

A TERMOQUÍMICA DO SISTEMA (CoCl<sub>2</sub> + ACETONITRILA): UMA COMPARAÇÃO DE TÉCNICAS

Claudio Airoidi, Aécio P. Chagas e Otom A. de Oliveira

*Instituto de Química – UNICAMP  
13.100 – Campinas – S.P.*

(Recebido em 14/04/83)

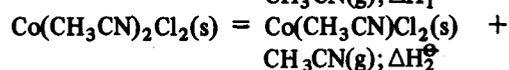
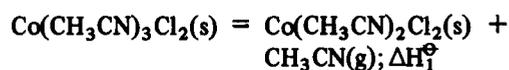
A Química, como toda Ciência experimental, é nortea-da pelo desenvolvimento de técnicas que estão alicerçadas em instrumentos que permitem medidas de exatidão e precisão variáveis. Não só estas duas características dos aparelhos e dos métodos devem ser consideradas, mas também, o objeto que está sendo medido.

Dentro de uma sistemática de trabalho de laboratório, muitas vezes o químico dispõe de mais de uma técnica para a obtenção de um resultado; cabe a ele decidir sobre as melhores condições de sua investigação. Em determinadas circunstâncias o dado é obtido por um único instrumento, que é exatamente aquele disponível no laboratório; porém, tal resultado pode ser comparável com outros dados obtidos em diferentes laboratórios. Esta última possibilidade nem sempre é fácil de ser encontrada para uma determinada técnica.

Os autores desta comunicação<sup>1</sup> publicaram recentemente resultados de pesquisa envolvendo entalpias de reações, cujos valores se prestam a um estudo comparativo de técnicas. Esta é uma relevante ilustração de três técnicas termodinâmicas bem estabelecidas e, ao que consta na literatura, é a primeira comparação feita para um único sistema.

O sistema formado por CoCl<sub>2</sub> e acetonitrila apresenta a formação dos adutos Co(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub> (n = 1, 2 e 3)<sup>2</sup>. Porém, os espectros destes compostos na região do infravermelho mostram que o trisaduto apresenta dois modos de vibração para o ligante<sup>3</sup>, sugerindo que o cobalto situa-se numa vizinhança tetraédrica com uma molécula de acetonitrila não coordenada na rede cristalina. Considerando esta particularidade estrutural, dever-se-ia esperar um comportamento diferente dos ligantes em relação, por exemplo, ao tratamento térmico e conseqüentemente resultaria em diferentes parâmetros termoquímicos para cada ligante.

Os primeiros dados obtidos com este sistema foram através da calorimetria exploratória diferencial (DSC)<sup>2</sup>, seguido de medidas de pressão de vapor<sup>4</sup> e recentemente por meio de calorimetria em solução em nosso laboratório, usando-se um sistema de precisão calorimétrico<sup>5</sup> LKB 8700; os valores englobando estas três técnicas estão na tabela. Os nossos dados resultaram de determinação das variações de entalpias das reações em fase condensada: CoCl<sub>2</sub>(s) + nCH<sub>3</sub>CN(l) = Co(CH<sub>3</sub>CN)<sub>n</sub>Cl<sub>2</sub>(s); ΔH<sub>R</sub>, sendo ΔH<sub>R1</sub><sup>o</sup> = - 22,92 ± 0,78; ΔH<sub>R2</sub><sup>o</sup> = - 34,07 ± 0,80 e ΔH<sub>R3</sub><sup>o</sup> = - 47,32 ± 0,76 kJmol<sup>-1</sup>. A partir dos valores de ΔH<sub>R</sub><sup>o</sup> foram calculadas as variações de entalpias de decomposição (ΔH<sub>D</sub><sup>o</sup>) das reações:



Examinando a Tabela notamos que apenas dois valores de entalpias aparecem com os da DSC<sup>2</sup>, levando à interpretação dos dados termoquímicos à luz da espectroscopia vibracional; assim a perda do ligante não coordenado corresponde a 27,0 kJmol<sup>-1</sup> e, os demais, a 76, 4 kJmol<sup>-1</sup>.

As determinações de pressão de vapor<sup>4</sup> são mais exatas e precisas que as anteriores, porém somente o terceiro ligante (60,4 kJmol<sup>-1</sup>) apresenta ΔH<sub>D</sub><sup>o</sup> comparavelmente maior que os outros dois (- 47 kJmol<sup>-1</sup>), o que leva a suposição de uma equivalência de ligantes. Aliás, as variações Δ(ΔH<sub>R</sub><sup>o</sup>) para adições sucessivas de ligantes apresentam também valores (11 e 13 kJmol<sup>-1</sup>) que contrapõem à hipótese da existência da acetonitrila não coordenada.

Os nossos resultados mostram-se aparentemente menos precisos que os de pressão de vapor, todavia estes valores foram medidos num intervalo de temperatura, enquanto que os primeiros são obtidos à uma única temperatura. O desvio padrão das entalpias calculadas pelas medidas de pressão de vapor é devido aos erros provenientes da medida de pressão e temperatura apenas, não aparecendo os erros devidos à determinação do número de moles, contrariamente à calorimetria, cujo desvio padrão final de ΔH engloba estes últimos erros, além do erro da medida calorimétrica. As diferenças dos valores de ΔH<sub>D</sub><sup>o</sup> para estas duas técnicas não devem ser interpretadas como devidas às diferenças de temperaturas (nota-se que são próximas); ou mesmo como devidas às contribuições dos calores específicos dos sólidos que, como se sabe, variam pouco em pequeno intervalo de temperatura.

A exatidão das medidas pode ser um fator preponderante na comparação de resultados, e aqui acreditamos ser maior para os calorimétricos, por serem determinados à temperatura fixa, além do controle analítico aprimorado das substâncias, sendo que as purezas das mesmas é que, em última palavra, delimitam a exatidão das medidas calorimétricas<sup>6</sup>.

Notemos que a idéia inicial era de resolver um problema estrutural através de uma técnica relativamente simples e rápida, que é a DSC. Após as medidas de pressão de vapor evidenciou-se a discrepância dos resultados. As medidas de

calorimetria em solução já não visaram resolver o problema estrutural, mas elucidar a exatidão e a precisão de diferentes técnicas, cada qual com suas vantagens e desvantagens operacionais. Vale realçar também a importância do controle analítico para uma maior certeza do resultado.

#### Bibliografia

- C. Airoidi, A. P. Chagas and O. A. de Oliveira, *J. Chem. Thermodynamics*, **15**, 153 (1983).
- G. Beech, G. Marr and S. J. Ashcroft, *J. Chem. Soc.*, 2903 (1970).
- B. J. Hathaway and G. H. Holah, *J. Chem. Soc.* 2400 (1964).
- J. A. Maguire, J. J. Banewicz and C. L. Ragan, *J. Chem. Thermodynamics*, **9**, 821 (1977).
- C. Airoidi, A. P. Chagas and F. P. Assunção, *Can. J. Chem.*, **60**, 2132 (1982).
- F. D. Rossini, *J. Chem. Thermodynamics*, **8**, 803 (1976).

#### Tabela

Resultados das determinações termoquímicas, os valores de variação de entalpia e temperatura estão em  $\text{kJmol}^{-1}$  e K.

Técnica (Referência)	$\Delta H_1(T)$	$\Delta H_2(T)$	$\Delta H_3(T)$
DSC (2)	103,4 $\pm$ 2,9 (320)	76,4 $\pm$ 0,9 (350)	—
Pressão de Vapor (4)	155,4 $\pm$ 0,9 (288 a 349)	107,7 $\pm$ 0,7 (298 a 349)	60,4 $\pm$ 0,4 (318 a 354)
Calorimetria (1)	146,74 $\pm$ 1,15 (298,15)	100,35 $\pm$ 1,06 (298,15)	56,04 $\pm$ 0,91 (298,15)

#### NOVIDADE CIENTÍFICA

### SÍNTESE DE 5-OXO-1,2,3,4-TETRAIDRO-[1,4]-AZEPIN-[6,7,1-k $\ell$ ] FENOTIAZINA.<sup>1</sup>

Angelo C. Pinto e Gildásio A. Silva

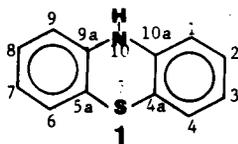
*Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CCS, Bloco H, 21941  
Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

Paulo F.T. Schirch e Richard A. Hollins

*Instituto Militar de Engenharia, Praia Vermelha, RJ, Brasil*

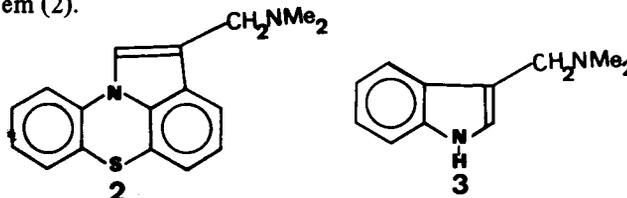
(Recebido em 09/03/83)

A síntese de novos derivados fenotiazínicos com um anel extra ligando as posições 1 e 10 do sistema fenotiazina (1)<sup>2</sup> tem sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa, face à grande aplicabilidade dessas drogas em medicina humana, no tratamento de doenças neuropsiquiátricas.<sup>3</sup>



Dentre as substâncias descritas na literatura, possuidoras de um anel ligando as posições 1 e 10, a 2-dimetil-aminometil-pirrolo-[3,2,1-k $\ell$ ]-fenotiazina (2)<sup>4,5</sup> apresenta características do ponto de vista farmacológico que merecem ser destacadas.

Uma das condições fundamentais para que uma droga fenotiazínica tenha ação neuroléptica (depressora do sistema nervoso central) é a presença de três átomos de carbono entre o nitrogênio do núcleo e o átomo de nitrogênio da extremidade da cadeia. Essa condição estrutural é satisfeita em (2).



A outra característica estrutural de (2) é a presença de um núcleo triptamina (3)<sup>6</sup>, que apresenta atividade estimulante do Sistema Nervoso Central. Assim, a mesma substância possui características estruturais potencialmente antagônicas, ou seja, estimulante e depressora do S.N.C.