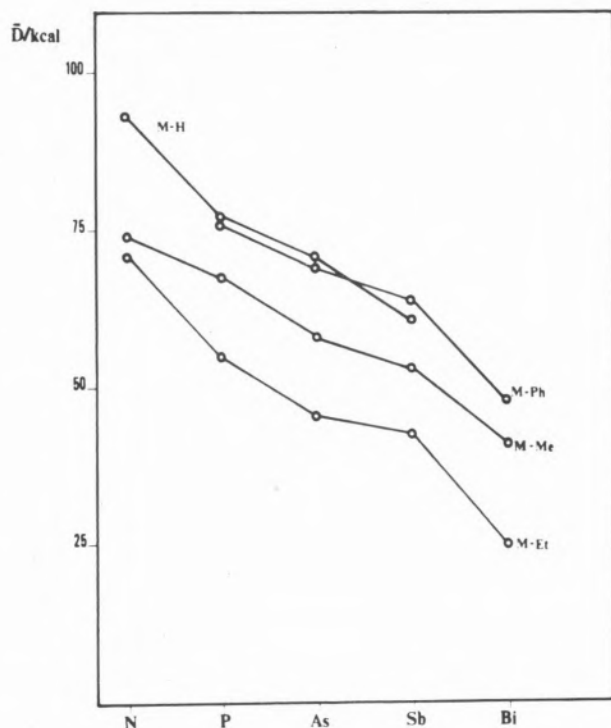


Fig. 5

Energias médias de dissociação para ligações M-Me, M-Et e M-Ph, para o grupo V-B comparadas com \bar{D} (M-H) nos respectivos compostos hidrogenados

$D_2 = D(X-M)$. Estes compostos apresentam particular interesse, pois deve ser possível medir directamente o valor de $D_1 + D_2$ a partir das entalpias de formação, enquanto é geralmente possível medir D_1 , por um método cinético ou qualquer outro apropriado. Desta maneira, D_2 pode ser obtido por diferença ou, em casos favoráveis, medido directamente, constituindo assim uma verificação do valor calculado.

Como exemplo, cita-se que um dos primeiros trabalhos deste tipo foi efectuado por WIELAND [79] com o $HgCl_2$. $D_1(Cl-HgCl) = 80.5 \pm 1.5$ kcal foi medido directamente por um método fotoquímico e $D_2(Cl-Hg) = 23 \pm 2$ kcal [80] [81] por análise do espectro de $HgCl$. A soma destes valores concorda razoavelmente com o valor de $(D_1 + D_2) = 108$ kcal mol⁻¹ obtido a partir de trabalhos de termoquímica (ver Tabela VIII).

Mais recentemente, WARHUST e seus colaboradores [82] estudaram por pirólise compostos organomercúricos do tipo HgR_2 e concluíram que eles se podem agrupar em dois tipos, de acordo com o tipo de decomposição. O primeiro tipo é constituído pelos compostos que se dissociam perdendo um grupo alquilo, isto é,



A energia de activação deste processo é tomada como o valor de D_1 , para a primeira ligação Hg-C. Por outro lado, há os compostos nos quais se supõe que a energia de activação não está localizada numa só ligação, mas em ambas as ligações Hg-C, de tal maneira que se admite que a primeira dissociação é



Tabela VI

Energias de dissociação, $D(R-H)$, em kcal mol⁻¹, nos diferentes hidrocarbonetos

HIDROCARBONETO	$D(R-H)$
$CH_3 - H$	104.0 ± 1^a
$C_2H_5 - H$	98.0 ± 1^a
$n-C_3H_7 - H$	98 ± 2^a
$i-C_3H_7 - H$	94.5 ± 1^a
$n-C_4H_9 - H$	99.5 ± 2^b
$i-C_4H_9 - H$	98.5 ± 2^b
$sec-C_4H_9 - H$	94.6 ± 1^a
$C_6H_5CH_2 - H$	85 ± 1^a
$C_6H_5 - H$	104 ± 2^a

$a \equiv$ ref [11]; $b \equiv$ valores recalculados a partir de dados das ref [5], [7] e [11]

Tabela VII

Energias médias de dissociação, $\bar{D}(M-H)$, em kcal mol⁻¹ para compostos hidrogenados dos grupos IV B e V B [78]

Composto	$\bar{D}(M-H)$
CH_4	99
SiH_4	77
GeH_4	69
SnH_4	60
NH_3	93
PH_3	77
AsH_3	71
SbH_3	61

Nestes casos, a energia de activação das decomposições de 1ª ordem é aproximadamente igual à soma ($D_1 + D_2$).

No caso do $ZnMe_2$, PRICE e TROTMANN-DICKENSON [83] mediram independentemente os valores de $D(Me-ZnMe)$ e $D(Me-Zn)$ obtendo valores cuja soma concorda razoavelmente com o valor termoquímico ($D_1 + D_2$).

Em qualquer destes exemplos, $D_1 > D_2$, mas as diferenças $D_1 - D_2$ são bastante variáveis. Alguns dos factores responsáveis pela diferença de valores entre D_1 e D_2 foram extensamente discutidos por SKINNER [84] e MORTIMER [85], parecendo aceitável o mecanismo proposto por Skinner, seguidamente apresentado.

Em termos de teoria de valência de Heitler-London, os elementos do grupo II são "zero-valentes" nos seus estados atómicos fundamentais, 1S . A formação de um tipo de ligação covalente estável, por um átomo M do grupo II, requer uma excitação inicial do átomo M ao estado bivalente. Embora possa ser incorrecto identificar o estado de valência de M com um dos estados atómicos divalentes, 3P , pode esperar-se que a energia de excitação envolvida não seja inferior à energia de transição $M(^1S) \rightarrow M(^3P)$. Na aproximação de um átomo monovalente, ou de um grupo R, ao átomo M, há, em aproximação de 1ª ordem, três "estados ideais" que podem ser formulados:

- (i) — $M^{\circ}R$ [estado totalmente repulsivo resultante do estado fundamental de $M(^1S)$].
 (ii) — $M^{II}-R$ (estado covalente resultante do estado de valência excitado de M).
 (iii) — $M^{\bar{R}}$ (estado iónico, resultante da transferência de um electrão de $M \rightarrow R$).

Cada um dos estados ideais (i), (ii), (iii) é da mesma multiplicidade (um electrão desemparelhado), e perturbações entre os diferentes estados são regidas pelas regras de selecção de Kronig. O estado fundamental de $MR(^2\Sigma)$ será o que apresentar o mínimo de energia. Em primeira aproximação pode escrever-se a função de onda $\psi(MR, ^2\Sigma)$ como uma combinação linear das funções de onda dos três estados ideais

$$\psi(MR) = a \psi(M^{\circ}-R) + b \psi(M^{II}-R) + c \psi(M^{\bar{R}})$$

onde a , b e c são coeficientes de mistura não conhecidos. Suponha-se, momentaneamente, que se desprezam as contribuições (i) e (iii), considerando-se unicamente a contribuição covalente. Para se considerar este modelo há que inicialmente caracterizar o estado de valência do metal M e em seguida calcular a energia necessária para excitar o átomo até esse estado. Para um metal do grupo

Tabela VIII

Comparação de valores cinéticos e termoquímicos de energias de dissociação de moléculas MR_2 e MX [4]
 (valores expressos em $kcal\ mol^{-1}$)

Composto	$D_1 + D_2$		D_1 Cinético	D_2 Por diferença	$(D_1 - D_2)$
	Termoq.	Cinético			
HgCl ₂	108 ± 2	—	80.5 ± 1.5	24*	56
HgBr ₂	89 ± 2	—	—	17*	—
HgI ₂	69 ± 2	—	—	8 ± 1*	—
HgMe ₂	62.2 ± 2	59.7 ± 1.4	53.4 ± 2	8.8 ± 3	45
HgEt ₂	48.6 ± 4	—	42.6 ± 2	6.0 ± 4	37
Hg(i-Pr) ₂	40.0 ± 4	40.7	26 ± 5	14 ± 7	12
ZnMe ₂	88.0 ± 3	82.2 ± 5	49.7 ± 1	32.5 ± 5	12
CdMe ₂	70.8 ± 2	—	47.9 ± 1	22.9 ± 2	25

* valores observados

II B, a hipótese mais simples é admitir que a ligação M-R provém de uma orbital híbrida sp. De uma maneira muito geral, no composto $M^{II}-R$ o átomo M pode ser representado por M, h_1, h_2 , estando ambos os electrões em orbitais híbridas. Na molécula $R-M^{II}-R$, as orbitais híbridas h_1 e h_2 são do mesmo tipo e muito provavelmente sp, mas no composto $M^{II}-R$ só há uma ligação e, portanto, h_1 não necessita de ser igual a h_2 .

Com efeito, a orbital híbrida h_1 usada para formar $M^{II}-R$ será uma contribuição particular de s e p , que dará a ligação mais forte relativamente à energia de excitação necessária; a outra orbital, h_2 , não necessita de formar uma ligação em $M^{II}-R$, podendo portanto ser uma orbital ligante mais fraca. A ideia fundamental é de que as orbitais h_1 e h_2 não são necessariamente equivalentes.

Desta maneira, a "energia do estado de valência" de M, h_1, h_2 depende da natureza particular das orbitais híbridas h_1 e h_2 .

Para se calcular a energia do estado de valência do átomo M no composto $M^{II}-R$ é, portanto, essencial conhecer-se quais as orbitais híbridas h_1 e h_2 usadas.

Contudo, é certamente inadequado representar as ligações da molécula MR simplesmente pelo termo $\psi(M^{II}-R)$ como se considerou até ao momento, devendo-se pelo menos considerar a contribuição não ligante $\psi(M^{\circ}-R)$. Para efeitos de discussão, a situação pode ser ilustrada muito simplesmente admitindo que $\psi(MR)$ pode ser convenientemente descrita por

$$\psi(MR) = 0.5 \psi(M^{\circ}-R) + 0.5 \psi(M^{II}-R)$$

Pode então admitir-se que não é necessário excitar-se o átomo metálico até ao estado $M^{\circ}-R$, mas que a excitação do átomo metálico é necessária antes da formação da ligação co-valente ($M^{II}-R$). Suponha-se que a energia de excitação do átomo livre $M^{\circ} \rightarrow M^{II}$ (M^{II} , no estado $M, h_1 h_2$) é x . Então, para se formar uma ligação que consiste em 50 % de ($M^{\circ}-R$) e 50 % de ($M^{II}-R$), será necessária uma energia de excitação de $x/2$. A esta contribuição pode chamar-se "energia efectiva do estado de valência".

Pode admitir-se, hipoteticamente, que o processo de formação da ligação se dá em duas fases:

- O átomo metálico é excitado pelo fornecimento de uma certa quantidade de energia geralmente menor que a necessária para o átomo atingir o estado $M, h_1 h_2$;
- A ligação é formada, com libertação de energia.

Inversamente no processo de dissociação $MR \rightarrow M^{\circ} + R$, será necessário fornecer uma certa quantidade de energia para partir a ligação mas, de seguida o átomo passa do estado excitado ao estado fundamental, libertando energia. A energia de dissociação D_2 é uma medida da variação de energia total, como se representa esquematicamente no diagrama da fig. 6.

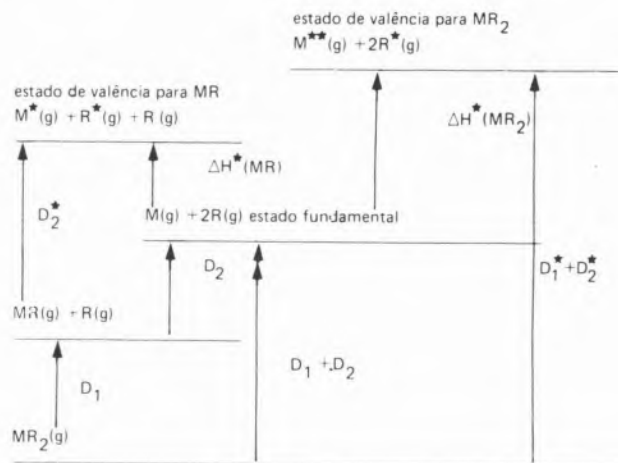


Fig. 6

Diagrama de energias para a dissociação de um composto organometálico MR_2

Considerando agora a molécula MR_2 (por exemplo $HgMe_2$), alguns dos "estados ideais" que podem ser considerados, são:

- | | | | | |
|-------|-------------|---------------------|------------|--------------------------------------|
| (i) | R. | M: | R. | (ausência de ligação efectiva) |
| (ii) | | R: M: R | | (ligações covalentes) |
| (iii) | \bar{R} : | $\overset{++}{M}$ | $:\bar{R}$ | (ligações iónicas) |
| (iv) | | R: $\overset{+}{M}$ | $:\bar{R}$ | (uma ligação covalente e uma iónica) |

podendo portanto escrever-se

$$\psi(MR_2) = a\psi(RM^{\circ}R) + b\psi(R-M^{II}-R) + c\psi(\bar{R} \overset{++}{M} \bar{R}) + \dots$$

Neste caso a energia de excitação do estado de valência (ΔH^*) para o estado $M, h_1 h_2$ (em que $h_1 = h_2 = sp$) não é necessariamente a mesma que a da molécula MR, e portanto os coeficientes de mistura a, b serão certamente diferentes dos do caso de MR. Então "a energia efectiva do estado de valência excitado" será provavel-

mente muito diferente para o átomo nas duas moléculas MR e MR₂. O processo de dissociação MR₂ → M[○] + 2R, está indicado no lado direito do diagrama da fig. 6. Os dois processos de dissociação estão relacionados através da energia de dissociação D₁ e da diferença existente entre (D₁ + D₂) e D₂.

Conclui-se portanto que estas energias de dissociação dependem, em parte, das energias de excitação efectivas do estado de valência (do metal e também dos radicais) as quais por sua vez dependem das orbitais híbridas especificamente usadas nas duas moléculas MR e MR₂ e também das contribuições estruturais representadas por (i) e (iii) nos modelos anteriormente apresentados.

Uma vez que ainda não foi possível calcular devidamente os valores destes factores, não é possível ainda efectuar um cálculo quantitativo exacto destas energias de dissociação. De qualquer maneira, é evidente que a relação entre os valores de D₁ e D₂ não é de simples discussão. Nas moléculas consideradas até ao momento, as ligações ao átomo metálico são todas do mesmo tipo. Há parâmetros que permitem concluir a maneira como a ligação M-C é afectada pela existência de átomos de halogéneo (X) ligados ao metal, como por exemplo em compostos RHgX. A energia de dissociação da ligação M-C, D (R-HgX) foi medida directamente por pirólise para alguns compostos deste tipo.

No caso de a entalpia de formação dos respectivos compostos gasosos ter sido determinada, é possível também efectuar o cálculo de D (R-HgX), através da seguinte relação termoquímica:

$$D(R-HgX) \equiv \Delta H_f^\circ(HgX, g) + \Delta H_f^\circ(R, g) - \Delta H_f^\circ(RHgX, g)$$

Os valores de D (R-HgX) para os compostos MeHgX e EtHgX, X=Cl, Br e I foram calculados por este processo a partir dos valores das entalpias de formação das tabelas 2 e 9 e dos valores $\Delta H_f^\circ(HgCl, g) = 20.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ [8], $\Delta H_f^\circ(HgBr, g) = 24.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ [19] e $\Delta H_f^\circ(HgI, g) = -47.94 \text{ kcal mol}^{-1}$ [8] e são apresentados na tabela 10; os restantes valores desta tabela foram retirados da literatura.

O valor de D (R-HgX) diminui à medida que X varia de Cl para o Br, o que é explicável pela diminuição de electronegatividade do halogéneo.

Comparando D (R-HgX) com D (R-HgR), verifica-se um aumento da energia da ligação Hg-R nos compostos mistos de pelo menos 10 kcal mol⁻¹. Verifica-se que para um dado X, há um aumento na diferença entre D (R-HgX) e D (R-HgR) quando R percorre a série Me, Et, i-Pr.

Esta tendência corresponde à ordem de electronegatividades dada por KHARASCH [87] metil > etilo > isopropilo. Portanto a ligação R-HgX é tanto mais forte quanto

Tabela IX
Entalpias normais de formação, $\Delta H_f^\circ(RHgX, g)$ de alguns compostos do tipo RHgX, em kcal mol⁻¹ [6]

	Me	Et
Cl	-12.3 ± 0.7	-15.5 ± 1.0
Br	- 4.4 ± 0.7	- 7.4 ± 1.0
I	+ 5.2 ± 0.7	+ 3.3 ± 1.0

Tabela X'
Energias de dissociação da ligação R-HgX, D (R-HgX), para alguns compostos do tipo RHgX, em kcal mol⁻¹

X	Me	Et	n-Pr ^(a)	i-Pr ^(a)	Ph ^(b)
Cl	67.3 ± 0.7	61.5 ± 1.4	60.2 ± 4	56.2 ± 5.5	64 ± 6
Br	63.3 ± 0.7	57.3 ± 1.4	57.6 ± 4	54.5 ± 5	62 ± 6
I	61.3 ± 0.7	52.3 ± 1.4	53.1 ± 4.5	49.8 ± 5.5	

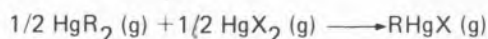
(a) ≡ ref [86]

(b) ≡ ref [85]

mais electronegativo for X e mais electropositivo for R. Segundo SHERIDAM [88] em compostos do tipo RHgX a ligação Hg—Cl tem 62 % de carácter iónico enquanto a ligação Hg—Br somente apresenta 53 %, por isso as ligações em RHgX são consideravelmente influenciadas pela ressonância entre as estruturas covalente R—Hg—X e iónica R—Hg⁺—X⁻. Estas energias de ressonância serão sensíveis a variações de electronegatividade, particularmente de X e em menor extensão de R [89].

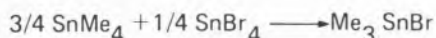
Sabe-se também [90] que na molécula AsMe₃, D (Me—AsMe₂) = 54.5 kcal mol⁻¹ mas, na molécula As(CF₃)₃, D[F₃C—As(CF₃)₂] = 57.4 kcal mol⁻¹, logo a substituição dos grupos metilo por grupos mais electronegativos (grupos trifluormetilo) somente aumenta a energia da ligação As—C de cerca de 3 kcal mol⁻¹, o que está de acordo com a conclusão anteriormente tirada.

O aumento da energia de ligação em compostos mistos conclui-se muito simplesmente pela consideração da reacção de redistribuição em fase gasosa:



Para R=Me e X=Cl, $\Delta H = -6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$, o valor negativo de ΔH indica um aumento da força de ligação no composto misto, que se supõe devido a uma variação do carácter iónico das ligações, não dando, porém, qualquer indicação sobre quais as ligações afectadas.

Semelhantemente para os compostos de estanho, verifica-se também um aumento da energia de ligação nos compostos mistos, o que é evidenciado pelo valor de $\Delta H = -10.8 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ [91] para a reacção:



3 — CARBONILOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Em contraste com os compostos organometálicos dos elementos representativos, com ligações M—C fortes, os elementos de transição formam poucos compostos organometálicos estáveis; JAFFÉ e DOAK [92] e [93] discutiram a instabilidade destes compostos em termos da teoria das orbitais moleculares, chegando à conclusão que o valor dos integrais de sobreposição entre as orbitais híbridas dⁿs dos metais de transição e as orbitais sp³ do carbono é pequeno relativamente, por exemplo, ao integral de sobreposição entre as orbitais sp do zinco

e sp³ do carbono. Portanto, quanto mais alto for o estado de valência do metal mais fracas são as ligações M—C, devido ao relativamente fraco poder de ligação das orbitais híbridas dⁿs. As ligações não podem ser estabilizadas por uma elevada energia de ressonância iónica-covalente, pois a diferença de electronegatividade [94] entre o metal e o carbono não é suficientemente grande. Não podem também ser estabilizadas adoptando um número de coordenação baixo, mantendo o estado de valência alto, devido à incapacidade dos grupos alquilo de formarem ligações π com o metal. Quando tais ligações π se podem formar, como nos carbonilos de metais de transição, formam-se compostos estáveis. Além disso verifica-se a existência de números de coordenação elevados, em tais compostos de coordenação, como por exemplo Cr(CO)₆, Mn₂(CO)₁₀, Fe(CO)₅ e Ni(CO)₄.

Determinações experimentais das entalpias de formação de carbonilos metálicos por calorimetria de combustão permitiram calcular com precisão satisfatória os valores das energias médias de dissociação da ligação M—C para os carbonilos em que M=Ni, Fe, Cr, Mo e W. Estes valores, que foram calculados usando $\Delta H_f^\circ(\text{CO}) = -26.416 \text{ kcal mol}^{-1}$ [7] e para $\Delta H_f^\circ(\text{M,g})$ os valores registados na tabela 2, encontram-se resumidos na tabela 11 e referem-se ao processo



A tabela 11 revela duas tendências nos valores das energias médias de dissociação: o aumento do valor de \bar{D} ao longo da série Cr(CO)₆, Mo(CO)₆, W(CO)₆, e o aumento no valor de \bar{D} de Fe(CO)₅ para Ni(CO)₄. Isto sugere que a estabilidade química destes compostos, tendo uma variação de \bar{D} (M—C), seja devida a factores cinéticos.

Verifica-se por exemplo que, na produção fotoquímica de complexos com ligações M—alqueno, a partir dos hexacarbonilos respectivos, em que a ruptura de uma ligação M—CO para formar radicais M(CO)₅ é um passo importante, a ordem de reactividade dos hexacarbonilos é W(CO)₆ > Mo(CO)₆ > Cr(CO)₆.

A ligação M—CO pode ser formulada em termos de híbrido de ressonância



mas uma descrição segundo a teoria das orbitais moleculares é mais detalhada e provavelmente mais correcta. A

ligação M—CO forma-se a partir de duas contribuições: uma sobreposição dativa de uma orbital σ completa do carbono com uma orbital σ apropriada do metal e de uma segunda sobreposição dativa de uma orbital $d\pi$ completa do metal com uma orbital antiligante vazia $p\pi$ do grupo carbonilo, como está esquematizado na fig. 7.

Este mecanismo de ligação é sinérgico, visto a formação da ligação π conferir a CO uma certa carga negativa, aumentando a sua basicidade, portanto favorecendo a formação da ligação σ ; simultaneamente a formação da ligação σ tende a tornar CO positivo, aumentando portanto o poder aceitador das orbitais π .

É possível interpretar facilmente o valor relativo de $\bar{D}(M-C)$ para $Ni(CO)_4$ e $Fe(CO)_5$. A retrodoação dos electrões d do metal para o carbonilo é favorecida no composto $Ni(CO)_4$, visto na configuração tetraédrica o átomo de níquel ter electrões 3d disponíveis nas quatro posições. O átomo de ferro, no complexo $Fe(CO)_5$, em bipirâmide triangular, tem electrões 3d disponíveis apenas em quatro das cinco posições. Prevê-se portanto um maior grau de retrodoação no composto de níquel do que no de ferro, o que está de acordo com os valores de energia média de dissociação da ligação (M—C) indicados na Tabela XI.

A ligação C—O nos carbonilos é bastante diferente da ligação no monóxido de carbono. COTTON e os seus colaboradores [96] tentaram calcular a energia de reorganização do grupo CO quando um carbonilo se dissocia no átomo metálico e na molécula de CO; o cálculo baseou-se em três parâmetros da ligação C—O:

a) O aumento do comprimento da ligação nos carbonilos, 1.5–1.6 Å comparado com 1.13 Å na molécula de monóxido de carbono;

b) A variação da constante de força;

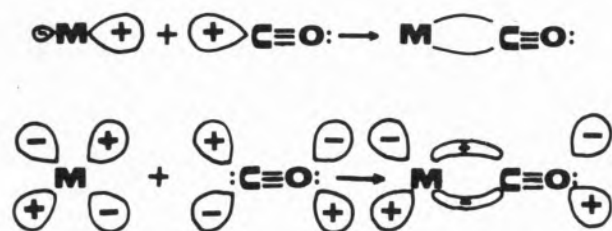


Fig. 7

Diagrama esquemático das orbitais moleculares da ligação M—CO

Tabela XI

Entalpias normais de formação de alguns carbonilos de metais de transição e respectiva energia média de dissociação (valores em kcal mol⁻¹)

Composto	$\Delta H_f^\circ [M(CO)_n, g]$	$\bar{D}(M-C)$
Ni(CO) ₄	-144.1 (a)	35.28
Fe(CO) ₅	-175.4 (a)	28.48
Cr(CO) ₆	-217.3 (b)	25.60
Mo(CO) ₆	-218.0 (a)	36.13
W(CO) ₆	-208.3 (a)	42.13

(a) = ref [8];

b = ref [95]

c) A variação nas frequências "stretching" de I. V. da ligação C—O;

tendo estimado, que da energia média de dissociação, cerca de 32 kcal mol⁻¹ são requeridas para aumentar a força da ligação C—O na dissociação.

Parece que o único carbonilo binuclear, para o qual são conhecidos, até ao momento, dados termoquímicos é o composto $Mn_2(CO)_{10}$, para o qual

$$\Delta H_f^\circ [Mn_2(CO)_{10} (g)] = -386.0 \text{ kcal mol}^{-1} [8], \text{ e}$$

$$D [(CO)_5Mn - Mn(CO)_5] \approx 19 \text{ kcal mol}^{-1} [97].$$

O cálculo de energia de dissociação média da ligação M—CO, a partir destes valores, dos valores das entalpias de formação de CO (g), anteriormente referido, e de Mn (g) (tabela 2) conduz a um valor de $\bar{D}(Mn-CO)$ de ~21 kcal mol⁻¹.

Recebido 20. Dezembro. 1977

AGRADECIMENTOS

M. A. V. R. S. agradece ao Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, a concessão de um subsídio de investigação no âmbito do Centro de Investigação em Química (U.P.).

ABREVIATURAS

- Me – radical metilo
 Et – radical etilo
 n-Pr – radical propilo
 i-Pr – radical isopropilo
 n-Bu – radical butilo
 i-Bu – radical isobutilo
 sec-Bu – radical butilo secundário
 Ph – radical fenilo
 Bz – radical benzilo
 D – energia de dissociação
 \bar{D} – energia média de dissociação
 D* – energia intrínseca de dissociação

BIBLIOGRAFIA

- [1] GUNTZ, A., *Compt. Rend.*, **105**, 673 (1887).
 [2] BERTHELOT, M. P. E., *Compt. Rend.*, **129**, 918 (1899).
 [3] SKINNER, H. A., "Lectures, Monographs, Repts", no.3, Roy. Inst. Chem. London 1958.
 [4] SKINNER, H. A., "Advances in Organometallic Chemistry", **2**, 49 (1964).
 [5] COX, J. D. e PILCHER, G., "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London 1970.
 [6] PILCHER, G., "Thermochemistry of Organometallic Compounds-Containing metal-carbon linkages" em Thermochemistry and Thermodynamics" por H. A. SKINNER, editor, International Review of Science, Physical Chemistry, série 2, vol. 10, Butterworths, London 1975.
 [7] WAGMAN, D. D., et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Technical Note 270-3, U. S. Nat. Bur. Stand., Washington 1968.
 [8] WAGMAN, D. D., et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Technical Note 270-4, U. S. Nat. Bur. Stand., Washington (1969).
 [9] WAGMAN, D. D., et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Technical Note 270-5, U. S. Nat. Bur. Stand., Washington (1971).
 [10] PARKER, U. B., et al., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Technical Note 270-6, U. S. Nat. Bur. Stand., Washington (1971).
 [11] KERR, J. A., *Chem. Review.*, **66**, 465 (1966).
 [12] LEBEDEV, Yu. A., MIROSHNICHENKO, E. A., e CHAIKIN, A. M., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **145**, 1288 (1962), Ed. Ingl. 751.
 [13] FOWELL, P. A. e MORTIMER, C. T., *J. Chem. Soc.*, 3793 (1961).
 [14] LÄUTSCH, W. F., ERZBERG, P. e TROBER, A., *Wiss. Z. Thech. Hochsch. Chem. Leuna-Merseburg*, **1**, 31 (1958).
 [15] CARSON, A. S., HARTLEY, K. e SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1159 (1949).
 [16] LONG, L. H. e NOVRISH, R. G. W., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **A241**, 587 (1949).
 [17] CARSON, A. S., HARTLEY, K. e SKINNER, H. A., *Proc. Roy. Soc.*, London **A195**, 500 (1949).
 [18] CARSON, A. S., CARSON, E. M. e WILMSHURST, B., *Nature*, **170**, 320 (1952).
 [19] HARTLEY, K., PRITCHARD, H. O. e SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 254 (1951).
 [20] BRYCE-SMITH, D. e HOWLETT, K. E., *J. Chem. Soc.*, 1141 (1951).
 [21] COOPS, J., HOIJTINK, C. J. e KRAMER, T. J. E., *Rec. Trav. Chim.*, **72**, 793 (1953).
 [22] FAIRBROTHER, D. M. e SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 956 (1956).
 [23] JOHNSON, W. H., KILDAY, M. V. e PROSEN, E. J., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **65A**, 215 (1961).
 [24] POPE, A. E. e SKINNER, H. A., *J. Chem. Soc.*, 3704 (1963).
 [25] GAL' CHENKO, G. L. e VARUSHCHENKO, R. M., *Zh. Fiz. Kim.*, **37**, 2513 (1963), Ed. Ingl. 1355.
 [26] GAL' CHENKO, G. L., ZAUGOL' NOIKOVA, N. S., SKURATOV, S. M., VASIL' EV, L. S., BUBNOVAND, Yu. N. e MIKLAILOV, B. M., *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **169**, 587 (1966), Ed. Ingl. 715.
 [27] HASELEV, E. A., GARRETT, A. B. e SISLER, H. H., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1136 (1956).
 [28] FINCH, A., GARDNER, P. J., PEARN, E. J. e WATTS, G. B., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1880 (1967).
 [29] PONOMAREV, V. V., ALEKSEEVA, T. A. e AKIMOVA, L. N., *Zh. Fiz. Kim.*, **37**, 227 (1963), Ed. Ingl. 117.
 [30] PAWLENKO, S., *Chem. Ber.*, **100**, 3591 (1967).
 [31] LONG, L. H. e SACKMAN, L. F., *Trans Faraday Soc.*, **54**, 1797 (1958).
 [32] CLARK, W. D. e PRICE, S. J. W., *Can. J. Chem.*, **46**, 1633 (1968).

- [33] PILCHER, G. e CHADWICK, J. D. M., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2357 (1967).
- [34] JOHNSON, W. H., PROSEN, E. J. e ROSSINI, F. D., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **38**, 419 (1947).
- [35] SHAULOV, Yu. Kh., FEDEROV, A. K. e GENGLE, G. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, **43**, 744 (1970).
- [36] SWAIN, H. A., SILBERT, L. S. e MILLER, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2562 (1964).
- [37] POPE, A. E. e SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1404 (1964).
- [38] ADAMS, G. P., CARSON, A. S. e LAYE, P. G., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 113 (1969).
- [39] CARSON, A. S., CARSON, E. M., LAYE, P. G. e STEELE, W. V., *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2459 (1970).
- [40] DAVIES, J. V., POPE, A. E. e SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2233 (1963).
- [41] LAUTSCH, W. E., TROBER, A., ZIMMER, W., MEHNER, L., LINK, W., LEHMANN, H. M., BRADENBERGER, H., KORNER, H., METSCHKER, H. J., WAGNER, K. e KADEN, R., *Z. Chem.*, **3**, 415 (1963).
- [42] GOOD, W. D., SCOTT, D. W., LACINA, J. L. e McCULLOUGH, J. P., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1139 (1959).
- [43] GOOD, W. D., SCOTT, D. W. e WADDINGTON, G., *J. Phys. Chem.*, **60**, 1090 (1956).
- [44] LEBEDEVA, N. D., *Zh. Fiz. Kim.*, **40**, 2725 (1966), Ed. Engl. 1465.
- [45] LONG, L. H. e SACKMANN, J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1606 (1957).
- [46] CHERNICK, C. L. e SKINNER, H. A., *J. Chem. Soc.*, 1401 (1956).
- [47] BEDFORD, A. F. e MORTIMER, C. T., *J. Chem. Soc.*, 1622 (1960).
- [48] LONG, L. H. e SACKMAN, J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1201 (1956).
- [49] MORTIMER, C. T. e SELLERS, P., *J. Chem. Soc.*, 1965 (1964).
- [50] LONG, L. H. e SACKMAN, J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1062 (1955).
- [51] LONG, L. H. e SACKMAN, J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1177 (1954).
- [52] BIRR, K. H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **306**, 21 (1960).
- [53] MERTEN, H. e SCHLÜTER, H., *Ber.*, **69**, 1364 (1936).
- [54] BARNERS, D. S. e MORTIMER, C. T., *J. Chem. Thermodynamics*, **5**, 371 (1973).
- [55] CHAIKIN, A. M., *Zh. Fiz. Khim.*, **36**, 130 (1962).
- [56] LONG, L. H. e CATTANACH, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **20**, 340 (1961).
- [57] BAMFORD, O. H., LEVY, D. L. e NEWITT, D. M., *J. Chem. Soc.*, 468 (1964).
- [58] HATCH, L. F., SUTHERLAND, G. e ROSS, W. J., *J. Org. Chem.*, **14**, 1130 (1949).
- [59] LI, J. C. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1081 (1956).
- [60] THOMPSON, H. W. e LINNET, J. W., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 681 (1936).
- [61] TEES, T. F. S., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 227 (1952).
- [62] CARSON, A. S., STRANKS, D. R. e WILSHURTS, B., *Proc. Roy. Soc.*, London, **A244**, 72 (1958).
- [63] McCULLOUGH, J. P., MESSERLY, J. F., MOORE, R. T. e TODD, S. S., *J. Phys. Chem.*, **67**, 677 (1963).
- [64] DENNIS, L. M., WORK, R. W., ROCHOW, E. G. e CHAMOT, E. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1047 (1934).
- [65] LABBAUF, A., GREENSHIELDS, J. B. e ROSSINI, F. D., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 261 (1961).
- [66] RABINOVICH, I. B., TEL'NOI, V. I., KARAYAKIN, N. V. e RAZUVAEV, G. A., *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, **149**, 324 (1963).
- [67] BULLARD, R. H. e HAUSSMANN, A. C., *J. Phys. Chem.*, **34**, 743 (1930).
- [68] COLEMAN, J. D., SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1721 (1966).
- [69] BUCKLER, E. J. e NORISH, R. G. W., *J. Chem. Soc.*, 1569 (1936).
- [70] CARSON, A. S., LAYE, P. G., SPENCER, J. A. e STEELE, W. V., *J. Chem. Thermodyn.*, **4**, 783 (1972).
- [71] ASTON, J. G., SAGENKAHAN, M. L., SZASZ, G. J., MOESSEN, G. W. e ZUHR, H. F., *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1171 (1944).
- [72] BITTRICH, H. J., KAUER, E., KRAFT, M., SHOEPPE, G., SOELL, W. e ULLRICH, A., *J. Prakt. Chem.*, **17**, 250 (1962).
- [73] ROSENBAUM, E. J. e SANDBERG, C. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1622 (1940).
- [74] FORWARD, M. V., BOWDEN, S. T. e JONES, W. J., *J. Chem. Soc.*, S121 (1949).
- [75] LONG, L. H. e SACKMAN, J. F., *Research*, **8**, S23 (1955).
- [76] LAUTSCH, W. F., TROBEN, A., KORNER, H., WAGNER, K., KADEN, R. e BLASE, S., *Z. Chem.*, **4**, 441 (1964).

- [77] AMBERGER, E., *Chem. Ber.*, **94**, 1447 (1961).
- [78] SKINNER, H. A., "Thermochemie", Colloques Internationaux du C.N.R.S. No. 201, **35**, Marseille, (1971).
- [79] WIELAND, K., *Helv. Chim. Acta*, **24**, 1285 (1941).
- [80] GAYDON, A. G., "Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules", Chapman and Hall, 2nd ed., London, 1953.
- [81] HERZBERG, G., "Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules", Van Nostrand, 2nd ed., New York, 1950.
- [82] CARTER, H. V., CHAPPELL, E. I. e WARHURST, E., *J. Chem. Soc.*, 106 (1956).
- [83] PRICE, S. J. W. e TROTMAN-DICKENSON, A. F., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1208 (1957).
- [84] SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 20 (1949).
- [85] MORTIMER, C. T., *J. Chem. Educ.*, **35**, 381 (1938).
- [86] MORTIMER, C. T., PRITCHARD, H. O. e SKINNER, H. A., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 220 (1952).
- [87] KHARASH, M. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **54**, 674 (1932).
- [88] SHERIDAM, J. e GOOD, W., *J. Chem. Phys.*, **22**, 92 (1954).
- [89] SKINNER, H. A., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **73**, 991 (1954).
- [90] ASYCOUGH, P. B. e EMELEUS, H. J., *J. Chem. Soc.*, 3381 (1954).
- [91] PEDLEY, J. B., SKINNER, H. A. e CHERNICK, C. L., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1612 (1957).
- [92] JAFFÉ, H. H., Abstracts 122nd Meeting, *Amer. Chem. Soc.*, (1952).
- [93] JAFFÉ, H. H. e DOARK, G. O., *J. Chem. Phys.*, **21**, 196 (1953).
- [94] PRITCHARD, H. O. e SKINNER, H. A., *Chem. Rev.*, **55**, 745 (1955).
- [95] CONNOR, J. A., SKINNER, H. A. e VIRMANI, Y., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **68**, 1754 (1972).
- [96] COTTON, F. A., FISCHER, A. K. e WILKINSON, G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 800 (1959).
- [97] BIDINOSTI, D. R. e MCINTYRE, N. S., *Chem. Comm.*, 555 (1966).

ABSTRACT

A review of the thermochemical published data on compounds containing metal-carbon linkages is presented. The strengths of the metal-to-carbon bonds are discussed and numerical values for the mean bond dissociation energies are derived for organo-metallic compounds and for transition-metal carbonyls.



OBTENÇÃO DE IODETO DE NIQUEL (II) ANIDRO

MANUEL A. V. RIBEIRO DA SILVA
MARIA ASSUNÇÃO A. M. C. LIMA

Departamento de Química
Faculdade de Ciências
Porto — Portugal

A obtenção de compostos puros anidros é muitas vezes uma necessidade premente para a realização de alguns trabalhos laboratoriais, como sejam, por exemplo, algumas sínteses de compostos organo metálicos e trabalhos de natureza termoquímica, em que o estabelecimento de ciclos termodinâmicos diversos obriga ao uso de compostos de elevado grau de pureza e composição bem definida, dos quais se conheça a sua entalpia de formação padrão e, eventualmente, de outros parâmetros termodinâmicos. Infelizmente, nem sempre se encontram descritos na literatura métodos de purificação convenientes para alguns desses compostos.

Em particular, no que respeita a halogenetos de níquel, não se encontra descrito qualquer método que permita obter iodeto de níquel anidro em elevado estado de pureza, muito embora haja métodos descritos para obter NiF_2 [1, 2], NiCl_2 [2, 3] e NiBr_2 [2, 4]. As únicas referências encontradas para a obtenção de NiI_2 [2, 5] são vagas e não permitem obter o iodeto de níquel anidro no estado de pureza desejado.

A desidratação do iodeto de níquel hidratado (BDH) foi tentada sem êxito por vários métodos, como sejam: secagem em estufa a 150°C durante 24 horas e secagem em vácuo a 150°C (10^{-2} Torr) durante 4 a 5 horas, mas em qualquer dos casos notou-se decomposição do composto, com formação de iodo metálico.

Em face destes insucessos, utilizou-se o método seguidamente descrito.

Num balão de 200 cm^3 juntou-se iodeto de níquel hidratado (15 g) e dimetoxipropano recém-destilado (100 cm^3), refluxando-se durante cerca de uma hora em corrente de azoto seco. Decantou-se a solução de dimetoxipropano que apresentava uma cor amarela intensa, repetindo-se o processo várias vezes com novas proporções de dimetoxipropano (50 cm^3) até que esta solução começou a apresentar uma cor esverdeada. O dimetoxipropano remanescente foi eliminado por destilação em vácuo (22°C , 10^{-2} Torr) até secagem completa. O NiI_2 foi aquecido ainda durante cerca de 5 horas a 22°C e à pressão de 10^{-2} Torr. O iodeto de níquel finalmente obtido foi armazenado num exsiccador sobre gel de sílica, em atmosfera de azoto.

A pureza de composto foi controlada por análise quelatométrica de níquel com EDTA [6], e por titulação potenciométrica directa do iodeto com nitrato de prata utilizando o eléctrodo indicador de iodeto de prata (PHILLIPS IS-550J) e o método de Gran [7, 8], para a determinação do ponto de equivalência. Análises (Teórico $\text{Ni}=18,78\%$ $\text{I}=81,22\%$, obtido $\text{Ni}=18,79\%$

$I=80,82\%$). Estes resultados analíticos obtidos podem considerar-se bons uma vez que se situam dentro dos limites dos erros dos métodos usados.

Traçou-se um espectro de infravermelho (pastilha de brometo de potássio) que revelou a total ausência de água no produto obtido.

Este processo foi usado repetitivamente neste Laboratório, com obtenção de bons resultados.

Recebido 18. Agosto. 1977

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, a concessão de um subsídio de investigação no âmbito do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] PRIEST, H. F., *Inorg. Synthesis*, **3**, 173 (1950).
- [2] NICHOLLS, D., "Nickel" em "Comprehensive Inorganic Chemistry", ed. Bailar, J. C., Emelius, H. J., Nyholm, R. e Trotman-Dickenson, A. F., parte 42, vol. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973, p. 1109.
- [3] PRAY, A. R., *Inorg. Synthese*, **5**, 153 (1957).
- [4] BAUER, G., "Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie", Ferdinand Enke, vol. II, p. 1345.
- [5] LEVER, A. B. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 149 (1965).
- [6] FLASCHKA, H. A., "EDTA Titrations", Pergamon Press, Oxford (1959).
- [7] GRAN, G., *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- [8] *Orion Research Incorporated Newsletter*, **2**, 49 (1970).



REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

VOLUME 20 1978



<i>Director</i>	A. HERCULANO DE CARVALHO
<i>Editor</i>	C. M. PULIDO
<i>Editores Adjuntos</i>	LUIS FILIPE VILAS-BOAS MAGDA ROMERO
<i>Secretária de redacção</i>	MARIA LUSA BARREIRA
<i>Comissão redactorial</i>	LUIS ALCÁCER ALBERTO AMARAL J. M. PEIXOTO CABRAL JOÃO OLIVEIRA CABRAL JORGE C. G. CALADO R. A. GUEDES DE CARVALHO FERNANDA MADALENA A. COSTA A. ROMÃO DIAS JOSÉ TEIXEIRA DIAS SEBASTIÃO J. FORMOSINHO BERNARDO HEROLD JOSÉ SIMÕES REDINHA JOAQUIM J. B. ROMERO MANUEL ALVES DA SILVA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. A. V. RIBEIRO DA SILVA CÉSAR A. N. VIANA ANTÓNIO V. XAVIER
<i>Subsidiada pelo</i>	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores

Redacção e Administração

Instituto Superior Técnico — Lisboa 1 — Portugal

Gravuras, composição e impressão

Reprografia e Publicações — Universidade do Minho

Capas

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00

Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00; outros países: U. S. \$18.00

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva

índice de autores

- A** ALCÁCER, L. J., HENRIQUES, R. T., LOPES, J. G. — Ionic Conductivity of the Silver Salt of Silver Maleonitriledithiolate 158
- ALVES, I. M. P. L. P.
vd. BOTELHO, A. D. C.
- AMARAL, M. Joaquina S. A., OLIVEIRA, M. Isabel A. — L-Cystine Derivatives. Synthesis of T-Butyl and Benzhydryl Esters of NN'-Bis-Phthaloyl-L-Cystine
- B** BOTELHO, A. D. C., ALVES, I. M. L. — Mecanismo da Desaminação de Aminas Alifáticas pelo Ácido Nitroso.
II — Desaminação da Isobutilamina em ácido acético e em ácido acético diluído com sulfóxido dimetílico 143
- C** CABRAL, J. de O.
vd. LEITE, M. T. P.
- CALHORDA, M. J., DIAS, A. R. — Studies on the Reactivity of the Bis-(η -Cyclopentadienyl) Molybdenum (or Tungsten) System. Some new Complexes with Nitrogen and Nitrogen and Oxygen Donor Atom Ligands 77
- CALHORDA, M. J., DIAS, A. R. — Acid Ionization Constants of Coordinated Ligands 109
- CARVALHO, A. Herculano de — Homenagem 1
- COSTA, A. M. Amorim da — Orientational Relaxation in Liquid Pyridine 30
- CRAVADOR, A., LINCHAMPS, D., PECHER, J — Acidité Relative des Groupes Methylé de la 2,4,6-Collidine dans le Système Phenyl-lithium-Solvants Ethers 65
- CRUZ, Maria das Dores M.
vd. SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da
- CUNDALL, R. B., PEREIRA, L. C. Chainho — Solvent Effects on the Photoluminescence of Benzene- H_6 and Benzene- d_6 at 77 °K 13

- D** DIAS, A. R., ROMÃO, C. J. R. C. — Nucleophilic Attack on Bis-(η^5 -Cyclopentadienyl) Metal Complexes
Part I: Evidence for a Ring to Metal H^- Migration in Mo (IV) and W (IV) 106
- DIAS, A. R., ROMÃO, C. J. R. C. — Nucleophilic Attack on Bis-(η^5 -Cyclopentadienyl) Metal Complexes
Part II: Amidine Formation from Nitrile Complexes of W(IV) 112
- DIAS, A. R.
vd. CALHORDA, M. J.
- E** ELIAS, Anselmo M., GRADE, M. R. Sales' MARQUES, B. Edmée — Absorção da Radiação γ ($E_{m\acute{a}x}=0,662$ MeV) em Líquidos Orgânicos 138
- F** FORMOSINHO, Sebastião J., MIGUEL, Maria da Graça M. — Integração de Equações Cinéticas pelo Método das Cadeias de Markov 125
- FORMOSINHO, Sebastião J., ROSÁRIO, Luís M. Martinho do — Determinação de Concentrações Micelares Críticas por Supressão da Luminescência do Ião Uranilo Excitado 88
- G** GOMES, J. A. N. F. — A Free-Electron Model for the Delocalization Energies of Annulenes 152
- GRADE, M. R. Sales
vd. ELIAS, Anselmo, M.
- GRADE, M. Regina Sales
vd. MARQUES, Branca Edmée
- GUPTA, S. P.
vd. LAL, Keemti
- H** HENRIQUES, R. T.
vd. ALCÁCER, L. J.
- I** IRVING, R. J.
vd. SILVA, M. A. V. Ribeiro da
- L** LAL, Keemti, SINGH, Jai, GUPTA, S. P. — Spectrophotometric Studies on the Interaction of Iron (III) with 3,5-Dichloro-2-Hydroxyacetophenone and its Oxime 10
- LEITÃO, M. Luísa Planas
vd. REDINHA, J. Simões
- LEITE, M. T. P., CABRAL, J. de O. — Complexes with Pyridine Derivatives. VI — Halo- and Pseudo-Halocomplexes of Cobalt (II) and Nickel (II) with 3-Iodopyridine 26
- LIMA, José L. F. da C., MACHADO, A. A. S. C. — Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo de Periodato com o Permutador em Membrana de PVC 70
- LIMA, Maria Assunção A. M. C.
vd. SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da
- LINCHAMPS, D.
vd. CRAVADOR, A.
- LOPES, J. G.
vd. ALCÁCER, L. J.
- M** MACHADO, A. A. S. C.
vd. LIMA, José L. F. da C.
- MARQUES, Branca Edmée, GRADE, M. Regina Sales, RIBEIRO, Fernando Ramoa — Distribuição de Iões Ca^{2+} e Sr^{2+} em Sistemas Heterogéneos Sólido-Líquido 96
- MARQUES, B. Edmée
vd. ELIAS, Anselmo M.
- MIGUEL, Maria da Graça M.
vd. FORMOSINHO, Sebastião J.
- O** OLIVEIRA, M. Isabel A.
vd. AMARAL, M. Joaquina S. A.
- ORO, Luís A.— Synthesis and Protonation of π -Cyclopentadienyl (Carvone) Iridium (I) Studies 21

- P** PECHER, J.
vd. CRAVADOR, A.
- PEREIRA, L. C. Chainho
vd. CUNDALL, R. B.
- R** RANGEL, Maria da Conceição S. S.
vd. SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da
- REDINHA, J. Simões, LEITÃO, M. Luisa Planas
— The Thermodynamics of the Coordination
Reactions of Silver Ion 3
- REIS, Ana Maria M. V.
vd. SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da
- RIBEIRO, Fernando Ramoa
vd. MARQUES, Branca Edmée
- ROMÃO, C. J. R. C.
vd. DIAS, A. R.
- ROSÁRIO, Luís M. Martinho do
vd. FORMOSINHO, Sebastião J.
- S** SILVA, M. A. V. Ribeiro da, IRVING, R. J. — De-
terminação Experimental de Entalpias Molares
de Vaporização de algumas β -Dicetonas 36
- SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da, REIS, Ana Maria
M. V. — Termoquímica da Ligação Metal-Carbo-
na
Parte I — Revisão Crítica de Valores de Energias
de Ligação para Compostos Organo-Metálicos
e Carbonilos de Metais de Transição 47
- SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da, CRUZ, Maria
das Dores M., RANGEL, Maria da Conceição S.
S. — Revisão Crítica de Valores Termodinâmi-
cos Experimentais de Complexos de Dióximas e
Metais de Transição 115
- SILVA, Manuel A. V. Ribeiro da, LIMA, Maria
Assunção A. M. C. — Obtenção de Iodeto de Ni-
quel (II) Anidro 63
- SINGH, Jai
vd. LAL, Keemti

índice de assuntos

- A** ACIDEZ — Acidité Relative des Groupes Methylene de la 2,4,6-Collidine dans le Systhème Phenyl-lithium-Solvants Ethers (A. Cravador, D. Linchamps e J. Pecher) 65
- AMINAS — Mecanismo da Desaminação de Aminoas Alifáticas pelo Ácido Nitroso.
II — Desaminação da Isobutilamina em Ácido Acético e em Ácido Acético Diluído com Sulfóxido Dimetílico (A. D. C. Botelho e I. M. P. L. Alves) 143
- ANULENOS — A Free-Electron Model for the Delocalization Energies of Annulenes (J. A. N. F. Gomes) 152
- C** CÉTONAS — Determinação Experimental de Entalpias Molares de Vaporização de algumas β-Dicetonas (M. A. V. Ribeiro da Silva e R. J. Irving) 36
- QUÍMICA — Integração de Equações Cinéticas pelo Método das Cadeias de Markov (Sebastião J. Formosinho e Maria da Graça M. Miguel) 125
- CISTINA — L-Cystine Derivatives Synthesis of T-Butyl and Benzhydryl Esters of NN'-Bis-Phthaloyl-L-Cystine (M. Joaquina S. A. Amaral e M. Isabel A. Oliveira) 161
- COMPLEXOS — Spectrophotometric Studies on the Interaction of Iron (III) with 3,5-Dichloro-2-Hydroxyacetophenone and its Oxime (Keemti Lal, Jai Singh e S. P. Gupta) 10
- Complexes with Pyridine Derivatives. VI — Halo- and Pseudo-Halocomplexes of Cobalt (II) and Nickel (II) with 3-Iodopyridine (M. T. P. Leite e J. de O. Cabral) 26
- Studies on the Reactivity of the Bis-(η -Cyclopentadienyl) Molybdenum (or Tungsten) System. Some new Complexes with Nitrogen and Nitrogen and Oxygen Donor Atom Ligands (M. J. Calhorda e A. R. Dias) 77
- Nucleophilic Attack on Bis-(η^5 -Cyclopentadienyl) Metal Complexes
Part I: Evidence for a Ring to Metal H⁻ Migration in Mo (IV) and W (IV) (A. R. Dias e C. J. R. C. Romão) 106
- Nucleophilic Attack on Bis-(η^5 -Cyclopentadienyl) Metal Complexes
Part II: Amidine Formation from Nitrile Complexes of W (IV) (A. R. Dias e C. J. R. C. Romão) 112
- Revisão Crítica de Valores Termodinâmicos Experimentais de Complexos de Dióximas e Metais de Transição (Manuel A. V. Ribeiro da Silva, Maria das Dores M. Cruz e Maria da Conceição S. S. Rangel) 115
- Ionic Conductivity of the Silver Salt of Silver Maleonitriledithiolate (L. J. Alcácer, R. T. Henriques e J. G. Lopes) 158
- CONDUTIVIDADE — Ionic Conductivity of the Silver Salt of Silver Maleonitriledithiolate (L. J. Alcácer, R. T. Henriques e J. G. Lopes) 158
- COORDENAÇÃO, REACÇÕES DE — The Thermodynamics of the Coordination Reactions of Silver Ion (J. Simões Redinha e M. Luisa Planas Leitão) 3
- D** DESAMINAÇÃO — Mecanismo da Desaminação de Aminoas Alifáticas pelo Ácido Nitroso.
II — Desaminação da Isobutilamina em Ácido

- Acético e em Ácido Acético Diluído com Sulfóxido Dimetílico (*A. D. C. Botelho e I. M. P. L. Alves*) 143
- DESLOCALIZAÇÃO, ENERGIA DE — A Free-Electron Model for the Delocalization Energies of Annulenes (*J. A. N. F. Gomes*) 152
- DISTRIBUIÇÃO — Distribuição de Iões Ca^{2+} e Sr^{2+} em Sistemas Heterogêneos Sólido-Líquido (*Branca Edmée Marques, M. Regina Sales Grade e Fernando Ramoa Ribeiro*) 96
- E** ELÉCTRODOS — Construção e Avaliação de um Eléctrodo Selectivo de Periodato com o Permutador em Membrana de PVC (*José L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado*) 70
- ENTALPIA — Determinação Experimental de Entalpias Molares de Vaporização de algumas β -Dicetonas (*M. A. V. Ribeiro da Silva e R. J. Irving*) 36
- ESPECTROFOTOMETRIA — Spectrophotometric Studies on the Interaction of Iron (III) 3,5-Dichloro-2-Hydroxyacetophenone and its Oxime (*Keemti Lal, Jai Singh e S. P. Gupta*) 10
- F** FOTOLUMINESCÊNCIA — Solvent Effects on the Photoluminescence of Benzene- H_6 and Benzene- d_6 at 77 °K (*R. B. Cundall e L. C. Chainho Pereira*) 13
- G** GAMA, RADIAÇÃO — Absorção da Radiação γ ($E_{\text{máx}}=0,662$ MeV) em Líquidos Orgânicos (*Anselmo M. Elias, M. R. Sales Grade e B. Edmée Marques*) 138
- H** HOMENAGEM — Homenagem (*A. Herculano de Carvalho*) 1
- I** IONIZAÇÃO, CONSTANTE DE — Acid Ionization Constants of Coordinated Ligands (*M. J. Calhorda e A. R. Dias*) 109
- L** LIGAÇÃO, ENERGIA DE — Termoquímica da Ligação Metal-Carbono
Parte I — Revisão Crítica de Valores de Energias de Ligação para Compostos Organo-Metálicos e Carbonilos de Metais de Transição (*Manuel A. V. Ribeiro da Silva e Ana Maria M. V. Reis*) 47
- LUMINESCÊNCIA — Determinação de Concentrações Micelares Críticas por Supressão da Luminescência do Ião Uranilo Excitado (*Sebastião J. Formosinho e Luís M. Martinho do Rosário*) 88
- M** MARKOV, CADEIAS DE — Integração de Equações Cinéticas pelo Método das Cadeias de Markov (*Sebastião J. Formosinho e Maria da Graça M. Miguel*) 125
- N** NIQUEL — Obtenção de Iodeto de Niquel (II) Anidro (*Manuel A. V. Ribeiro da Silva e Maria Assunção A. M. C. Lima*) 63
- NUCLEÓFILO, ATAQUE — Nucleophilic Attack on Bis-(η^5 -Cyclopentadienyl) Metal Complexes Part I: Evidence for a Ring to Metal H^- Migration in Mo (IV) and W (IV) (*A. R. Dias e C. J. R. C. Romão*) 106
- Nucleophilic Attack on Bis-(η^5 -Cyclopentadienyl) Metal Complexes Part II: Amidine Formation from Nitrile Complexes of W (IV) (*A. R. Dias e C. J. R. C. Romão*) 112
- P** PERMUTA IÓNICA — Distribuição de Iões Ca^{2+} e Sr^{2+} em Sistemas Heterogêneos Sólido-Líquido (*Branca Edmée Marques, M. Regina Sales Grade e Fernando Ramoa Ribeiro*) 96
- PIRIDINA — Complexes with Pyridine Derivatives. VI — Halo- and Pseudo-Halocomplexes of Cobalt (II) and Nickel (II) with 3-Iodopyridine (*M. T. P. Leite e J. de O. Cabral*) 26
- Orientational Relaxation in Liquid Pyridine (*A. M. Amorim da Costa*) 30
- PROTONAÇÃO — Synthesis and Protonation Studies of π -Cyclopentadienyl (Carvone) Iridium (I) (*Luís A. Oro*) 21
- R** REACTIVIDADE — Studies on the Reactivity of the Bis-(η -Cyclopentadienyl) Molybdenum (or

- Tungsten) System. Some new Complexes with Nitrogen and Nitrogen and Oxygen Donor Atom Ligands (*M. J. Calhorda e A. R. Dias*) 77
- RELAXAÇÃO — Orientational Relaxation in Liquid Pyridine (*A. M. Amorim da Costa*) 30
- S** SÍNTESE — Synthesis and Protonation Studies of π -Cyclopentadienyl (Carvone) Iridium (I) (*Luís A. Oro*) 21
- L-Cystine Derivatives. Synthesis of T-Butyl and Benzhydryl Esters of NN'-Bis-Phthaloyl-L-Cystine (*M. Joaquina S. A. Amaral e M. Isabel A. Oliveira*) 161
- SOLVENTE — Solvent Effects on the Photoluminescence of Benzene-H₆ and Benzene-d₆ at 77 °K (*R. B. Cundall e L. C. Chainho Pereira*) 13
- Acidité Relative des Groupes Methylene de la 2,4,6-Collidine dans le Système Phenyllithium-Solvants Ethers (*A. Cravador, D. Linchamps e J. Pecher*) 65
- T** TERMODINÂMICA — The Thermodynamics of the Coordination Reactions of Silver Ion (*J. Simões Redinha e M. Luisa Planas Leitão*) 3
- Revisão Crítica de Valores Termodinâmicos Experimentais de Complexos de Dióximas e Metais de Transição (*Manuel A. V. Ribeiro da Silva, Maria das Dores M. Cruz e Maria da Conceição S. S. Rangel*) 115
- TERMOQUÍMICA — Termoquímica da Ligação Metal-Carbono.
- Parte I — Revisão Crítica de Valores de Energias de Ligação para Compostos Organo-Metálicos e Carbonilos de Metais de Transição (*Manuel A. V. Ribeiro da Silva e Ana Maria M. V. Reis*) 47
- TRANSIÇÃO, METAIS DE — Termoquímica da ligação Metal-Carbono.
- Parte I — Revisão Crítica de Valores de Energias de Ligação para Compostos Organo-Metálicos e Carbonilos de Metais de Transição (*Manuel A. V. Ribeiro da Silva e Ana Maria M. V. Reis*) 47
- Revisão Crítica de Valores Termodinâmicos Experimentais de Complexos de Dióximas e Metais de Transição (*Manuel A. V. Ribeiro da Silva, Maria das Dores M. Cruz e Maria da Conceição S. S. Rangel*) 115
- U** URANILO — Determinação de Concentrações Micelares Críticas por Supressão da Luminescência do Ião Urânio Excitado (*Sebastião J. Formosinho e Luís M. Martinho do Rosário*) 88
- V** VAPORIZAÇÃO — Determinação Experimental de Entalpias Molares de Vaporização de Algumas β -Dicetonas (*M. A. V. Ribeiro da Silva e R. J. Irving*) 36

