

- determining the evolution path and evolution stage of kerogen. In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris Ed. Technip, 1980, cap. 7, p. 191-240.
- ⁴⁹ A. Marchand. La résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) samise em ouvre pour l'étude de kerogen. *Bull. Centre Rech. Pau*. **10**: 253-66, 1976.
- ⁵⁰ B. Durand & J.C. Monin. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris, Ed. Technip. 1980, cap. 4, p. 113-41.
- ⁵¹ D.W. Van Krevelen. *Coal*. Amsterdam, Elsevier, 1981.
- ⁵² B. Alpern. Pétrographie du kérogen. In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*; Paris, Ed. Technip, 1980, cap. 11, p. 339-70.
- ⁵³ E.M. Galimov. C^{13}/C^{12} in kerogen. In: B. Durand, ed., *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Paris, Ed. Technip, 1980, cap. 9, p. 271-98.
- ⁵⁴ J.F. Grayson. Microspectrofluorescence and kerogen liquefaction. In: J. Brooks, ed., *Organic maturation studies and fossil fuel exploration*. London, Academic Press, 1981. p. 343-9.
- ⁵⁵ J.A. Gransch & E. Eisma. Characterization of the insoluble organic matter of sediments by pyrolysis. *Advan. Org. Geochem., Proc. Int. Congr. 2nd, 1966* p. 407-26, 1967.
- ⁵⁶ C. Barker. Pyrolysis techniques for source rock evolution. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **58**(11,I): 2349-61, 1974.
- ⁵⁷ G.E. Claypool & I.R. Kerr. Thermal analysis technique for source rock evaluation; quantitative estimation of organic richness and effects of lithologic variation. *Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull.* **60**: 608-12, 1976.
- ⁵⁸ B.P. Tissot & D.H. Welte. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin, Springer Verlag, 1978.
- ⁵⁹ C. Costa Neto. Geochemistry of Brazilian Oil Shales. *ACS Symp. Ser.* (230): 13-35, 1983.
- ⁶⁰ A. Ambles; M.V. Djuricic; D. Vitorovic. Nature of kerogen from the Green River (USA) shale based on the character of the products of a forty-step alkaline permanganate oxidation. Evidence from soluble acids. *Glas. Hem. Drus. Beograd.*, 1981, 46(6).

REVISÃO

ENTALPIAS DE LIGAÇÃO METAL DE TRANSIÇÃO-LIGANDO EM COMPLEXOS DO TIPO $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$ *

J.A. Martinho Simões

Centro de Química Estrutural, Complexo I – Instituto Superior Técnico;
1096 Lisboa Codex (Portugal)

ABSTRACT

A method for evaluating transition metal-ligand bond enthalpies in complexes of the type $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$ is described. This method, which relies on the standard enthalpies of formation of the complexes in the gas phase and on theoretical calculations of reorganization energies, can be used to estimate enthalpies of formation of other organometallic substances and to predict the energetics of reactions involving the formation and the fission of M-L bonds.

RESUMO

Descreve-se um método de cálculo de entalpias de ligação metal de transição-ligando em complexos do tipo $M(\eta^5-C_5H_5)_2L_2$, com base nas suas entalpias de formação na fase gasosa e em energias de reorganização de frag-

mentos, obtidas teoricamente. Discute-se a utilização desse método com vista à estimativa de entalpias de formação de compostos organometálicos e à previsão da energética de reações envolvendo a quebra e a formação de ligações M-L.

1. INTRODUÇÃO

A constante de equilíbrio de uma reação química, em determinadas condições de pressão e de temperatura, pode ser prevista se as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes forem conhecidas. No entanto, são vulgares os casos em que o "peso" da variação do termo entrópico ($T\Delta S$) no valor de ΔG é desprezável face à variação de entalpia (ΔH), em particular se a temperatura não for muito elevada. Nestas condições, as entalpias de formação dos produtos e dos reagentes bastam para definir a termodinâmica do proces-

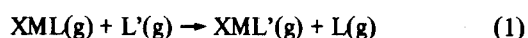
*Versão modificada de conferências proferidas na Universidade Estadual de Campinas, na Universidade Estadual Paulista (Araraquara), na Universidade de S. Paulo (S. Paulo) e na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, em Novembro de 1985.

so, ou seja, para quantificar a estabilidade dos reagentes face aos produtos.

O número de valores de entalpias de formação de substâncias orgânicas que se encontram publicados ultrapassa os três milhares^{1,2}. Esta enorme quantidade de dados incentivou alguns investigadores a procurar estabelecer correlações, com o duplo objectivo de racionalizar esse conjunto de valores e de utilizar tais correlações para estimar com rigor entalpias de formação de moléculas que não tivessem sido estudadas no laboratório. De entre as correlações propostas destacam-se as devidas a Laidler, a Benson, a Allen³ e, mais recentemente, a Pedley². Por exemplo, uma previsão de uma entalpia de formação pelo método de Laidler é feita adicionando várias parcelas, uma por cada ligação química da molécula em causa. Um "termo de Laidler" (assim se designa cada parcela) traduz, portanto, a entalpia da ligação a que respeita.

O desenvolvimento espectacular da química dos metais de transição nos últimos quinze anos foi devido, em grande parte, às numerosas aplicações de muitos destes elementos em processos catalíticos de interesse industrial⁴. No entanto, a síntese de uma imensidade de compostos organometálicos, envolvendo uma grande variedade de metais e de ligandos orgânicos e inorgânicos, não foi inicialmente acompanhada por um número substancial de medidas de entalpias de formação desses complexos. Isto é normalmente justificado pelo fato de os métodos experimentais utilizados para lidar com moléculas orgânicas (calorimetria de combustão de bomba estática) se mostrarem inadequados para estudos de moléculas organometálicas⁵.

Embora existam hoje na literatura algumas centenas de valores de entalpias de formação de complexos e de fragmentos (íons e radicais) organometálicos, é altamente improvável que se encontrem dados necessários para prever a entalpia de uma determinada reação envolvendo aquele tipo de substâncias. Por outro lado, são muitas as reações organometálicas entre moléculas (como, por exemplo, espécies transientes), cujo estudo termoquímico direto é praticamente impossível. Assim, é essencial desenvolver um método de previsão, à semelhança do que aconteceu para moléculas orgânicas. A definição de uma estratégia apresenta, contudo, algumas dificuldades, entre as quais a mais óbvia é consequência do relativamente pequeno conjunto de dados disponíveis, em particular se se atender ao elevado número de metais e de ligandos. É atualmente inviável tentar elaborar um esquema do tipo dos mencionados atrás. Uma alternativa, menos ambiciosa mas eficaz, poderá consistir na estimativa não de entalpias de formação mas apenas de entalpias de ligação metal-ligando. Este ponto é ilustrado pelo cálculo de entalpia associada à reação.



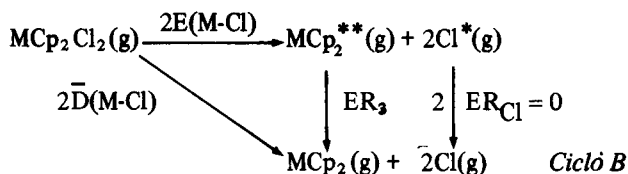
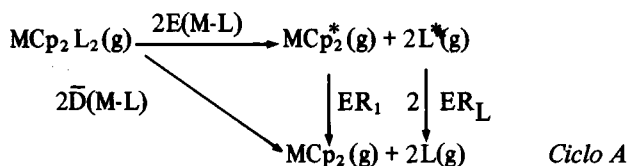
onde M é um metal de transição e X, L, L' são ligandos. A variação de entalpia é simplesmente dada pela diferença entre as entalpias de dissociação $D(\text{XM-L}) - D(\text{XM-L}')$. Por outras palavras, não são necessários os valores das entalpias de formação das moléculas XML e XML' [ou as entalpias de dissociação $D(\text{LM-X})$ e $D(\text{L'M-X})$] para calcular ΔH .

O objetivo do presente artigo é precisamente o de descre-

ver, de forma resumida, o método de previsão de entalpias de ligação metal-ligando que se tem procurado desenvolver no Instituto Superior Técnico, durante os últimos anos.

2. DESCRIÇÃO DO MÉTODO

Considere-se uma molécula do tipo MCp_2L_2 , em que M é um metal de transição, Cp um anel ciclopentadienilo ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) e L um ligando mono ou poliatômico (H, halogênio, alquilo, arilo, etc.). O conteúdo energético desse complexo é usualmente dado através de sua entalpia de formação no estado gasoso, cujo valor é acessível experimentalmente através de medidas calorimétricas complementadas por medidas (ou por estimativas) da sua entalpia de sublimação. O valor de $\Delta H_f^0(\text{MCp}_2\text{L}_2, \text{g})$ pode ser utilizado para calcular as entalpias das ligações M-Cp e M-L se dele forem subtraídos os conteúdos energéticos (entalpias de formação) dos fragmentos M, Cp e L. Uma vez que nas séries de complexos MCp_2L_2 a parte MCp_2 se mantém, o nosso interesse é obter as entalpias correspondentes a M-L, o que pode ser conseguido com o auxílio dos Ciclos A e B, dos quais decorrem as equações 2 e 3.



$$E(\text{M-L}) = E(\text{M-Cl}) + \Delta H_f^0(\text{L}^*, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{Cl}, \text{g}) - [\Delta H_f^0(\text{MCp}_2\text{L}_2, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{MCp}_2\text{Cl}_2, \text{g})]/2 + (\text{ER}_3 - \text{ER}_1)/2 \quad (2)$$

$$\bar{D}(\text{M-L}) = E(\text{M-Cl}) + \Delta H_f^0(\text{L}, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{Cl}, \text{g}) - [\Delta H_f^0(\text{MCp}_2\text{L}_2, \text{g}) - \Delta H_f^0(\text{MCp}_2\text{Cl}_2, \text{g})]/2 + \text{ER}_3/2 \quad (3)$$

Nos ciclos e nas equações são utilizados dois conceitos distintos de entalpias de ligação. Aparecem, por um lado, as grandezas $\bar{D}(\text{M-L})$ e $\bar{D}(\text{M-Cl})$ que se referem à entalpia de dissociação média dos ligandos L e Cl, e, por outro, as grandezas $E(\text{M-L})$ e $E(\text{M-Cl})$, chamadas termos de entalpia de ligação, que se distinguem das primeiras porque refletem a entalpia de dissociação do complexo segundo um processo no qual apenas foram quebradas as ligações M-L ou M-Cl, sem envolver reorganização dos fragmentos para os estados fundamentais respectivos. Por exemplo, se L for o grupo metilo, L* no Ciclo A significa que o radical CH_3 mantém a geometria do complexo inicial, ou seja, uma estrutura aproximadamente piramidal. A grandeza ER_L , também representada no Ciclo A, traduz, assim, a diferença de entalpia do CH_3 livre, no seu estado fundamental (D_{3h})⁶ e o CH_3 tetraédrico. A este processo de reorganização (ou de relaxa-

ção) chamaremos *entalpia* ou *energia de reorganização*. Como pode observar-se nos ciclos, existem outras energias de reorganização aí definidas, nomeadamente ER_1 e ER_3 . Ambas respeitam à relaxação dos fragmentos MCp_2 , mas o "reagente" no caso de ER_1 provém do complexo MCp_2L_2 e, no caso de ER_3 , da molécula MCp_2Cl_2 . Quanto a ER_{Cl} , admite-se numa primeira aproximação e de acordo com Sanderson^{7,8}, que é igual a zero.

A diferença fundamental entre as entalpias médias de dissociação (\bar{D}) e os termos de entalpia de ligação (E) é que estes não contêm as energias provenientes da reorganização dos fragmentos. Uma vez que tais energias são fatores extrínsecos à "força" das ligações M-L e M-Cl, os termos de entalpia de ligação surgem claramente como os mais adequados para reflectir essa "força" e, portanto, para serem usados em eventuais tentativas de correlação entre entalpias de ligação e outros parâmetros estruturais como distâncias internucleares, constantes de força, etc.. Outras vantagens que advêm da utilização deste conceito tornar-se-ão aparentes ao longo do presente artigo.

Um dos principais obstáculos ao cálculo de $E(M-L)$ e de $\bar{D}(M-L)$ é levantado pela necessidade de se conhecerem as entalpias de formação das espécies MCP_2^* e MCp_2 . O Ciclo B, envolvendo a molécula MCp_2Cl_2 , serve precisamente para contornar essa dificuldade: as duas grandezas em causa foram substituídas por $E(M-Cl)$ e pela diferença $(ER_3 - ER_1)/2$, ou por $E(M-Cl)$ e por $ER_3/2$. O problema de cálculo de $E(M-L)$ e de $\bar{D}(M-L)$ fica assim dependente do conhecimento de $E(M-Cl)$, de $\Delta H_f^0(L^*, g)$, de ER_1 e de ER_3 .

Se, como acima foi referido, os termos de entalpia de ligação (E) correlacionarem com distâncias internucleares, poderá ser uma boa aproximação tomar o valor de $E(M-Cl)$ no complexo MCp_2Cl_2 igual ao valor de $E(M-Cl)$ na molécula MCl_n , desde que os comprimentos das ligações M-Cl sejam semelhantes. Isto observa-se, por exemplo, para $M = Ti$ e $n = 4$, e para $M = Mo, W$ e $n = 6$ ⁹. Assim, para estes casos, faz-se

$$\begin{aligned} E(Ti-Cl) &= \bar{D}(Ti-Cl) && \text{em } TiCl_4 \\ &= E(Ti-Cl) && \text{em } TiCp_2Cl_2 \end{aligned} \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} E(Mo-Cl) &= \bar{D}(Mo-Cl) && \text{em } MoCl_6 \\ &= (Mo-Cl) && \text{em } MoCp_2Cl_2 \end{aligned} \quad (4b)$$

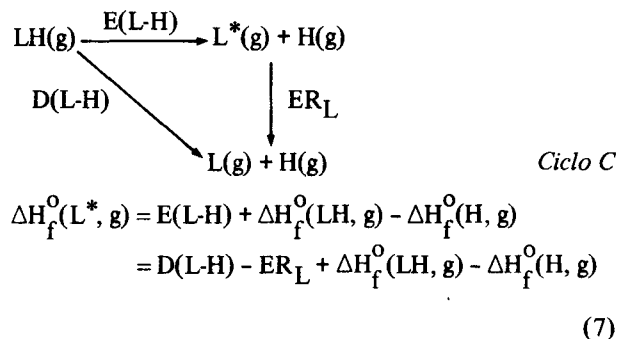
$$\begin{aligned} E(W-Cl) &= \bar{D}(W-Cl) && \text{em } WCl_6 \\ &= E(W-Cl) && \text{em } WCp_2Cl_2 \end{aligned} \quad (4c)$$

Mesmo que as equações 4 fossem irrealistas, elas implicariam apenas um erro constante em $E(M-L)$ e em $D(M-L)$ para uma série de diferentes ligandos e para um dado metal, isto é, os valores das entalpias de ligação viriam corretos para cada metal, a menos de um fator de escala. O problema do cálculo de $E(M-Cl)$ fica assim resolvido (equações 5 e 6), pois as entalpias de formação das moléculas MCl_n são conhecidas e aquele termo na molécula MCl_n é igual a $\bar{D}(M-L)$, uma vez que, tal como referido a propósito do Ciclo A, as entalpias de reorganização de átomos são nulas.



$$\begin{aligned} E(M-Cl) &= \bar{D}(M-Cl) \\ &= [\Delta H_f^0(M, g) + n\Delta H_f^0(Cl, g) - \Delta H_f^0(MCl_n, g)]/n \end{aligned} \quad (6)$$

O método usado para determinar as entalpias de formação dos ligandos não-reorganizados, $\Delta H_f^0(L^*, g)$, é bastante mais polémico que as hipóteses formuladas nas equações 4. Admita-se, em primeiro lugar, que a geometria do fragmento L^* é idêntica no complexo MCp_2L_2 e na molécula LH. Se assim for, aquela entalpia de formação pode ser obtida através da equação 7, que é consequência do Ciclo C.



O problema centra-se agora na determinação de $E(L-H)$. De acordo com o que foi referido, aquele termo reflete a "força" da ligação L-H e distingue-se da entalpia de dissociação $D(L-H)$ por não ter em conta a energia de reorganização de L^* , a qual terá necessariamente que ser negativa, ou seja, o processo de relaxação é exotérmico. ER_L pode em princípio ser obtido com o auxílio de cálculos do tipo semi-empírico ou *ab initio*, após optimização da geometria de L. Este método tem o atrativo de não utilizar aqueles modelos teóricos para prever valores absolutos de energias — o que freqüentemente dá resultados pouco fiáveis — mas apenas para calcular uma *diferença* entre as energias de L e de L^* . Com o valor de ER_L assim obtido e se $D(L-H)$ for conhecido — o que acontece para um razoável número de moléculas¹⁰ — é possível determinar $\Delta H_f^0(L^*, g)$. Infelizmente não existem até hoje na literatura estudos onde as energias de L e de L^* sejam comparadas. Por isso, houve que adaptar um outro método de cálculo de $\Delta H_f^0(L^*, g)$, que se baseia na estimativa de um valor para $E(L-H)$.

O conceito de termo de entalpia de ligação foi usado, embora com diversas designações, por vários autores. Já em 1945 Skinner publicou um artigo onde mostrava que estes termos correlacionam com distâncias internucleares (r) através de equações do tipo $E = ar^{-b}$ (a e b são constantes)¹¹. Laidler construiu o seu esquema previsivo, mencionado atrás, com base em termos de entalpia de ligação^{3,12}. Sanderson, com o auxílio do seu postulado da igualização de eletronegatividades (hoje plenamente fundamentado¹³, calculou valores de E para centenas de ligações envolvendo uma grande variedade de elementos^{7,8}. Qualquer uma destas três vias poderá ser usada para determinar o valor de $E(L-H)$. De fato, observa-se, em geral, uma concordância muito satisfatória entre os resultados obtidos pelos três métodos¹⁴. Optamos, sempre que possível, pelo esquema de Laidler, essencialmente porque este método é o de utilização mais simples e o mais adequado para estimar entalpias de formação de substâncias orgânicas. Os

seus termos encontram-se listados³ e torna-se assim fácil calcular a grandeza pretendida, $\Delta H_f^0(L^*, g)$.

A opção de se usar o esquema de Laidler (ou qualquer dos restantes) para contornar o problema da inexistência de dados de energia de L e de L* tem um preço. Como se pode ver na Tabela 1, os termos de Laidler conduzem, em alguns casos, a valores positivos para as energias de reorganização — o que é totalmente desprovido de significado. À primeira vista, estes resultados são inseparados, atendendo a que, de fato, um termo de Laidler traduz a “força” da ligação a que respeita, não incluindo, portanto, a energia de reorganização de L*. A origem da discrepância não está ainda totalmente esclarecida e a sua discussão não cai no âmbito do presente artigo. Apenas se refere que ela se relaciona com a adoção da hipótese da energia de relaxação de um fragmento monoatômico ser igual a zero. Cálculos recentes, realizados pelo método MINDO-3, permitiram obter valores de ER_L para alguns radicais da Tabela 1 e os resultados, embora preliminares, sugerem que os termos de Laidler, e, portanto, $\Delta H_f^0(L^*, g)$, estão afetados por um “erro” aproximadamente constante¹⁵. Contudo, se não perdermos de vista que o objetivo de todo este tratamento é o de desenvolver um método de estimativa de entalpias de ligação metal-ligando (ou de entalpias de formação de complexos organometálicos), a decisão de se usarem termos de Laidler na equação 7, embora possa retirar algum significado aos valores de E(M-L) obtidos, não lhes rouba utilidade. A via alternativa do cálculo teórico de ER_L , atualmente a ser explorada, poderá evitar aquele inconveniente.

TABELA I

Termos de Laidler, E(L-H), entalpias de dissociação, D(L-H), e energias de reorganização, ER_L . Valores em kJ mol^{-1} .

LH	L	D(L-H) ^a	E(L-H) ^b	ER_L
CH ₄	CH ₃	439,7	415,8	23,9
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅	410,9	410,8	0,1
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅	464,0	420,6	43,4
C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	368,2	410,8	-42,6

^aValores de ref. 10

^bValores de ref. 3. Para o metano $E(C-H) = \bar{D}(C-H)$.

Um ponto que ficou por esclarecer prende-se com a hipótese de a estrutura do fragmento L* ser idêntico no complexo MCp_2L_2 e na molécula LH. Se tal não acontecer, o valor de $\Delta H_f^0(L^*, g)$ obtido pelo método descrito terá que ser corrigido pela adição de um fator que corresponde à diferença de energias entre as duas estruturas. Para muitos ligandos esta diferença é desprezável, mas existem casos em que se torna essencial considerá-la. Um exemplo é dado pelo fragmento N₃. Cálculos realizados pelo método de Hückel alargado indicam que a diferença de energia

deste radical com a geometria que possui no complexo $TiCp_2(N_3)_2$ e em N₃H é cerca de -48 kJ mol^{-1} ¹⁶.

A utilização das equações 2 e 3 requer ainda o conhecimento das energias de reorganização ER_1 e ER_3 (ver Ciclos A e B), que se referem a diferenças de geometrias de fragmentos MCp_2 . Uma vez mais temos que recorrer a modelos teóricos para resolver o problema. Dado o número elevado de átomos e de elétrons daquelas espécies, é difícil o uso de métodos sofisticados. Por outro lado, a aplicação de modelos como o MINDO-3 não é viável, dado que os parâmetros para metais de transição como o molibdênio, o tungstênio e o titânio não se encontram determinados. O método de Hückel alargado, desenvolvido por Hoffmann e colaboradores e extensivamente utilizado em estudos envolvendo o tipo de fragmentos em causa¹⁷, surge como uma alternativa viável para o cálculo pretendido. Embora os resultados quantitativos obtidos com este método devam ser considerados com as devidas reservas, e independentemente de, no futuro, se recalcularem os valores de ER_1 e ER_3 por vias mais sofisticadas, é importante sublinhar três fatos em defesa da opção tomada. Em primeiro lugar, não existe necessariamente uma correlação entre a qualidade dos resultados de um modelo teórico e o seu nível de sofisticação. Abundam exemplos disso na literatura, havendo até situações em que o método de Hückel alargado é o que origina valores de energia mais concordantes com os experimentais¹⁸. Em segundo lugar, além de ER_1 e ER_3 serem já diferenças de energia, no caso da equação 2 precisa-se apenas o valor de $(ER_1 - ER_3)/2$. Por último, as muitas estruturas conhecidas para complexos do tipo MCp_2L_2 indicam que, para cada metal, as distâncias MCp são aproximadamente constantes¹⁹; embora os ângulos $CpMCp$ o sejam também (cerca de 130°), observam-se variações significativas em alguns casos, como se vê na Tabela 2. Ora o método de Hückel alargado é muito mais adequado para estudar alterações de ângulos que de distâncias²⁰.

Nas figuras 1 e 2 representam-se as energias dos fragmentos MCp_2 em função do ângulo $Cp-M-Cp$ (θ) para $M = Mo$ e $M = Ti$, respectivamente. A forma de cada uma destas curvas é facilmente compreendida através da variação de energia dos orbitais fronteira daqueles fragmentos¹⁶. Aqui apenas se deseja sublinhar que o ângulo θ correspondente ao mínimo de energia da curva para o $TiCp_2$ ($\theta = 140^\circ$) é bastante próximo do mesmo ângulo nos complexos $TiCp_2L_2$ e $TiCp_2Cl_2$, o que implica que as energias de reorganização ER_1 e ER_3 serão pequenas (Tabela 2). Pelo contrário, no caso de metais com quatro elétrons d, como o molibdênio (II) ou o tungstênio (II), o estado fundamental do fragmento MCp_2 tem uma geometria do tipo do ferroceno, isto é, os mais ciclopentadienilo são paralelos, o que origina maiores valores para aquelas energias de reorganização (Tabela 2).

3. APLICAÇÕES E TESTES

Descreveu-se, nas suas linhas gerais, o método de obtenção de E(M-L) e de $\bar{D}(M-L)$. É agora altura de o aplicar e de

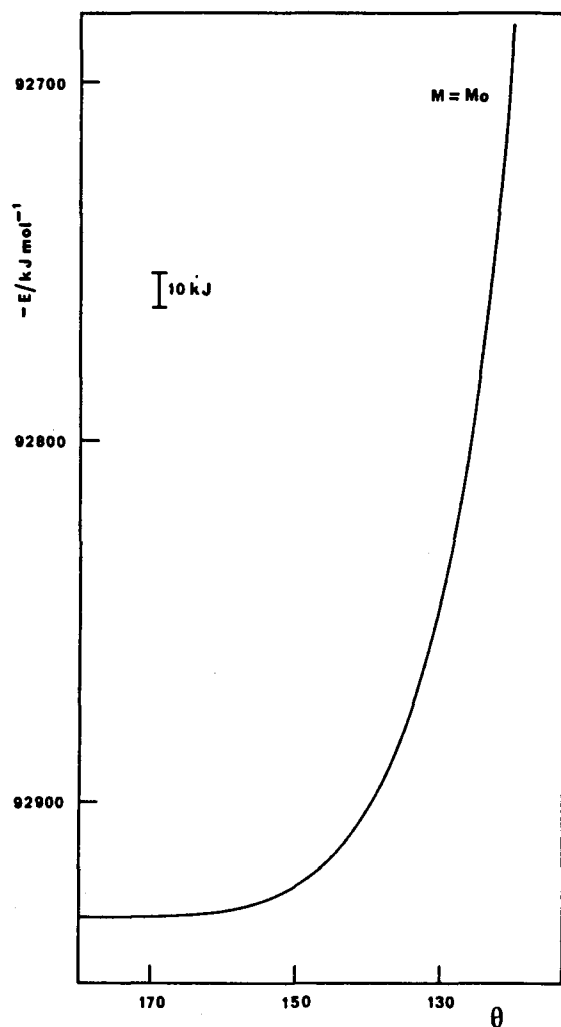
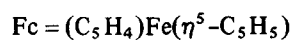


Fig. 1 Energia total do fragmento MoCp₂ em função do ângulo Cp-Mo-Cp.

TABELA II

Ângulos θ (em graus) e energias de reorganização ER₁ e ER₃ (em kJ mol⁻¹).

Complexo	θ	ER ₃ /2	(ER ₃ -ER ₁)/2
TiCp ₂ Cl ₂	131,0	-5	-
TiCp ₂ Ph ₂	135,9	-	-5
TiCp ₂ Fc ₂	131,2	-	-1
MoCp ₂ Cl ₂	130,5	-41	-
MoCp ₂ H ₂	145,8	-	-33



o testar, utilizando o conjunto de valores disponíveis de entalpias de formação de moléculas do tipo MCp₂L₂.

Na Tabela 3 mostram-se entalpias de ligação titânio-carbono naqueles complexos, calculadas através das equa-

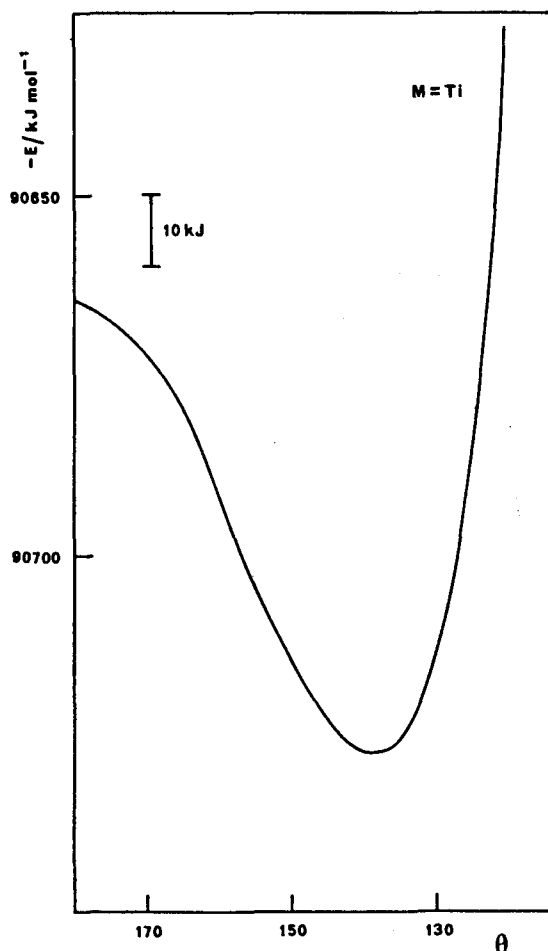


Fig. 2 Energia total do fragmento TiCp₂ em função do ângulo Cp-Ti-Cp.

ções 2 e 3. Deixando de parte a análise de cada um desses resultados, já feita noutros locais²¹, dois fatos sobressaem do conjunto: primeiro, os termos de entalpias de ligação variam numa gama muito mais estreita (274 a 305 kJ mol⁻¹) que as entalpias de dissociação média (237 a 349 kJ mol⁻¹); segundo, os valores de E(Ti-C) nas moléculas TiL₄ são semelhantes aos dos complexos de bis-ciclopentadienilo. Atendendo à diversidade de ligandos da Tabela 3, estas duas observações podem levar-nos a concluir que os termos de entalpia de ligação Ti-C são suficientemente constantes para que se fale de um valor médio de E para ligações σ entre o titânio e o carbono. Se assim for, torna-se fácil prever entalpias de formação de outras moléculas contendo aquelas ligações.

O fato de E(Ti-C) serem semelhantes nos complexos e nas moléculas TiL₄ é compatível com a hipótese descrita pela equação 4a, na qual se admitiu que E(Ti-Cl) é igual nas moléculas TiCp₂Cl₂ e TiCl₄ (431 kJ mol⁻¹). O valor de E(Ti-Bz) no complexo de bis-ciclopentadienilo foi obtido com base numa entalpia de formação determinada por calorimetria de combustão de bomba estática²², método pouco adequado para lidar com este tipo de substâncias. Isto pode explicar o seu ligeiro afastamento de E(Ti-Bz) em TiBz₄. Uma alternativa é a de invocar efeitos estereoquímicos mais pronunciados nesta última molécula.

TABELA III
Entalpias de ligação Ti-C^a. Valores em kJ mol⁻¹.

	L	$\bar{D}(\text{Ti-C})$	E(Ti-C)
TiCp ₂ L ₂	Me	298	274
	Ph	331	287
	Fc	(334)	281
	Bz	237	280
	3-MeC ₆ H ₄	342	299
	4-MeC ₆ H ₄	341	297
	4-CF ₃ C ₆ H ₄	340	297
	4-MeOC ₆ H ₄	349	305
TiL ₄	Bz	214	257
	Me ₃ SiCH ₂	266	262

^aPara os complexos de bis-ciclopentadienilo os valores de \bar{D} e de E não estão afetados pelas correções ER₃/2 e (ER₃-ER₁)/2, respectivamente.

Os valores apresentados na Tabela 4, referentes a ligações titânio-oxigênio, evidenciam um comportamento semelhante aos da Tabela 3: E(Ti-O) varia numa gama de cerca de 30 kJ mol⁻¹, comparada com 100 kJ mol⁻¹ para D(Ti-O). Por outro lado, verifica-se que os termos de entalpias de ligação titânio-oxigênio em compostos do tipo Ti(OR)₄ (R = alquilo), cujo valor médio é cerca de 466 kJ mol⁻¹²³, são também comparáveis com os determinados para os complexos TiCp₂L₂, sugerindo uma vez mais que a hipótese 4a é razoável.

TABELA IV
Entalpias de ligação Ti-O em moléculas do tipo TiCp₂L₂^a. Valores em kJ mol⁻¹.

L	$\bar{D}(\text{Ti-O})$	E(Ti-O)
PhO	373	462
2-MeC ₆ H ₄ O	365	454
3-MeC ₆ H ₄ O	341	430
4-MeC ₆ H ₄ O	368	457
2-ClC ₆ H ₄ O	351	440
PhCOO	440	455
CCl ₃ COO	446	464
CF ₃ COO	433	451

^aVer nota da Tabela 3.

Convém sublinhar que as entalpias de ligação das Tabelas 3 e 4 não foram corrigidas com as energias de reorganização ER₁ e ER₃. Aceitando o valor de ER₃/2 da Tabela 2 para o titânio (-5 kJ mol⁻¹), esta pequena correção

aplicar-se-á a todos os resultados de D(Ti-L). Para E(Ti-L) o problema não é aparentemente tão simples, uma vez que se desconhecem, na maior parte dos casos, as estruturas dos complexos e, portanto, os valores dos ângulos Cp-Ti-Cp. Contudo, basta recordar o que atrás foi dito a propósito da Tabela 2 e da Figura 2 para concluir que, nas situações em causa, as correções (ER₁-ER₃)/2 serão desprezíveis.

Tal como foi referido, e ilustrado na Tabela 3, as considerações anteriores podem ser não aplicáveis a fragmentos MCp₂ quando M for um metal com quatro elétrons d. Para o caso do molibdênio, a correção constante para D(Mo-L) é cerca de -41 kJ mol⁻¹ (Tabela 2) e para o tungstênio cerca de -51 kJ mol⁻¹²¹. Quanto a (ER₃-ER₁)/2, quantidades que afetam os termos de entalpias de ligação, elas podem tomar valores desprezíveis apenas se o ângulo Cp-M-Cp no complexo MCp₂L₂ for próximo do mesmo ângulo na molécula MCp₂Cl₂. Dos resultados coligidos na Tabela 5, apenas os referentes a MoCp₂H₂ se encontram afetados por correções (valores entre parênteses). Isto por duas razões: primeira porque é o único complexo cuja estrutura molecular é conhecida; segunda, porque é previsível que os ângulos Cp-Mo-Cp nos restantes complexos MoCp₂L₂, com L = Br, I, sejam semelhantes ao apresentado na molécula de MoCp₂Cl₂, implicando valores desprezíveis para (ER₃-ER₁)/2. Já para MoCp₂Me₂ será arriscada esta aproximação, uma vez que, sendo os grupos metilo doadores σ fortes, é admissível que o ângulo em causa seja um pouco maior que o do MoCp₂Cl₂ e, portanto, que as entalpias de ligação Mo-Me sejam menores que as apresentadas.

TABELA V
Entalpias de ligação M-H, M-CH₃ e M-halogênio M = Mo, W)^a. Valores em kJ mol⁻¹.

	L	$\bar{D}(\text{M-L})$	E(M-L)
MoCp ₂ L ₂	Cl	304	304
	Br	242	242
	I	207	207
	H	251	251
		(210)	(218)
	Me	166	142
WCp ₂ L ₂	Cl	347	347
	Br	298	298
	I	268	268
	H	305	305
	Me	221	197
	WL ₆	Br	290
Me		162	138

^aCom exceção dos valores entre parêntesis, aplica-se a nota da Tabela 3.

As observações feitas para os complexos de molibdênio podem ser qualitativamente extrapoladas para os de tungstênio. Assim, é de prever que, por exemplo, $E(W-Br)$, dado na Tabela 5, não tenha uma correção apreciável e $E(W-Me)$ seja um majorante do valor correto. O primeiro destes resultados concorda bastante bem com $E(W-Br)$ na molécula WBr_6 , o que suporta a fiabilidade da hipótese 4c. Quanto a $E(W-Me)$, verifica-se que, sem a correção $(ER_3 - ER_1)/2$, é superior ao observado em WMe_6 . Na ausência da estrutura do complexo WCp_2Me_2 não é possível estimar a energia de reorganização ER_1 . Porém, não é de esperar que esta torne comparáveis os dois valores de entalpias de ligação, uma vez que são previsíveis efeitos estereoquímicos mais acentuados na molécula WMe_6 .

Um último exemplo que se deseja apresentar envolve ligações metal-oxigênio em complexos de molibdênio e de tungstênio. Embora o número de dados da Tabela 6 seja inferior ao encontrado para o caso do titânio, parece confirmar-se que os valores de $E(M-O)$ são apreciavelmente constantes para cada metal. O fato de, nos casos em análise, $\bar{D}(M-O)$ também o ser, só evidencia que as energias de reorganização dos radicais $PhCOO$ e CF_3COO são semelhantes. O pormenor mais saliente da Tabela 6 é, porém, o de $E(Mo-O)$ no complexo $MoCp_2(SO_4)$ ser idêntico aos outros dois. Poder-se-ia pensar na existência de tensão no ciclo formado pelo metal e pelo ligando bidentado SO_4 , a qual enfraqueceria a ligação $Mo-O$. O resultado da entalpia de ligação, que não confirma esta hipótese, é apoiado pela observação de que a distância de $Mo-O$ é semelhante à encontrada, por exemplo, no complexo $MoCp_2(OOCPh)_2$ ²⁴.

Um outro detalhe importante, também relacionado com a molécula $MoCp_2(SO_4)$, é que neste caso foi possível calcular apenas o valor de $E(Mo-O)$, e não o de $\bar{D}(Mo-O)$. Enquanto que se pôde obter a entalpia de formação do radical SO_4 não reorganizado pelo método usual, ou seja, através do termo de Laidler $E(O-H)$, não se dispõe da entalpia de formação do radical reorganizado.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A utilidade do conceito de termo de entalpia de ligação ficou suficientemente demonstrada pelos exemplos escolhidos. Os valores de E refletem mais corretamente a "força" de uma ligação que as entalpias de dissociação e, por isso, têm maior possibilidade de correlacionar com outros parâmetros estruturais, como distâncias internucleares. Por outro lado, a estimativa de entalpias de formação de substâncias que não tenham sido objeto de estudos termoquímicos no laboratório torna-se possível desde que a "base de dados" seja adequada.

A *transferabilidade* de entalpias de ligação, intimamente relacionada com aquela capacidade de previsão, é uma das questões mais relevantes da termoquímica organometálica. A sua importância transcende, contudo, a estimativa de entalpias de formação. Analisar as condições em que é razoável considerar iguais duas entalpias de ligação em moléculas distintas é um problema crucial para a definição da energética de reações envolvendo espécies organometálicas. Além do fato, salientado na Introdução, de o estudo termoquímico direto de muitas dessas espécies nem sempre ser viável, são frequentes os casos em que não é possível estimar todas as entalpias de ligação de uma certa molécula (o que equivaleria a prever a sua entalpia de formação), mas apenas as entalpias das ligações formadas ou quebradas na reação em estudo. Existem já hoje dados suficientes para explicar a termodinâmica de passos elementares de muitas reações catalíticas fundamentais, com a ativação C-H, a ativação C-C, a inserção do CO numa ligação metal-alquilo, etc.²¹.

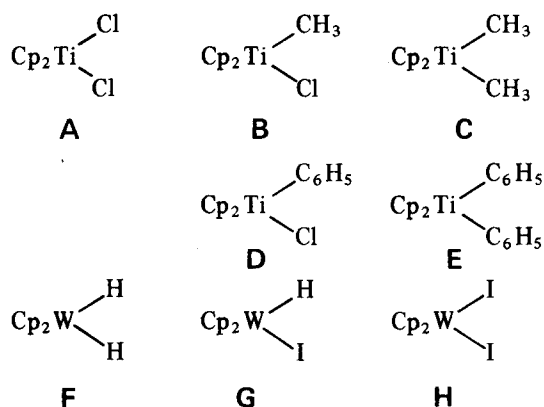
Embora, ao longo do presente artigo, tenham sido frequentes os exemplos sobre a transferência de valores de $E(M-L)$, referem-se ainda três outros casos recentes em que o problema da transferabilidade de entalpias de ligação foi especificamente analisado. A aplicação do método descrito permitiu concluir que, em cada tríade de moléculas (A, B, C), (A, D, E) e (F, G, H), é perfeitamente razoável considerar idênticos os valores de $E(M-L)$ ²⁵.

TABELA VI
Entalpias de ligação Mo-O e W-O em complexos do tipo MCp_2L_2 ^{a,b}. Valores em kJ mol^{-1} .

	L	$\bar{D}(M-O)$	$E(M-O)$
M = Mo	PhCOO	312	327
	CF ₃ COO	316	334
	SO ₄	—	338
M = W	PhCOO	349	365
	CF ₃ COO	347	365

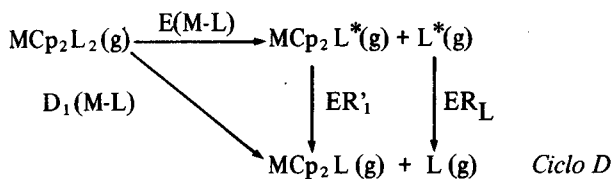
^aVer nota da Tabela 3.

^bNo caso do SO_4 trata-se do complexo $MoCp_2(SO_4)$.



Muitos mecanismos de reações envolvendo compostos organometálicos têm como passo determinante a cisão homolítica de uma ligação $M-L$ ²⁶. A grandeza desta barreira de ativação é, pois, reflexo de entalpia de dissociação $M-L$. Considerando, por exemplo, a molécula C, interessaria conhecer a *primeira* entalpia de dissociação, $D_1(Ti-CH_3)$.

Atendendo ao Ciclo D, facilmente se obtém as equações 8 e 9. A primeira permite estimar aquela grandeza, desde que se determine, por exemplo através do método de Hückel alargado, a energia de reorganização ER'_1 . No caso em estudo verificou-se que $D_1(\text{Ti-CH}_3)$ é cerca de 20 kJ mol^{-1} menor que $D_2(\text{Ti-CH}_3)$ ²⁷.



$$D_1(\text{M-L}) = E(\text{M-L}) + ER'_1 + ER_L \quad (8)$$

$$D_2(\text{M-L}) = 2\bar{D}(\text{M-L}) - D_1(\text{M-L}) \quad (9)$$

A possibilidade que o método desenvolvido possui de avaliar, mesmo que grosseiramente, entalpias de dissolução parciais, é, assim, outra das suas vantagens, pois estas grandezas são conhecidas para um reduzido número de complexos, embora sejam claramente as mais úteis para analisar problemas de reatividade. Acentua-se de novo o fato de se utilizar um modelo teórico, não para obter valores absolutos de uma energia, mas para calcular diferenças de energia, as quais apenas "corrigem" resultados experimentais. Este argumento não impede que, por enquanto, se atribua um valor semi-quantitativo a tais correções.

O futuro da termoquímica organometálica abre-se hoje em várias frentes, estimulada pela necessidade de novos dados, tal como foi recentemente reconhecido por uma comissão formada no âmbito da Academia das Ciências e da National Science Foundation dos EUA²⁸. O número de técnicas para estudo de espécies em fase gasosa tem aumentado notavelmente e, como resultado, a quantidade e a qualidade de entalpias de ligação ao dispor dos químicos tem tido um crescimento espetacular nos últimos anos^{21,29}. No entanto, muitas dessas técnicas são inadequadas para estudos termoquímicos de complexos. Por isso, o papel desempenhado pelo velho calorímetro, nas suas várias formas, é insubstituível. Mas, também aqui, existem inovações em curso. Há, no entanto, que aumentar a nossa capacidade de estimar com rigor entalpias de sublimação, parâmetros essenciais para a determinação de entalpias de formação na fase gasosa, as quais baseiam a obtenção de entalpias de ligação.

A qualidade dos resultados de energias de ligação conseguidos unicamente através de modelos teóricos, tem melhorado substancialmente nos últimos anos. É possível que a futura aplicação de alguns desses modelos ao cálculo das energias de reorganização modifique idéias expostas neste artigo.

O grande desenvolvimento atual da termoquímica organometálica é fruto da sua interdisciplinaridade. A motivação desse desenvolvimento e, no fundo, o estudo da natureza da ligação química entre um metal e um ligando.

AGRACEDIMENTOS

Os estudos de termoquímica iniciaram-se, no I.S.T., por ação dos Profs. A. Romão Dias e Jorge C.G. Calado. A ambos, e muito em especial ao primeiro, devo o meu interesse por esse assunto, bem como apoio, incentivo e críticas constantes. O projeto tem sido enriquecido graças à colaboração de pessoas de outras áreas, entre as quais destaco as Profs. Maria José Calhorda (método de Hückel alargado) e Maria Armênia Carrondo (difração de raios X), e, claro, à dedicação e entusiasmo dos termoquímicos: Dr^{as} Margarida Salema, Clementina Teixeira e Rute Gomes da Costa, Manuel E. Minas da Piedade, Palmira Dias e Adelino Galvão. Este artigo reflete o trabalho de todos eles.

Agradeço aos Profs. Claudio Airolli e Aécio Pereira Chagas (UNICAMP) a sugestão para escrever o presente artigo. À JNICT (Portugal) e ao CNPq expresso o meu reconhecimento pelos meios concedidos para a deslocação ao Brasil.

REFERÊNCIAS E NOTAS*

- J. B. Pedley, J. Rylance, "Sussex-N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds", University of Sussex, Brighton, 1977.
- S. P. Kirby, R. D. Naylor, J. B. Pedley, "Thermochemical Data of Organic Compounds" (em publicação).
- J. D. Cox, G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, 1970.
- G. W. Parshall, "Homogeneous Catalysis", Wiley-Interscience, New York, 1980.
- H. A. Skinner, in "Combustion Calorimetry" (S. Sunner, M. Mansson, Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1979; Cap. 11.
- D. S. Marynick, D. A. Dixon, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 74, 410 (1977).
- R. T. Sanderson, "Chemical Bonds and Bond Energy" (2nd ed.), Academic Press, New York, 1976.
- R. T. Sanderson, "Polar Covalence", Academic Press, New York, 1983.
- A hipótese da igualdade de entalpias de ligação com base em distâncias semelhantes foi inicialmente aplicada a valores de \bar{D} e não a valores de E . Ver, por exemplo, V. I. Telnoi, I. B. Rabinovich, Usp. Khim., 46, 1337 (1977).
- D. F. McMillen, D. M. Golden, Ann. Rev. Phys. Chem., 33, 493 (1982).
- H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 41, 645 (1945).
- K. J. Laidler, Can. J. Chem., 34, 626 (1956).
- R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys., 68, 3801 (1978).
- A. R. Dias, J. A. Martinho Simões, Rev. Port. Quím., 24, 191 (1982).
- A. Amaral, M. J. Ramos, J. A. Martinho Simões, resultados não publicados.
- M. J. Calhorda, R. Gomes da Costa, A.R. Dias, J. A. Mar-

* Dadas apenas a título ilustrativo.

- tinho Simões, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2327 (1982).
- ¹⁷ J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976).
- ¹⁸ J. A. Connor, H. A. Skinner, *ACS Symp. Ser.* 1981, no. 155.
- ¹⁹ K. Prout, T. S. Cameron, R. A. Forder, *Acta Crystall.*, **B30**, 2290 (1974).
- ²⁰ T. A. Albright, *Tetrahedron*, **38**, 1339 (1982).
- ²¹ J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Reviews* (em publicação) e refs. aí citadas.
- ²² Ver o artigo de revisão citado na nota 9.
- ²³ M. S. Salema, Tese de Doutorado, Lisboa, 1984, e refs. aí citadas.
- ²⁴ M. J. Calhorda, M. A. de C. T. Carrondo, A.R. Dias, A. M. T. S. Domingos, J. A. Martinho Simões, C. Teixeira, *Organometallics* (em publicação).
- ²⁵ A. R. Dias, M. E. Minas da Piedade, M. S. Salema, J. A. Martinho Simões, resultados não publicados.
- ²⁶ J. Halpern, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 2171 (1979).
- ²⁷ M. J. Calhorda, A. R. Dias, A. M. Galvão, J. A. Martinho Simões, *J. Organometal. Chem.* (em publicação).
- ²⁸ *Chem. Eng. News*, **62**, 8 (1984).
- ²⁹ Consultar, por exemplo, os exemplares das revistas *Organometallics* e *J. Am. Chem. Soc.* dos dois últimos anos.

REVISÃO

USOS E LIMITAÇÕES DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS NA ANÁLISE DE REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS.

Edson A. Ticianelli, Luis A. Avaca e Ernesto R. González

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; Caixa Postal 369; 13.560 – São Carlos (SP).

ABSTRACT

In this work, the competition between homogeneous and heterogeneous electron transfer in electrochemical processes are analyzed in the context of ECE/DISP and homogeneous redox catalysis mechanisms. For the ECE/DISP case, the theoretical treatments leading to several diagnostic criterias, are reviewed for three electrochemical techniques, namely, cyclic voltammetry, potential-step chronoamperometry and double-potential-step chronoamperometry. The main objective of this analysis is to establish the potentialities of each technique to identify the several kinetic possibilities of the ECE/DISP problem. In conclusion, a general procedure is proposed in order to apply the theoretical treatments to analyse experimental results.

1. INTRODUÇÃO

Nos processos eletroquímicos são frequentes os exemplos de mecanismos em que estão envolvidas etapas de transferência de mais de um elétron a uma ou mais espécies que participam do conjunto global de reações. Porém, são bastante raros os casos onde está demonstrada a transferência simultânea de mais de um elétron para uma mesma espécie que participa de um determinado mecanismo. Em particular em Eletroquímica Orgânica tem-se observado que a transferência simultânea de dois elétrons para uma mesma molécula resulta bastante improvável devido à repulsão

eletrônica a qual não pode ser compensada por um simples aumento da solvatação¹. Dessa forma, na maioria dos casos onde mais de um elétron está envolvido no processo eletroquímico, reações químicas estão normalmente intercaladas entre as várias etapas de transferência eletrônica.

Neste contexto, o conceito de mecanismo ECE (do inglês: Electrochemical, Chemical, Electrochemical) tem sido muito útil para explicar porque os processos de redução ou oxidação multieletrônicos tem sido tão frequentemente encontrados em eletroquímica. Genericamente, nesse mecanismo o produto de uma primeira reação de transferência eletrônica é envolvido numa reação química, formando um composto mais fácil de reduzir (ou oxidar) que a espécie inicial e levando a uma aparente transferência eletrônica simultânea de dois elétrons:



Entretanto, nos últimos anos, a segunda reação de transferência eletrônica desse mecanismo ECE (reação (3)) tem sido postulada como também possível em fase homogênea, através de uma reação do tipo:



Assim, a seqüência de reações (1), (2) e (3), correspondente ao clássico mecanismo ECE, tem sido substituída pela seqüência (1), (2) e (4) que constitui um mecanismo de desproporcionamento (DISP) uma vez que R e C estão num mesmo estado de oxidação.