



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE E ESTUDO TERMODINÂMICO EM ADUTOS  
DE TRIHALETOS DE ANTIMÔNIO E BISMUTO COM  
2,2'-BIPIRIDINA E 1,10-FENANTROLINA**

**EVANDRO PAULO SOARES MARTINS**



***João Pessoa - PB - Brasil***

***Setembro/2010***



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE E ESTUDO TERMODINÂMICO EM ADUTOS  
DE TRIHALETOS DE ANTIMÔNIO E BISMUTO COM  
2,2'-BIPIRIDINA E 1,10-FENANTROLINA**

**EVANDRO PAULO SOARES MARTINS\***

**Dissertação apresentada como  
requisito para obtenção do título  
de Mestre em Química pela  
Universidade Federal da Paraíba.**

**Orientador: Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola**

**Co-orientador: Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha**

**\*Bolsista CAPES**

***João Pessoa - PB - Brasil***

***Setembro/2010***

M386s *Martins, Evandro Paulo Soares.*  
Síntese e Estudo Termodinâmico em Adutos de Trihaletos de Antimônio e Bismuto com 2,2'- Bipyridina e 1,10- Fenantrolina / Evandro Paulo Soares Martins - João Pessoa: [s.n.], 2010.  
120f.: il.  
*Orientador: José Geraldo de Paiva Espinola.*  
*Co-Orientador: Gerd Bruno da Rocha.*  
*Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.*


1. Química. 2. Termodinâmica. 3. Calorimetria. 4. Adutos.

UFPB/BC

CDU : 54(043)

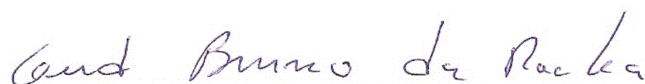
# Síntese e estudo termodinâmico em adutos de trihaletos de antimônio e bismuto com 2,2-bipiridina e 1,10-fenantrolina.

Aprovada pela banca examinadora:



---

Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola  
Orientador/Presidente



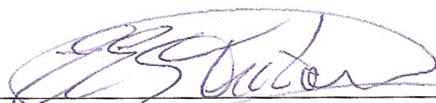
---

Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha  
2º. Orientador



---

Prof. Dr. João Bosco Lucena de Oliveira  
Examinador



---

Prof. Dr. Ercules Epaminodas de Sousa Teotônio  
Examinador

## *DEDICATÓRIA*

*A minha família, meus pais Nilson e Eurides Martins, meus irmãos Weliton e Poliana pelo carinho, incentivo e força durante toda minha caminhada*

## *AGRADECIMENTOS*

- A Deus, por ter mim proporcionado saúde, inteligência e serenidade nos momentos de dificuldade.
  
- A todos os meus familiares pelo apoio e incentivo aos estudos.
  
- Ao Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, pela oportunidade de ingressar na pesquisa como aluno de iniciação científica, pela orientação, amizade, paciência e dedicação.
  
- Ao Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha pela Co-orientação, paciência e contribuição para a realização deste trabalho.
  
- A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Luiza Arakaki, pela amizade, confiança, respeito, paciência, simplicidade, consideração e dedicação.
  
- Aos professores que compõem o LCCQS, Maria Gardênnia da Fonseca, Severino Francisco de Oliveira, Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio, Júlio Santos Rebouças pela amizade, sugestões e confiança.
  
- Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni do IQ/UNICAMP, pela oportunidade de realizar as medidas calorimétricas, que foram de fundamental importância para o desenvolvimento deste trabalho.
  
- À Universidade Federal da Paraíba, ao Departamento de Química, ao PPGQ (Programa de Pós Graduação em Química), seu corpo docente, secretaria e funcionários, pela contribuição na minha formação.

- A Ramon e Vaeudo, pela amizade e acolhimento em sua residência durante a minha estadia no IQ/UNICAMP, e encaminhamentos de minhas amostra para análises.
- A Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação em Química, pela simpatia, apoio e paciência em atender.
- A todos os amigos e colegas do LCCQS:, Ana Fernanda, Ana Paula, André, Ane Josana, Alberto, Dariston, Edson, Erica, Fábio, Francisco, Franklin, Georgia, Helenize, Handerson, Haryane, Hundemberg, Israel, Iran, Isabelle, Josiane, Jonas, Márcia, Michelle, Manoel, Oberto, , Saloana, Ulysses, Vera, Víctor Hugo, pelos bons momentos compartilhados.
- Em especial aos colegas de longa data: Franklin, Víctor Hugo, André, Dariston, Edson, Handerson e Israel pelo incentivo, partilha de conhecimento e momentos de descontração.
- A CAPES, pela concessão de Bolsa.

A todos os amigos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu muito obrigado.

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”*

*(Mária Júlia Paes de Silva)*



# ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	I
<b>ABSTRACT</b> .....	II
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	III
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	VI
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	IX
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	02
1.1. Objetivos Gerais .....	03
1.1.1 Objetivos Específicos .....	04
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	06
2.1 Antimônio (Sb) .....	06
2.2 Compostos de Antimônio .....	06
2.3 Bismuto (Bi) .....	07
2.3.1 Compostos de bismuto .....	08
2.4 Estrutura e ligações químicas nos compostos de Sb e Bi.....	09
2.4.1 Ligações primárias e secundárias.....	10
2.5.1 Uso dos compostos de Sb e Bi .....	12
2.5.1 Antimônio e Medicina .....	12
2.5.2 Bismuto e medicina.....	13
2.5.3 Síntese orgânica e catálise .....	14
2.6 Adutos .....	15
2.6.1 Adutos de Sb(III) e Bi(III).....	17
2.7 Os ligantes .....	18
2.8 Calorimetria.....	21
2.8.1 Precisão das Medidas calorimétricas.....	23
2.8.2 Correção na variação de temperatura em um calorímetro isoperibólico .....	25

2.8.3 Calorimetria em Solução.....	26
2.8.4 Técnicas Calorimétricas.....	27
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1 Metodologia Computacional.....	30
3.2.Procedimentos Experimentais .....	30
3.2.1 Purificação dos reagentes e solventes.....	31
3.2.2 Preparação dos Adutos.....	31
3.2.3 Síntese dos adutos [BiCl <sub>3</sub> (Bpy)] e [BiCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	32
3.2.4 Síntese dos adutos [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)] e [SbCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	33
3.2.5 Síntese dos adutos [SbBr <sub>3</sub> (Bpy)] e [BiBr <sub>3</sub> (Phen)].....	33
3.3 Caracterizações dos sólidos .....	33
3.3.1 Análise elementar .....	33
3.3.2 Análise de Cloro e Bromo .....	34
3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....	34
3.3.4 Análise térmica (TG/DTA) .....	34
3.3.5 Calorimetria.....	35
3.3.5.1 Especificações do Calorímetro.....	36
3.3.5.2 Sistema para quebra de ampolas .....	37
3.3.5.3 Calibração elétrica .....	38
3.3.6 Determinação da entalpia de dissolução e reação.....	41
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
4.1 Estruturas dos Adutos.....	44
4.2 Análise Elementar e Características Gerais dos Adutos.....	50
4.3 Espectroscopia na região do infravermelho .....	51
4.3.1 Espectros dos ligantes na região do infravermelho .....	51
4.3.2 Espectro de infravermelho da 2',2-Bipridina e Adutos .....	53
4.3.3 Espectros de infravermelho da 1,10-Fenantrolina e Adutos .....	57
4.4 Análise Térmica .....	61
4.4.1 Análise Térmica do Aduto [BiCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	61

4.4.2	Análise Térmica do Aduto [BiBr <sub>3</sub> (Phen)] .....	62
4.4.3	Análise Térmica do Aduto [BiBr <sub>3</sub> (Bpy)] .....	64
4.4.4	Análise Térmica dos Adutos [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)] e [SbCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	66
4.5	Termodinâmica dos Adutos .....	70
4.5.1	Entalpia Molar Padrão de Reação Ácido-Base de Lewis ( $\Delta_r H_m^\circ$ ).....	71
4.5.2	Entalpia Molar Padrão de Formação dos Adutos em fase sólida ( $\Delta_f H_m^\circ$ ) .....	73
4.5.3	Entalpia Molar Padrão Reticular dos Adutos ( $\Delta_M H_m^\circ$ ) .....	74
4.5.4	Entalpia Molar Padrão de Decomposição dos Adutos ( $\Delta_D H_m^\circ$ ).....	76
4.5.5	Entalpia Molar Padrão de Reação dos Adutos em fase gasosa $\Delta_r H_m^\circ(g)$ .....	78
4.5.6	Energia Média de Ligação Metal-Nitrogênio dos Adutos <D>(M-N).....	81
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>85</b>
5.1	Propostas para estudos futuros .....	86
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>89</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>97</b>

## RESUMO

### TÍTULO: SÍNTESE E ESTUDO TERMODINÂMICO EM ADUTOS DE TRIHALETOS DE ANTIMÔNIO E BISMUTO COM 2,2'-BIPIRIDINA E 1,10-FENANTROLINA

**Autor:** Evandro Paulo Soares Martins

**1ª Orientador:** Prof. Dr. José Geraldo de Paiva Espínola

**2ª Orientador:** Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha

*Palavras-chave:* Adutos, Termodinâmica, Calorimetria, Antimônio e Bismuto

Nesse trabalho foram sintetizados, caracterizados e estudados experimentalmente e teoricamente, os compostos de fórmula geral  $[MX_3(L)]$ , onde  $M = \text{Sb}$  ou  $\text{Bi}$ ;  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $L = 2,2'$ -bipiridina (Bpy), 1,10-fenantrolina (Phen). Os compostos sintetizados foram caracterizados por análise elementar (C,H,N,Cl e Br), análise térmica (TG/DTA) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Os resultados da análise elementar sugerem uma estequiometria de 1:1 sal/ligante em concordância com a estequiometria sugerida pela análise termogravimétrica. Os dados de infravermelho dos ligantes quando comparados com os do adutos indicam um fortalecimento das ligações CC,CN do anel aromático com a coordenação. Os parâmetros termoquímicos foram obtidos experimentalmente por calorimetria em solução. As entalpias de reação, ácido-base de Lewis, determinadas por calorimetria indicam o maior caráter básico da Phen frente aos metais estudados. Das entalpias de ligação metal-nitrogênio segue a ordem de força de ligação:  $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})] > [\text{SbCl}_3(\text{Phen})] > [\text{BiBr}_3(\text{Bpy})] > [\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$ . Os estudos teóricos foram realizados visando as propriedades estruturais e termoquímicas em fase gasosa, através do método semiempírico PM3. Os resultados dos cálculos predizem uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada distorcida para todos os adutos estudados, indicando a forte influência do par de elétrons isolado dos metais sobre as distâncias de ligação metal-nitrogênio. Os momentos de dipolo calculados estão na faixa 10-14D, sugerindo um elevado caráter polar dos compostos estudados.

## **ABSTRACT**

### **TITLE: SYNTHESIS AND THERMODYNAMIC STUDY IN ANTIMONY AND BISMUTH TRICHLORIDE ADDUCTS WITH 2,2'-BIPYRIDINE AND 1,10-PHENANTHROLINE**

**Autor:** Evandro Paulo Soares Martins

**1<sup>a</sup> Supervisor:** Prof. Dr. José Geraldo de Paíva Espínola

**2<sup>a</sup> Supervisor:** Prof. Dr. Gerd Bruno da Rocha

**Key words:** Adducts, Thermodynamic, Calorimetry, Antimony and Bismuth

In this work were synthesized, characterized and studied experimentally and theoretically, the compounds of general formula  $[MX_3(L)]$ , where  $M = Sb$  or  $Bi$ ,  $X = Cl, Br$ ,  $L = 2,2'$ -bipyridine (Bpy), 1,10-phenanthroline (Phen). The synthesized compounds were characterized by elemental analysis (C, H, N, Cl and Br), thermal analysis (TG / DTA) and absorption spectroscopy in the infrared region. The results of elemental analysis suggest a stoichiometry of 1:1 salt / ligand in agreement with the stoichiometry suggested by thermogravimetric analysis. The infrared data of the ligands when compared with those of the adducts indicate a strengthening of the CC bonds, CN the aromatic ring with the coordination. The Thermochemical parameters were obtained experimentally by solution calorimetry. The enthalpy of reaction, acid-Lewis base, determined by calorimetry indicate the strongest basic character of Phen compared to metals. Enthalpies of metal-nitrogen bond follows the order of bonding strength:  $[BiBr_3(Phen)] > [SbCl_3(Phen)] > [BiBr_3(Bpy)] > [SbCl_3(Bpy)]$ . The theoretical studies were aimed to the structural properties and thermochemistry in the gas phase, through the semi-empirical PM3 method. The results of the calculations predict a geometry type distorted square pyramidal for all the adducts studied, indicating the strong influence of the lone pair of electrons of metals over distance of bond metal-nitrogen. Dipole moments are calculated in the range 10-14D, suggesting a large polar character of the compounds studied.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1.** Estruturas do aduto de tribrometo de antimônio com 1,10-fenantrolina ..... 7
- Figura 2.2** Estrutura dos compostos  $MX_nE$ , com (a)  $n=3$ ; (b)  $n=4$ ; (c)  $n=5$  ..... 9
- Figura 2.3** Representação ORTEP da estrutura cristalina de raios-X do  $1.2SbCl_3$  com 30% de probabilidade. As interações de ligações secundárias  $Sb\cdots S$ ,  $Sb\cdots Cl$  são ilustradas com linhas tracejadas e  $Sb-\pi$  com linhas pontilhadas ..... 12
- Figura 2.4.** Representação esquemática a alfa-radio-imunoterapia com  $^{213}Bi$  .... 14
- Figura 2.5** Representação do processo catalítico da sílica gel suportada com SbTPP ..... 15
- Figura 2.6** Representação da formação dos adutos (a) 1:1 e (b) 2:1; onde  $M=Sb$  ou  $Bi$ ;  $X=$  haleto;  $n=$  número de moles ..... 17
- Figura 2.7** Estrutura dos ligantes (a) 2,2'-bipiridina (b) 1,10-fenantrolina ..... 18
- Figura 2.8** Estruturas dos isômeros da bipiridina: 2,2'(1); 2,3'(2); 2,4'(3); 3,3' (4); 3,4' (5) e 4,4'(6) ..... 19
- Figura 2.9** Esquema representativo para a formação de um complexo ..... 21
- Figura 2.10.** Termistor do tipo ponte de Wheatstone para medidas de alta sensibilidade ..... 23

<b>Figura 2.11</b> Curva típica de um experimento calorimétrico para uma reação exotérmica.....	25
<b>Figura 2.12</b> Esquema de um sistema calorimétrico adiabático de solução .....	27
<b>Figura 3.1</b> Esquema para síntese.....	32
<b>Figura 3.2</b> Imagem do sistema usado para análise calorimétrica, utilizando a técnica de quebra de ampolas.....	35
<b>Figura 3.3</b> Representação esquemática do calorímetro LKB 2277 e sua foto....	36
<b>Figura 3.4</b> Sistema calorimétrico usa para a técnica de quebra de ampolas .....	37
<b>Figura 3.5</b> Curva experimental para a dissolução do $\text{BiBr}_3$ em DMSO.....	39
<b>Figura 4.1</b> Curva de energia potencial do aduto $[\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$ calculada pelo método PM3.....	44
<b>Figura 4.2</b> Curva de energia potencial do aduto $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$ calculada pelo método PM3.....	45
<b>Figura 4.3</b> Estruturas dos adutos de antimônio obtidas pelo método PM3.....	45
<b>Figura 4.4</b> Estruturas dos adutos de Bismuto obtidas pelo método PM3 .....	46
<b>Figura 4.5</b> Geometria do aduto $[\text{SbBr}_3(\text{Phen})]$ obtido por cristalografia de raios-X .....	48

<b>Figura 4.6</b> Espectros de infravermelho do aduto [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)] (A) e ligante (B) ..	54
<b>Figura 4.7</b> Espectros de infravermelho do aduto [BiCl <sub>3</sub> (Bpy)] (A) e ligante (B)....	55
<b>Figura 4.8</b> Espectros de infravermelho do aduto [BiBr <sub>3</sub> (Bpy)] (A) e ligante (B) ...	56
<b>Figura 4.9</b> Espectros de infravermelho do aduto [SbCl <sub>3</sub> (Phen)] (A) e ligante (B) .....	58
<b>Figura 4.10</b> Espectros de infravermelho do aduto [BiCl <sub>3</sub> (Phen)] (A) e ligante (B) .....	59
<b>Figura 4.11</b> Espectros de infravermelho do aduto [BiBr <sub>3</sub> (Phen)] (A) e ligante (B)	60
<b>Figura 4.12</b> Curvas de análise térmica para o aduto [BiCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	61
<b>Figura 4.13</b> Curvas de análise térmica para o aduto [BiBr <sub>3</sub> (Phen)] .....	63
<b>Figura 4.14</b> Isoterma do o aduto [BiBr <sub>3</sub> (Phen)].....	64
<b>Figura 4.15</b> Curvas de análise térmica para o aduto [BiBr <sub>3</sub> (Bpy)] .....	65
<b>Figura 4.16</b> Isoterma do aduto [BiBr <sub>3</sub> (Bpy)].....	66
<b>Figura 4.17</b> Curvas de análise térmica para o aduto [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)] .....	67
<b>Figura 4.18</b> Isoterma do aduto [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)].....	67
<b>Figura 4.19</b> Curvas de análise térmica para o aduto [SbCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	69



<b>Figura 4.20</b> Isoterma do aduto [SbCl <sub>3</sub> (Phen).....	69
<b>Figura 4.21</b> Ciclo termodinâmico para determinação da entalpia de reação ácido-base de Lewis .....	71
<b>Figura 4.22</b> Ciclo termodinâmico para a determinação das entalpias reticulares dos adutos .....	75
<b>Figura 4.23</b> Curva de correlação entre as entalpias reticulares e as temperaturas iniciais das curvasTGs .....	76
<b>Figura 4.24</b> Ciclo termodinâmico para determinação das entalpias de decomposição dos adutos.....	77
<b>Figura 4.25</b> Ciclo termoquímico para determinação das entalpias de reação dos adutos em fase gasosa .....	78
<b>Figura 4.26</b> Gráficos das distâncias de ligação calculados pelo método PM3 e entalpias de ligação estimadas por calorimetria.....	83

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Ocorrência das ligações secundárias nos compostos de Bi(III) Sb(III) .....	11
<b>Tabela 4.1</b> Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 e por difração de raios-X para o aduto [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)] .....	47
<b>Tabela 4.2</b> Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) da cristalografia de raios-X para o aduto [SbBr <sub>3</sub> (Phen)] .....	48
<b>Tabela 4.3</b> Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 para o aduto [SbCl <sub>3</sub> (Phen)] .....	49
<b>Tabela 4.4</b> Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 para o aduto [BiBr <sub>3</sub> (Bpy)].....	49
<b>Tabela 4.5</b> Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 para o aduto [BiBr <sub>3</sub> (Phen)] .....	50
<b>Tabela 4.6</b> Momentos de dipolo dos adutos calculados pelo método PM3 .....	50
<b>Tabela 4.7</b> Resultados da análise elementar dos adutos .....	51
<b>Tabela 4.8</b> Freqüências vibracionais observadas e calculadas para a 2,2'-bipiridina .....	52
<b>Tabela 4.9</b> Modos vibracionais observados do ligante Bpy e [SbCl <sub>3</sub> (Bpy)].....	54

<b>Tabela 4.10</b> Modos vibracionais observados do ligante Bpy e $[\text{BiCl}_3(\text{Bpy})]$ .....	55
<b>Tabela 4.11</b> Modos vibracionais observados do ligante Bpy e $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$ .....	56
<b>Tabela 4.12</b> Modos vibracionais observados do ligante Phen e $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$ ...	58
<b>Tabela 4.13</b> Modos vibracionais observados do ligante Phen e $[\text{BiCl}_3(\text{Phen})]$ .....	59
<b>Tabela 4.14</b> Modos vibracionais observados do ligante Phen e $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$ ....	60
<b>Tabela 4.15</b> Dados da curva Termogravimétrica do aduto $[\text{BiCl}_3(\text{Phen})]$ .....	62
<b>Tabela 4.16</b> Dados da curva Termogravimétrica do aduto $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$ .....	63
<b>Tabela 4.17</b> Dados da curva Termogravimétrica do aduto $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$ .....	65
<b>Tabela 4.18</b> Dados das curvas Termogravimétrica dos adutos de antimônio.....	69
<b>Tabela 4.19</b> Entalpias molares padrão de dissolução e reação em solução ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em DMSO e DMA* .....	71
<b>Tabela 4.20</b> Entalpias molares padrão de reação ácido-base $\Delta_r H_m^\circ(\text{s})$ em ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) .....	72
<b>Tabela 4.21</b> Entalpias molares padrão de formação dos sais e ligantes no estado sólido e sublimação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) .....	73
<b>Tabela 4.22</b> Entalpias molares padrão de formação dos adutos no estado sólido ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) .....	74

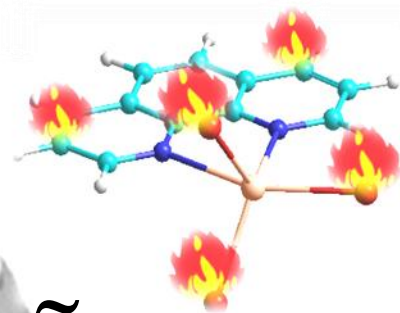
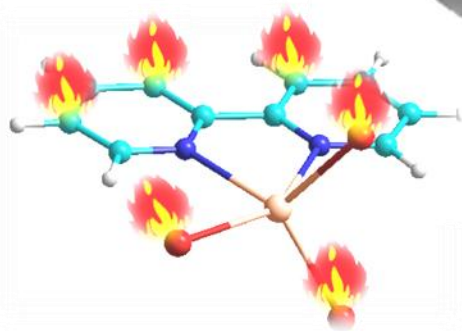
<b>Tabela 4.23</b> Entalpias molares padrão reticulares dos adutos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).....	75
<b>Tabela 4.24</b> Entalpias molares padrão de decomposição dos adutos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) . .....	77
<b>Tabela 4.25</b> Estimativas das entalpias molares padrão de formação dos adutos em fase gasosa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) .....	80
<b>Tabela 4.26</b> Entalpias molares padrão de reação dos adutos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) .....	81
<b>Tabela 4.27</b> Entalpias molares padrão de ligação $\langle D \rangle$ (M-N) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ).....	82

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>Bpy</b>	<b>2,2'-Bipiridina</b>
<b>Phen</b>	<b>1,10- Fenantrolina</b>
<b>DMSO</b>	<b>Dimetilsufóxido</b>
<b>DMA</b>	<b>N,N- Dimetilacetamida</b>
<b>PM3</b>	<b>Parametric Method 3 (Método Parametrizado 3)</b>
<b>VSEPR</b>	<b>Valence Shell Electron Pair Repulsion (Repulsão dos Pares de Elétrons da Camada de Valência)</b>
<b>TGA</b>	<b>Thermogravimetric Analysis (Análise Termogravimétrica)</b>
<b>DTA</b>	<b>Differential Thermal Analysis (Análise Térmica Diferencial )</b>
<b>DrTGA</b>	<b>Derivada da TGA</b>
$\mu$	<b>Momento de dipolo</b>
<b>d</b>	<b>Distância de ligação</b>
$\Delta_d H^\circ_m$	<b>Entalpia molar padrão de dissolução</b>
$\Delta_r H^\circ_m$	<b>Entalpia molar padrão de reação</b>
$\Delta_{sub} H^\circ_m$	<b>Entalpia molar padrão de sublimação</b>
$\Delta_f H^\circ_m$	<b>Entalpia molar padrão de formação</b>
$\Delta_M H^\circ_m$	<b>Entalpia molar padrão reticular</b>
$\Delta_D H^\circ_m$	<b>Entalpia molar padrão de decomposição</b>
<b>&lt;D&gt;(M-N)</b>	<b>Entalpia molar padrão de ligação</b>
$\varepsilon$	<b>Constante de calibração</b>
<b>Q<sub>r</sub></b>	<b>Calor de reação</b>

# Capítulo 1

## Introdução



# 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da química de coordenação se deve em grande parte as idéias revolucionárias de Alfred Werner, na tentativa de explicar uma classe de compostos que não seguiam as regras da ligação de valência. Werner publicou um artigo em 1893 intitulado: *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen* (Contribuição a constituição de compostos inorgânicos). Nesse trabalho ele apresenta os conceitos fundamentais da química de coordenação, tais como: a de átomo central, valências primárias e secundárias, número de coordenação, (FARIAS,R.F, 2001).

Os compostos de coordenação podem ser definidos como substâncias que apresentam um átomo ou íon metálico central, onde estão ligados íons ou moléculas neutras (ligantes). Esses compostos são denominados de complexos ou adutos. Os adutos são compostos de adição, obtidos a partir de uma reação do tipo ácido-base de Lewis entre moléculas eletricamente neutras (FARIAS et al, 2009; ).

O interesse pela química de coordenação dos adutos está associado com as suas propriedades estruturais, termodinâmicas e aplicações diversas em medicina e na área de materiais. Os compostos de Bismuto (III) são utilizados principalmente no tratamento de distúrbios gastrointestinais, como úlcera, no tratamento de câncer e como agente antimicrobiano e bactericida. Enquanto que os compostos de antimônio(V), como por exemplo, o antimoniato de meglumina (Glucantime) e o estibogluconato de sódio (Pentostam) são utilizados no tratamento de doenças parasitárias, como a Leishmaniose e a esquistossomose (FREZAR, 2005; GE, 2007).

Na indústria eletrônica tanto o antimônio quanto o bismuto são usados na confecção de display, materiais termoelétricos, semicondutores entre outros. Nesse sentido, o estudo das propriedades termodinâmicas dos complexos desses elementos é de interesse industrial, devido à possibilidade de uso desses compostos como precursores no processo de deposição química de vapores para a formação de filmes finos (BIEFELD, R.M, 2002).

Em relação aos aspectos estruturais, a química de coordenação supramolecular dos compostos binários de antimônio e bismuto foi recentemente investigada. Nesse estudo a capacidade desses elementos em formar ligações intermoleculares hipervalentes envolvendo o centro metálico e o par de elétrons doador típico de elementos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, foi explorada pela engenharia de materiais no design de cristais a partir de estruturas supramoleculares, formadas por tais interações (ALLEN, C, A *et al*, 2009).

Nesse trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e termodinâmicas dos adutos de haletos de antimônio (III) e Bismuto (III) com os ligantes bidentados, 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina. As propriedades estruturais e termoquímicas em fase gasosa dos compostos foram estudadas teoricamente pelo método semi-empírico (PM3). Os parâmetros termodinâmicos em fase condensada foram determinados experimentalmente por calorimetria em solução, fornecendo informações importantes sobre a estabilidade dos compostos estudados.

## **1.1. Objetivos Gerais**

Sintetizar e caracterizar adutos de trihaletos de antimônio e bismuto com 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina, determinar os parâmetros termodinâmicos por meio da técnica de calorimetria em solução. Através desse estudo procura-se correlacionar as propriedades estruturais e termodinâmicas dos adutos. A partir dos parâmetros termodinâmicos pretende-se extrair informações sobre a basicidade dos ligantes frente aos elementos antimônio e bismuto, acidez dos sais, analisar a influência dos ligantes e haletos sobre a ligação metal-nitrogênio e comparar alguns dos dados obtidos experimentalmente com os calculados por métodos de química quântica computacional.



### 1.1.1. **Objetivos Específicos**

- ⊕ Sintetizar adutos de fórmula geral  $[MX_3.L]$  onde M= Sb e Bi; L= 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina; X=Cl, Br;
- ⊕ Caracterizar os adutos através das seguintes técnicas: análise elementar (C,H,N,Br e Cl) , análises térmica (TG/DTA) através dos métodos dinâmico e isotérmico e análise espectroscopia de absorção na região do infravermelho;
- ⊕ Determinação dos parâmetros termodinâmicos tais como: entalpia de dissolução, entalpia de reação ácido/base de Lewis, entalpia de reação em fase sólida e gasosa, entalpia de formação em fase sólida e gasosa, entalpia reticular, entalpia de decomposição e entalpia de ligação (M-N);
- ⊕ Estudar as propriedades estruturais e termoquímicas dos adutos em fase gasosa, a partir de cálculos teóricos de otimização de geometria e frequência, usando o método semi-empírico (PM3).

## *Capítulo 2*



# *Fundamentação Teórica*



## **2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1. Antimônio (Sb)**

O antimônio é um metal de cor cinza, prateado, quebradiço; apresenta uma estrutura cristalina romboédrica e pertence ao grupo 15 da tabela periódica, com configuração eletrônica do estado fundamental:  $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^3$ .

O antimônio não é afetado pelo ar atmosférico, mas quando em presença de umidade e luz sua superfície se torna acinzentada. Quando aquecido se inflama e sua chama apresenta uma coloração azul clara, com aquecimento moderado produz vapores de trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) que se condensa nas regiões frias do vaso reacional formando um depósito de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , chamado de “flores de antimônio”.

O antimônio é solúvel em água régia, oxidado por ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e reage com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como mostra ( SOUSA A.N, 2003).

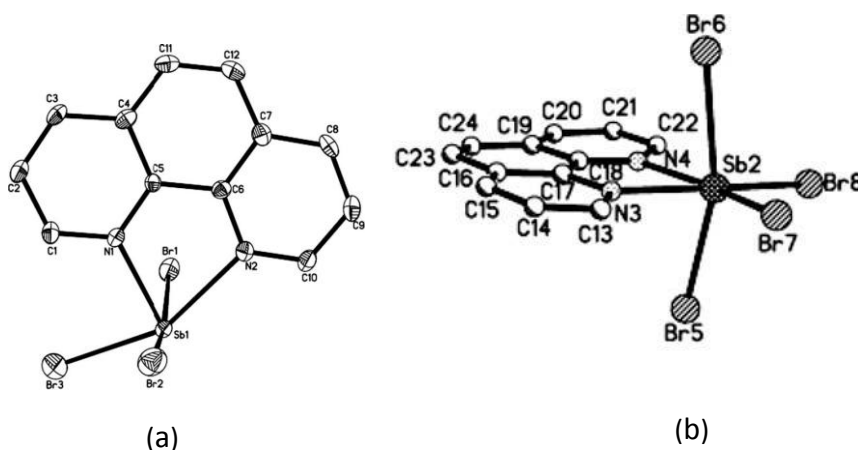
Na indústria o antimônio apresenta vasta aplicação. Na metalurgia, por exemplo, é usado como elemento aditivo, sua principal aplicação é como constituinte de uma liga metálica a base de chumbo que confere dureza e melhora a resistência a corrosão, é também usado como revestimento cerâmico, pigmento branco em tintas, entre outras aplicações de acordo com (MARQUES, 2010).

### **2.2. Compostos de Antimônio**

O antimônio ocorre muito raramente na natureza na sua forma elementar, sua principal fonte é o minério estibinitita ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), apresentando-se em grandes quantidades na China, África do Sul, México, Bolívia e Chile. As fontes mais importantes de antimônio para indústria, são os minérios de chumbo, cobre, prata e mercúrio, ( GREENWOOD,N.N; EARNSHAW,1997).

Recentemente estudos com adutos de trihaletos de Sb(III) com ligantes bidentados 4,4'-pipiridina e 1,10-fenantrolina, foram obtidos, variando-se a estequiometria e o solvente. A análise estrutural dos complexos revelou uma

geometria do tipo pirâmide de base quadrada e octaédrica distorcida, para os adutos penta e hexacoordenados respectivamente como mostram as Figura 2.1 (a) e (b), (YIN, H.D; ZHAI, 2008).



**Figura 2.1.** Estruturas do aduto de tribrometo de antimônio com 1,10-fenantrolina.

(YIN, H.D; ZHAI, 2008)

### 2.3. Bismuto (Bi)

O bismuto foi inicialmente mencionado como *Wismutton* ou *Bisemutum*, em 1450, expressão derivada da antiga palavra Alemã *Weissmuth* ou *Wismut*, que significa substância branca. Embora a sua natureza elementar não estivesse bem compreendida em virtude das espécies impuras obtidas pelos químicos. O bismuto só foi estabelecido como um elemento em 1739 por Potts e Bergman, após a investigação e determinação precisa das propriedades e reatividades deste metal (SADLER, 1999; SUZUKI, H; MATANO, Y, 2001; SUN; YANG, 2007).

O bismuto é um elemento metálico estável, pertencente ao grupo 15 da Tabela periódica, com massa atômica 208,980 a.u. e configuração eletrônica do estado fundamental  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$ . O bismuto tem dois estado de oxidação importantes Bi(III) com raio iônico de 1,03 e 1,17 Å em compostos com número de coordenação 6 e 8 respectivamente, e Bi(V) com raio iônico de 0,76 Å e número de coordenação 6, sendo a forma trivalente a mais comum e estável, devido ao elevado efeito do par inerte que dificulta a perda dos cinco elétrons de valência.

O bismuto dificilmente perde os dois elétrons do orbital 6s devido a fraca proteção do orbital 4f (contração lantanídica), e, portanto os compostos de Bi(III) exibem um forte caráter ácido de Lewis.

O estado de oxidação +5 é mais comum nos compostos organobismuto, os quais são fortes agentes oxidantes. Os potenciais padrões aproximados de redução do bismuto em solução aquosa ácida mostram o forte caráter oxidante do Bi(V) de acordo com (SADLER, 1999; SHRIVER, D.F; ATKINS, P.W, 2003).



### 2.3.1. Compostos de bismuto

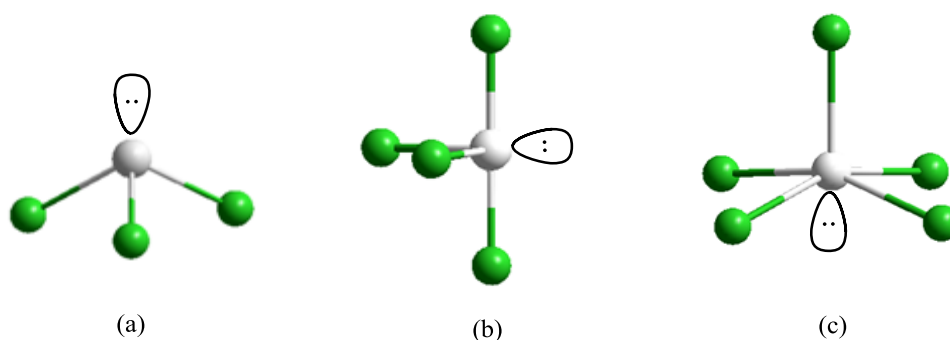
O bismuto ocorre na natureza com pouca abundância, estando normalmente associados a jazidas de chumbo, prata e cobalto. Os seus principais minerais são a bismita ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), bismutinita ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) e carbonato ( $\text{BiO})_2\text{CO}_3$ , (GREENWOOD, N.N; EARNSHAW, 1997; SADLER, 1999).

Estudos recentes mostraram que o Bi (III) em solução aquosa tem alta afinidade por ambos os átomos de nitrogênio e oxigênio. No entanto o bismuto prefere coordena-se aos grupos tiolatos (-RS), quando tiolatos contem ligantes tais como cisteína e glucationa disponíveis.

A química de coordenação dos complexos de bismuto com ligantes aminocarboxilatos e poliaminopolicarboxilato, foi recentemente realizada, indicando estruturas irregulares dos compostos de Bi(III), com número de coordenação variando de 3 a 10 (SUN; YANG, 2007).

## 2.4. Estrutura e ligações químicas nos compostos de Sb e Bi

O bismuto assim como o antimônio pode formar compostos com uma grande variedade de estruturas e tipos distintos de ligações, usando os seus cinco elétrons de valência. Nos compostos do tipo  $MX_3E$ ,  $MX_4E$  e  $MX_5E$  onde M=metal, X=átomo ou grupos e E= par de elétrons isolado, são esperadas as geometrias (a) pirâmide trigonal, (b) tetraédrica distorcida e (c) pirâmide de base quadrada, como mostra a Figura 2.2. Tais geometrias são previstas pela teoria VSEPR, considerando-se o uso de orbitais d vazios para formar os orbitais híbridos  $sp^3$ ,  $sp^3d$  e  $sp^3d^2$  respectivamente (SILVESTRU, C. *et al*, 1999; SUZUKU, H; MATANO, Y, 2001).



**Figura 2.2** Estrutura dos compostos  $MX_nE$ , com (a)  $n=3$ ; (b)  $n=4$ ; (c)  $n=5$

Vários compostos do tipo  $MX_3E$  foram preparados, e todos os trihaletos desses metais são conhecidos e avaliados comercialmente. Nessas moléculas as três ligações M-X, são estabelecidas usando-se os três elétrons dos orbitais 5p do antimônio e 6p do bismuto, enquanto que o par de elétrons isolado encontra-se em um orbital com forte caráter s, o que justifica a baixa disponibilidade desses elétrons para formar ligações coordenadas. No entanto alguns poucos complexos bimetálicos do tipo  $[(OC)_5M(BiPh_3)]$  onde (M = Cr, Mo, W) foram caracterizados estruturalmente por difratometria de raios-x, e nesses casos o par de elétrons isolado participa da ligação, (SILVERTRU, C. *et al*, 1999).

Em fase gasosa ou no estado sólido a presença desse par de elétrons isolado propicia ângulos de ligação menores do que o de um tetraedro ideal. O  $SbCl_3$  em fase gasosa tem um comprimento de ligação 2,33 Å e ângulo de ligação  $97,1^\circ$  e em fase sólida o cristal tem três ligações curtas com comprimento de 2,36 Å e três

longas Sb---Cl maiores ou iguais a 3,50 Å, com ângulos de ligação Cl-Sb-Cl de 95°(LI,W.K; ZHOU,G; MAK,T.C.H, 2008).

### 2.4.1. Ligações primárias e secundárias

Em 1972 Alcock introduz o conceito de “semi-ligação” classificando as ligações químicas que envolvem elementos pesados do bloco p, tais como antimônio e bismuto, como: ligações *primárias ou ligações covalentes normais*, com comprimento de ligação aproximadamente igual a soma dos raios covalentes de dois elementos envolvidos na ligação, enquanto que as *ligações secundárias* são interações intermoleculares hipervalentes envolvendo o elementos metálico e o par de elétrons isolado de átomos doadores típicos, como os halogênios, nitrogênio oxigênio ou enxofre, cuja a soma das distâncias interatômicas são menores do que a soma dos raios de Van der Waals dos elementos envolvidos na ligação (ALCOCK, N.W, 1972). Essas interações apresentam características estruturais similares as ligações de hidrogênio, e um grande potencial para o design de cristais, a partir de estruturas supramoleculares (ORPEN, A.G; STARBUCK,J; NORMAN,N.C, 1999; SILVERTRU, C. *et al*,1999).

Uma ligação secundária geralmente se forma na posição *trans* em relação a uma ligação primária. A influência da ligação secundária na posição *trans* é refletida sobre o comprimento da ligação primária metal elemento (M-X). Frequentemente observa-se que a distância de ligação entre o centro metálico e o substituinte (X) na posição *trans* é menor do que as demais ligações covalentes. Esse fato pode ser explicado se consideramos a interação entre orbital sigma antiligante (M-X) receptor de elétrons e o par de eletros do átomo doador.

A estrutura piramidal dos compostos MX<sub>3</sub> (M=Sb ou Bi), juntamente com o conceito de ligações intermoleculares hipervalentes, permite a predição qualitativa da ocorrência de ligações secundárias na estrutura do estado sólido de sistemas semelhantes, como ilustrado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Ocorrência das ligações secundárias nos compostos de Bi(III) e Sb(III)

Compostos	n	x	Y	N <sub>s</sub>	N <sub>w</sub>
MR <sub>2</sub> X	3	1	0	1	2
MRX <sub>2</sub>	3	2	0	2	1
MX <sub>3</sub> L <sub>2</sub>	5	3	2	1	0
MX <sub>3</sub> L	4	3	1	2	0
MR <sub>2</sub> XL	4	1	1	0	2

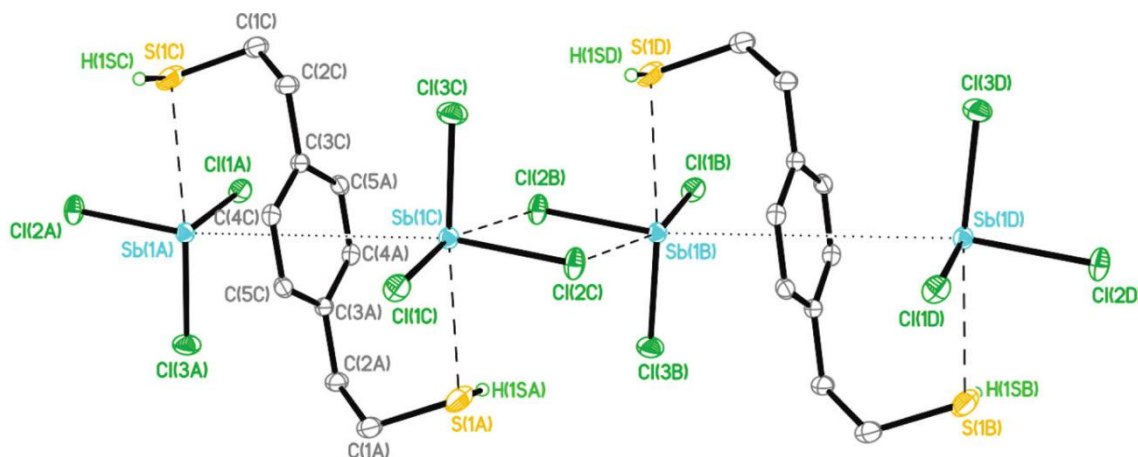
M= Sb,Bi ; X = haleto, alcóxido etc. ; L = ligante doador de um par de elétrons, R= grupo alquila ou arila etc. n= número de coordenação do M; x= número de substituintes X; y= número de ligantes L; N<sub>s</sub> e N<sub>w</sub> são os números de sítios de ligação secundárias forte e fraca respectivamente (ORPEN, A.G; STARBUCK, J; NORMAN, N.C, 1999).

Guy e colaboradores (ORPEN, A.G; STARBUCK, J; NORMAN, N.C, 1999) realizaram estudos cristalográficos com uma série de compostos com o propósito de testar a eficácia da predição das ligações secundárias com base na proposta apresentada na Tabela 2.1. Verificou-se que os sítios ácidos de Lewis fortes estão repetidas vezes envolvidos nas ligações secundárias, com frequência entre 70-90%, em concordância com o postulado que a eletronegatividade do substituinte *trans* é o principal determinante na probabilidade de formação e na força das ligações secundárias (ORPEN, A.G; STARBUCK, J; NORMAN, N.C, 1999).

Estudos recentes relatam a formação de redes de coordenação supramoleculares uni e bidimensionais, a partir das bases 1,4-bis (2-mercaptoetil)benzeno (**1**) e 1,4-bis (2-bromoetil)benzeno (**2**) com um excesso de SbX<sub>3</sub> (X=Cl,Br). Nesses casos, as redes são mantidas juntas apenas por múltiplas interações do tipo ligações secundárias: Sb--S, Sb--X e Sb-π. No composto 1.2SbCl<sub>3</sub> a análise de difração de raios-X do monocristal revelou uma rede unidimensional, com duas moléculas de SbCl<sub>3</sub> coordenadas por ligações secundárias, Figura 2.3 Observa-se que cada Sb central está hexacoordenado, com uma pseudo geometria octaédrica, com distâncias de ligação Sb--S 3,11Å, muito maior que as distâncias de



ligações típicas Sb-S 2,41Å, e comprimentos de ligações Sb-Cl 3,36Å e Sb- $\pi$  3,19 e 3,29 Å típicas de interações secundárias (ALLEN,C,A *et al*, 2009).



**Figura 2.3** Representação ORTEP da estrutura cristalina de raios-X do  $1.2\text{SbCl}_3$  com 30% de probabilidade. As interações de ligações secundárias Sb---S, Sb---Cl são ilustradas com linhas tracejadas e Sb- $\pi$  com linhas pontilhadas (ALLEN,C.A *et al*, 2009)

## 2.5. Uso dos compostos de Sb e Bi.

### 2.5.1. Antimônio e Medicina

Os compostos de antimônio têm sido utilizados desde da antiguidade como cosméticos e fármacos. Atualmente os compostos de antimônio pentavalente como antimoniato de meglumina (Glucantime) e estibogluconato de sódio (Pentostam) são empregados no tratamento de doenças parasitárias como Leishmaniose e esquistossomose. A Leishmaniose é uma doença relacionada com a pobreza, caracterizada pelo alto índice de mortalidade, sendo superada apenas pela malária, (BAIOCCO *et al*, 2009; FREZAR, F *et al*, 2005).

A química dos organometálicos de antimônio, com ligantes contendo nitrogênio e enxofre tem atraído a atenção devido ao seu potencial como agente antimicrobiano. O antimônio apresenta uso amplo em farmacologia no tratamento de sífilis, febre, melancolia, pneumonia, epilepsia e condições inflamatórias, além de

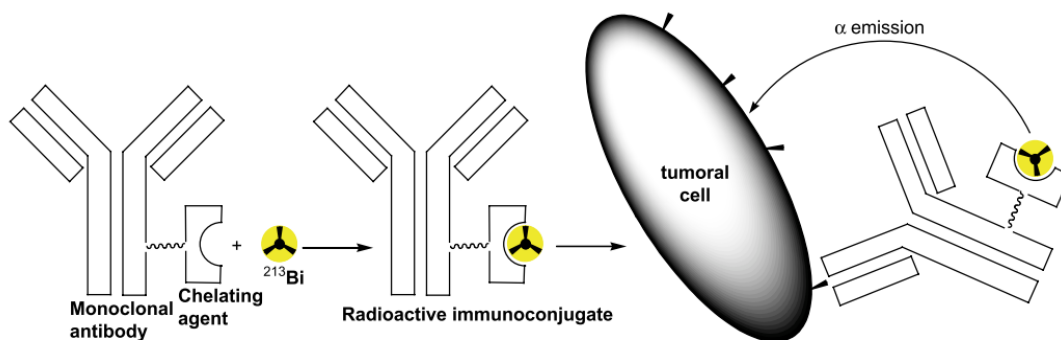
atividades antispermatogênica e antitumor (MAHAJAN *et al*, 2009; KASUGA, N.C *et al*, 2006).

### **2.5.2. Bismuto e medicina**

O uso dos compostos de bismuto em medicina foi descritos a partir da idade média. O primeiro uso do bismuto foi relato em 1786 por Louis Odier para o tratamento de doenças de dispepsia, caracterizado pela desordem da função digestiva. Atualmente, muitos compostos de bismuto foram sintetizados e apresentam aplicações clínicas em saúde. As principais aplicações medicinais dos compostos de bismuto estão centradas em dois campos: antimicrobial e anticancer. (MAHAJAN *et al*, 2009).

Os compostos de bismuto são aplicados no tratamento de várias infecções microbianas, assim como: sífilis (tartarato de potássio/sódio, iodobismitol, cloreto de bismuto etc), infecções em ferimentos (óxido de bismuto), malária (tioglicolato de bismuto e sódio), diarreia (subsalicilato de bismuto, nitrato de bismuto etc.), úlcera (citrato de bismuto) (SUN; YANG, 2007).

Recentemente compostos contendo isótopos radioativos de bismuto, assim como  $^{212}\text{Bi}$  ou  $^{213}\text{Bi}$  com ligantes poliaminoácidos e porfirinas foram investigados devido ao seu potencial de emissão alfa na radioimunoterapia. O principal aspecto estudado envolve a estabilidade da ligação *in vivo* dos metais aos ligantes sem que haja qualquer dissociação. Nesse sentido a coordenação das porfirinas ao bismuto foi investigada tanto em solventes orgânicos quanto em solução aquosa. Esses ligantes apresentam-se como bons candidatos para aplicações medicinais em radioimunoterapia, Figura 2.4. Nessa metodologia a porfirina atua como um ligante quelante, ligando-se a um alvo específico como um anticorpo monoclonal, que por sua vez atua especificamente na superfície de células cancerígenas, formando uma molécula chamada de imunoconjugado, que inicia o processo de radioatividade destruindo a célula cancerígena (BOITREL, B *et al*, 2007).



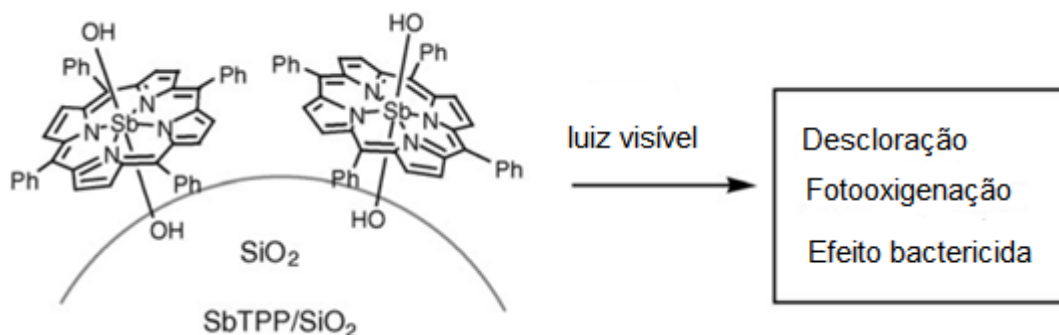
**Figura 2.4.** Representação esquemática a alfa-radio-imunoterapia com  $^{213}\text{Bi}$  (BOITREL,B *et al*, 2007).

### 2.5.3. Síntese orgânica e catálise

Os trihaletos de bismuto  $\text{BiX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ), têm sido utilizados na química orgânica sintética, como catalisadores ácidos de Lewis. Esses compostos tem despertado o interesse dos químicos sintéticos devido ao seu baixo custo e toxicidade, quando comparados com outros ácidos de Lewis comuns, como  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{InCl}_3$ , os quais foram substituídos por  $\text{BiCl}_3$  e  $\text{BiBr}_3$  respectivamente nas reações de Mukaiyama-aldol. As principais aplicações catalíticas desses compostos são: reações de quebra de anel epóxido, ciclização Diels-Alder, acilações alílicas, arílicas e sulfonação de arenos (SANDERSON, J; BAYSE, C.A, 2008).

Os complexos metaloporfirinas que apresentam alta absorvidade da luz visível são importantes quimicamente e biologicamente, apresentando capacidade catalítica diversificada em reações de transferência de elétrons e energia. Nesse sentido, complexos de antimônio com porfirinas foram sintetizados e estudados quanto ao seu potencial fotocatalítico. As primeiras reações fotocatalíticas comprovadas envolvendo complexos de  $\text{Sb(V)}$  com porfirinas foram a epoxidação de cicloalcanos, com moléculas de água doando elétrons através do átomo de oxigênio. Os complexos porfirínicos de  $\text{Sb(V)}$  apresentam um elevado potencial de oxidação, sendo empregados em reações de oxidação de compostos doadores de elétrons como os fosfatos e alcenos.

Estudos fotocatalíticos envolvendo o complexo porfirínico tais como a tetrafenilporfirina (TPP) com Sb(V) (SbTPP), ancorado na superfície da sílica gel (SiO<sub>2</sub>) foram realizados. Nesse sistema o complexo de antimônio atua como um direcionador fotocatalítico da luz visível em reações de descloração, epoxidação e esterilização, como ilustrado no esquema abaixo (SHIRAGAMI, T *et al*, 2005).

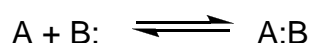


**Figura 2.5** Representação do processo catalítico da sílica gel suportada com SbTPP (SHIRAGAMI, T *et al*, 2005)

## 2.6. Adutos

A química dos Adutos no Brasil inicia-se em 1934 com a vinda do professor Heinrich Rheinboldt para a Universidade de São Paulo (USP). Rheinboldt foi discípulo e colaborador de Paul Pfeiffer, que por sua vez havia trabalhado Alfred Werner. Pfeiffer foi o primeiro a aplicar a teoria de Werner a complexos cujas espécies formadoras eram moléculas orgânicas (CHAGAS, A.P; AIROUDI, C, 1999).

Os adutos foram definidos como compostos de coordenação ou complexos cujas espécies formadoras são moléculas eletricamente neutras. Esses compostos são obtidos a partir de uma reação de adição do tipo ácido e base de Lewis como mostra a reação abaixo:



Nesse caso, A é ácido de Lewis uma espécie eletrodeficiente e B a base, uma espécie capaz de doar um par de elétrons. O composto a A:B é o aduto formado a partir do compartilhamento do par de elétrons da base com o ácido, por meio de uma ligação coordenada. Nesse tipo de reação as três espécies podem estar nos estados sólido, líquido, gasoso ou em solução. (SOUSA, M.L.,2001).

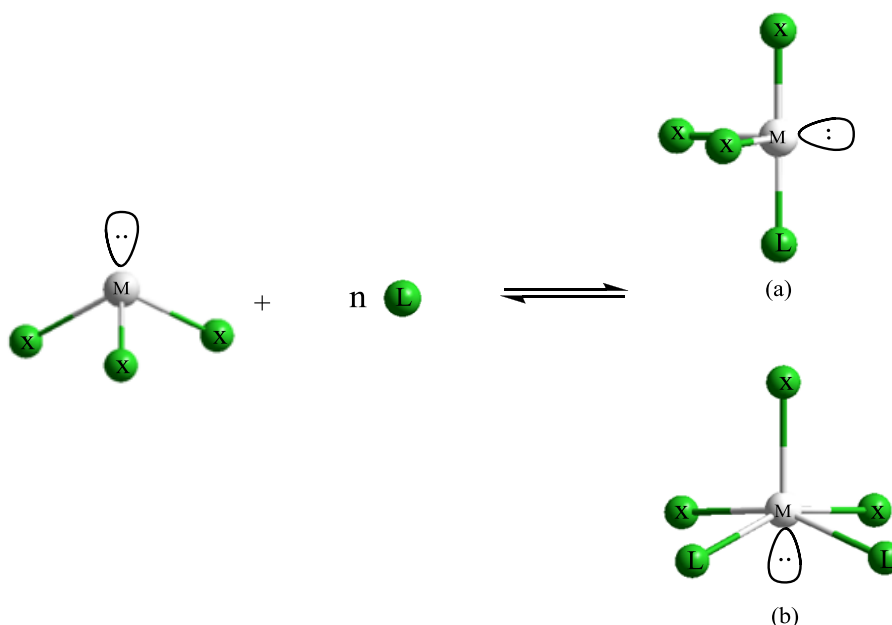
Lindqvist ao definir a interação do tipo doador receptor de elétrons que leva a formação dos adutos menciona haver uma diminuição na energia do sistema associado com o aumento no número de coordenação (LINDGVIST,I, 1963). Nesse sentido são importantes os aspectos energéticos e estruturais nesse tipo de interação. Do ponto de vista estrutural destaca-se os trabalhos de Rheinboldt em 1926, Lindqvist e Hassel, prêmio Nobel de Química em 1969, que desenvolveu técnicas de preparação de cristais de adutos, elucidando as estruturas de vários desses compostos por difração de raios-X.

Em relação aos aspectos energéticos destacam-se principalmente os estudos relacionados ao equilíbrio em solução, estudos espectroscópicos e termoquímicos. Do ponto de vista termoquímico os adutos têm chamado a atenção devido aos tipos de interação intra e intermolecular que os mesmos apresentam. Os adutos podem estabelecer interações fracas como as de Van der Waals até interações covalentes fortes, como no caso do aduto de  $\text{SbCl}_5$ (piperidina), com energia de interação Sb-N na ordem de  $231\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , comparável com as energias de ligação Sb-Cl e C-N, que são de 250 e  $280\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  respectivamente (AIROLDI,C; CHAGAS, A.P, 1983).

O estudo das propriedades termoquímica dos adutos no Brasil iniciou-se em 1974 com os adutos derivados de cloreto de zinco, cádmio e mercúrio com a base trifenilfosfinóxido, onde foi estudada a influência da formação dos adutos sob a ligação  $\text{P}=\text{O}$ . Em 1979 Claudio Airoidi inicia o seu trabalho de livre docência no instituto de química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) trabalhando com adutos de tricloreto de antimônio e bismuto com várias bases orgânicas oxigenadas, estimando-se a entalpia média da ligação metal-oxigênio a partir de medidas calorimétricas (CHAGAS, A.P; AIROLDI, C, 1998).

### 2.6.1. Adutos de Sb(III) e Bi(III)

Dentre os adutos estudados nos últimos anos destaca-se aqueles cujo ácido de Lewis é um haleto metálico. Os haletos de antimônio e bismuto têm sido utilizados na síntese de adutos devido as suas propriedades físicas e químicas de interesse em vários campos científicos e tecnológicos. Os trihaletos de antimônio e bismuto apresentam uma geometria do tipo pirâmide trigonal, com o elemento metálico hibridizado em  $sp^3$ . Esses compostos podem reagir com moléculas neutras que possuam pares de elétrons isolados para a formação dos adutos. Nos adutos cuja razão estequiométrica é de 1:1 é esperado uma hibridização do tipo  $sp^3d$  e uma geometria tetraédrica distorcida ou forma de gangorra, enquanto que nos adutos de estequiometria 2:1 espera-se uma hibridização do tipo  $sp^3d^2$  e uma geometria pirâmide de base quadrada, como predita pela teoria VSPER, vide Figura 2.6, (SOUSA, A.N, 2003; SUZUKU,H; MATANO,Y,2001).



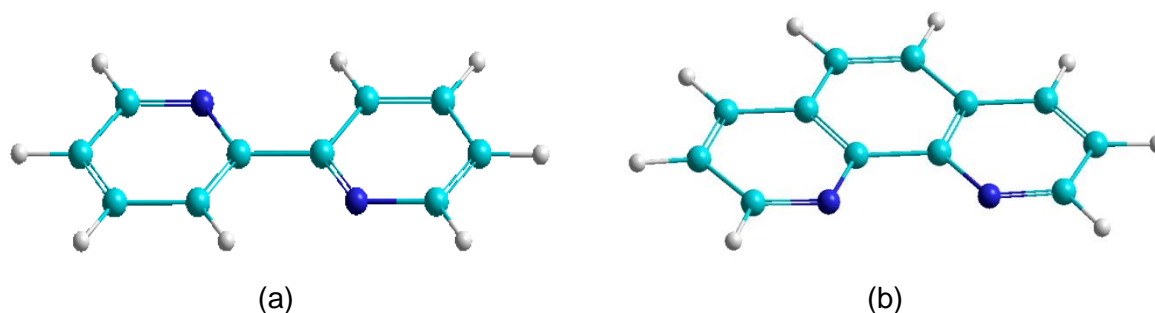
**Figura 2.6** Representação da formação dos adutos (a) 1:1 e (b) 2:1; onde M = Sb ou Bi; X= haleto; n= número de moles

A química de coordenação dos adutos de haletos de antimônio e bismuto ilustra o caráter de ácido de Lewis intermediário ou de fronteira desses haletos, de acordo com a teoria de ácido e bases duros e moles de Pearson, o que reflete a afinidade desses compostos por ambas as bases moles e duras (PEARSON,1968). Nesse sentido, vários adutos de haletos de antimônio e bismuto com uma grande variedade de bases orgânicas, tais como: aminas, tiocompostos e carboxilatos, foram sintetizados e estudados, principalmente, os aspectos estruturais desses compostos. Nesse trabalho pretende-se sintetizar e caracterizar adutos de trihaletos de antimônio e bismuto com aminas aromáticas e determinar as suas propriedades termoquímicas.

## 2.7. Os ligantes

Os ligantes empregados nesse estudo são de grande importância para química de coordenação e são conhecidos como agentes quelantes. Esses ligantes interagem com centro metálico através de átomos doadores de elétrons, formando complexos bastante estáveis denominados quelatos (GERLOCH, M; CONSTABLE, E.C, 1994).

Os ligantes 2,2'-bipiridina (Bpy) e 1,10-fenantrolina (Phen) fazem parte da classe dos compostos aromáticos heterocíclicos, que se caracterizam por apresentar pelo menos um átomo diferente do carbono presente no anel aromático, Figura 2. 7.

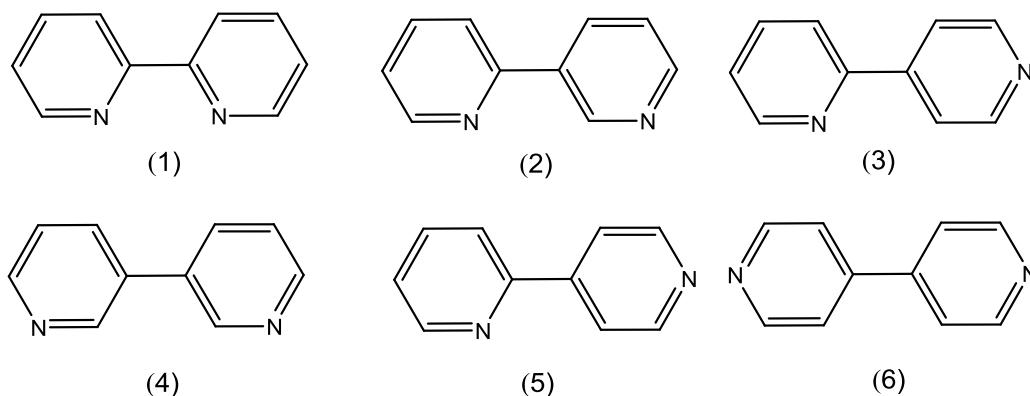


**Figura 2.7.** Estrutura dos ligantes (a) 2,2'-bipiridina (b) 1,10-fenantrolina



A 2,2'-bipiridina é um sólido cristalino, pouco polar, insolúvel em água, e obtido a partir da reação de dimerização da piridina. Devido à presença de pares de elétrons isolados nos átomos de nitrogênio a 2,2'-bipiridina têm sido amplamente usada como ligante para formação de complexos, que são usados em variadas aplicações, dependendo da natureza do metal. Dentre os seis isômeros da bipiridina, a 2,2'-bipiridina apresenta um elevado poder quelante (representada na Figura 2.8), portanto, um dos ligantes mais investigados e utilizados com diferentes aplicações, tais como: propriedades catalíticas, eletroquímicas, luminescentes, condutoras de eletricidade, estocagem de energia solar foto e óptica eletrônica entre outras aplicações tecnológicas.

O interesse pelos complexos metálicos com esse ligante tem aumentado devido ao relato de interação com o DNA e atividade antitumoral (DONNICI, C, L *et al*,2002; SMITH, A.P; FRASER, L, 2005).



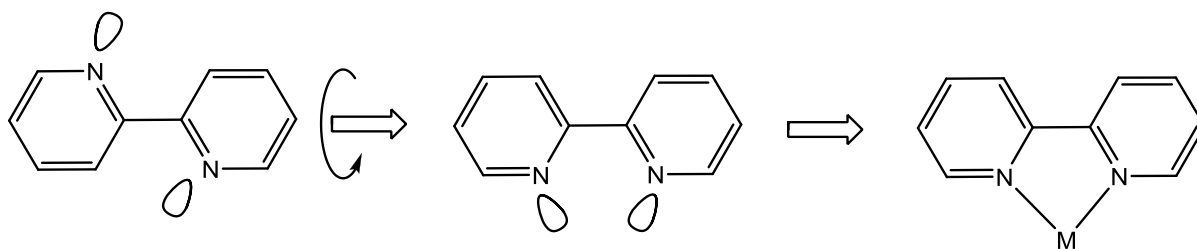
**Figura 2.8** Estruturas dos isômeros da bipiridina: 2,2'(1); 2,3'(2) ; 2,4'(3); 3,3' (4); 3,4' (5) e 4,4' (6)

A 1,10-fenantrolina assim como a bipiridina é um ligantes bastante usado na química de coordenação. É caracterizado como uma molécula de estrutura rígida, hidrofóbica, heteroaromática pobre em elétrons, cujos átomos de nitrogênio estão em posições favoráveis à formação de ligações com um centro metálico. Estas características estruturais são responsáveis por sua habilidade em coordenar íons metálicos (BENCINI,A; LIPPOLIS,V. 2010).



Em solução aquosa a fenantrolina comporta-se como uma base fraca. Sua basicidade é nitidamente inferior a das aminas alifáticas, tais como a etilenodiamina, o que está de acordo com a característica de anéis heteroaromáticos pobres em elétrons e, por conseguinte, a baixa capacidade dos átomos de nitrogênio de formar ligações  $\sigma$  doando elétrons em relação as aminas alifáticas, condizente com o maior caráter s dos orbitais híbridos  $sp^2$  do nitrogênio em aminas heteroaromáticas quando comparado com o nitrogênio  $sp^3$  das aminas alifáticas. Entretanto, a fenantrolina mostra uma notável capacidade em coordenar-se a cátions de metais de transição em solução aquosa, formando complexos com estabilidade um pouco maior do que os correspondentes complexos com etilenodiamina (BENCINI, A; LIPPOLIS, V. 2010). Este detalhe está relacionado com a maior contribuição entrópica da fenantrolina para a estabilização do complexo em relação a etilenodiamina, devido principalmente a natureza hidrofóbica da fenantrolina, que facilita o processo de desolvatação das moléculas de água em torno do cátion metálico e conseqüentemente a formação do complexo. Além disso, a baixa capacidade do nitrogênio em formar ligações  $\sigma$  por doação de elétrons em relação as aminas alifáticas é compensada pelo comportamento receptor de elétrons  $\pi$  da fenantrolina, que possibilita a formação de ligações intermoleculares envolvendo as moléculas dos complexos do tipo  $[M(\text{phen})_x]^{2+}$  em solução aquosa (M=metal de transição do primeiro período, x=1-3) contribuindo para uma maior estabilização entálpica do sistema (BENCINI,A; LIPPOLIS,V. 2010).

A 1,10-fenantrolina quando comparada com a 2,2'-bipiridina tem a tendência de formar complexos mais estáveis, pois os dois átomos de nitrogênio estão em posições favoráveis à coordenação, enquanto que na 2,2'-bipiridina, devido as repulsões eletrostáticas entre os pares de elétrons isolados e possibilidade de ligações de hidrogênio intramolecular, a conformação *trans* é mais estável. Portanto, para a formação do complexo é necessário um rearranjo estrutural que leva a um gasto energético desfavorável como ilustrado na Figura 2.9.



**Figura 2.9** Esquema representativo para a formação de um complexo metálico.

## 2.8. Calorimetria

A calorimetria é uma técnica que tem como objetivo a medida de calores envolvidos em processos físicos ou químicos. Os primeiros estudos sobre a reatividade de processos químicos foram feitos por Antoine Laurent Lavoisier e o físico-matemático Pierre Simon de Laplace, (1749-1827). Eles construíram um calorímetro de gelo e determinaram o calor específico de várias substâncias e o calor de combustão do carvão (CHAGAS, A.P; AIROLDI, C.1981). Desde então vários métodos calorimétricos foram desenvolvidos para a determinação de parâmetros termoquímicos, tais como a entalpia de uma reação, calor específicos de substâncias entre outros. A entalpia de uma reação poder ser diretamente medida em um calorímetro ou com uso de um ciclo termodinâmico, aplicando-se a lei de Hess.

Os métodos calorimétricos utilizados para o estudo de reações envolvendo sólidos podem ser divididos em três categorias principais: calorimetria de solução, calorimetria de combustão e de reação direta.

As medidas de variação de entalpia estão baseadas ou fundamentadas na lei da conservação da energia e nas leis de Newton e Stefan-Boltzmann para a taxa de transferência do calor (ETØLEN,S; GRADET,T. 2004). Nesse ultimo caso a transferência de calor entre a amostra e sua vizinhança ocorrerá por irradiação, condução ou convecção. Em um calorímetro a condução pode ocorre entre seus materiais, mas não através do vácuo.

A lei da condução para a transferência de calor por uma amostra de área A, e espessura dx é:

$$\frac{dq}{dt} = -kA \frac{dT}{dx} \quad 2.1$$

Onde  $dq/dt$  é a transferência de calor por unidade de tempo,  $dT/dx$  é o gradiente de temperatura na direção  $+x$  e  $k$  a constante de condutividade térmica da amostra. Ocasionalmente a constante geométrica e a constante de condutividade térmica da amostra podem ser combinadas resultando no coeficiente de transferência de calor  $h$ , e o fluxo de calor da amostra para o ambiente passa a ser representado pela Equação 2.2.

$$\frac{dq}{dt} = h(T_s - T_e) \quad 2.2$$

Na Equação acima  $T_s$  é a temperatura da amostra, e  $T_e$  do ambiente.

A lei de resfriamento de Newton, Equação 2.2 pode ser usada para descrever a fluxo de calor entre a amostra e o ambiente, por condução ou convecção, desde que a diferença de temperatura da amostra ( $T_s$ ) e a do ambiente ( $T_e$ ) seja pequena.

$$\frac{dT}{dt} = K'(T_s - T_e) \quad 2.3$$

Onde  $K'$  é a constante do sistema em dadas condições. Essa lei também mostra que geralmente se o sistema é perturbado no instante  $t=0$ , de tal forma que uma diferença de temperatura  $\Delta T_0$  seja alcançada, o sistema irá retornar exponencialmente ao estado de equilíbrio de acordo com a Equação 2.4. Onde  $\tau$  é a constante de tempo do sistema.

$$\Delta T_t = \Delta T_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad 2.4$$

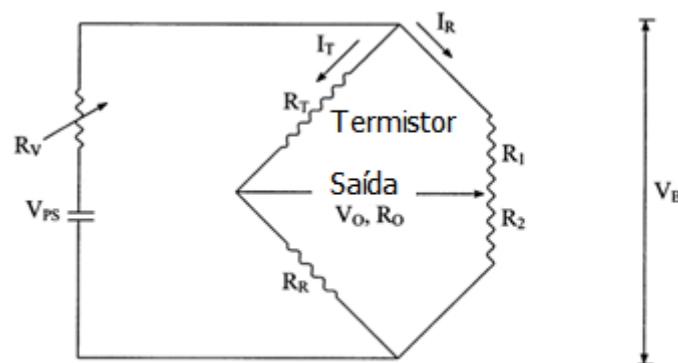
A medida da variação de temperatura em um calorímetro é realizada por um sensor de temperatura freqüentemente um termopar ou um termistor. Em calorimetria a escolha do número de termopares é importante, pois a medida que uma diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) entre a amostra e o conjunto de termopares de referência produz uma força eletromotriz ( $E$ ), que depende da constante termoelétrica ( $\epsilon$ ) e do número de termopares ( $N$ ), Equação 2.5 (WILSON, R.J, 2002).

$$E = \epsilon N \Delta T \quad 2.5$$

### 2.8.1. Precisão das medidas calorimétricas

A precisão das medidas calorimétricas está fortemente relacionada com o controle e monitoramento da variação de temperatura em relação ao processo em estudo, uma vez que a medida relativa da temperatura de um experimento é necessária para a determinação do calor envolvido no processo. Os sensores de temperatura mais utilizados para medidas calorimétricas são os termistores, por serem dispositivos de alta sensibilidade, fácil construção e de baixo custo. Além de possuírem pequenas constantes de tempo.

Embora existam vários circuitos termistores que possam ser usado para medidas de temperatura, uma ponte do tipo Wheatstone é bastante adequada para muitas aplicações, Figura 2.10 (HANSEN, L.D; HART, R.M, 2004).



**Figura 2.10.** Termistor do tipo ponte de Wheatstone para medidas de alta sensibilidade (HANSEN, L.D; HART, R.M, 2004).

Onde  $V_{PS}$  = fonte de tensão,  $V_O$  é tensão de saída,  $V_B$  a tensão da ponte de Wheatstone ,  $R_T$  = resistência do termistor em uma dada temperatura  $T$ ,  $R_R$  = resistência de referência,  $I_T$  = corrente elétrica na temperatura  $T$ ,  $I_R$  = corrente elétrica que passa pelas resistências.

O principal problema para a construção de pontes semelhantes a da Figura 2.10 está na escolha dos componentes que minimize os ruídos e melhore a sensibilidade das medidas. A ponte deverá ser projetada para a resolução de temperatura exigida, sem um amplificador, se possível e com uma impedância 1000 vezes menor que a do detector de saída. Muitos dos detectores tem um limite de detecção natural de aproximadamente  $1\mu V$ , e portanto a sensibilidade da ponte deverá ser semelhante ou igual a  $1\mu V$  para detecção limite de temperatura.

A voltagem de saída da ponte ilustrada na figura 2.10, operado próximo as condições de equilíbrio é dada pela Equação 2.6.

$$V_0 = V_B \left[ \frac{R_2}{R_1 + R_2} - \frac{R_R}{R_R + R_T} \right] \quad 2.6$$

A sensibilidade( $S$ ) da ponte é obtida a partir da derivada da Equação 2.6 com relação a temperatura, e está representada pela Equação 2.7.

$$S = \alpha r(1 - r)V_B \quad 2.7$$

Onde  $\alpha = (dR_T/dT)/R_T$  ;  $r = R_R/(R_R+R_T)$  e  $V_B$  é a voltagem de saída da ponte.

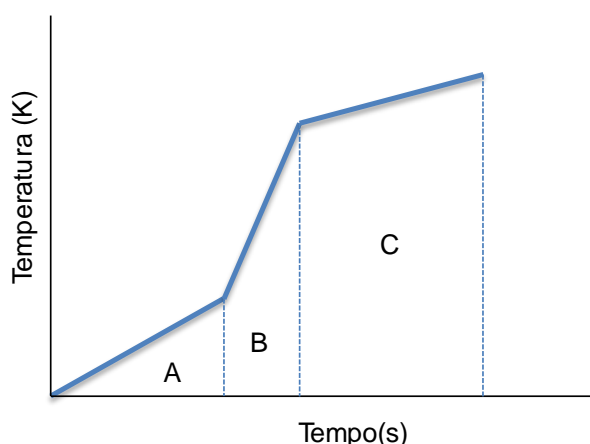
A potência gerada em um sensor de temperatura é fixa pela corrente elétrica aplicada, mas a condutividade térmica do ambiente pode alterá-la por meio de mudanças nas vizinhanças do sistema, tais como alterações na umidade, velocidade de agitação de líquidos em volta do sensor, formação de precipitados ou bolhas de ar em torno do sensor, pode causar grandes mudanças de temperatura que não reflete a temperatura da medida.

### 2.8.2. Correção na variação de temperatura em um calorímetro isoperibólico

Em um calorímetro isoperibólico a temperatura do ambiente e da amostra (sistema em estudo) são mantidas aproximadamente a mesma para minimizar a troca de calor, ou seja, procura-se aproxima-se o máximo possível de condições adiabáticas antes da realização das medidas. No entanto, como um sistema adiabático é algo ideal, sempre haverá troca de calor com o ambiente e os componentes do calorímetro. Portanto nas medidas calorimétricas precisas é necessário realizar correções nas trocas de calor com o ambiente, o que pode ser feito através de correções nas variações de temperatura.

Os fatores que afetam as medidas de temperatura em um calorímetro isoperibólico incluem efeitos de agitação, sensores elétricos, aquecedores elétricos, evaporação e condensação de líquidos, bem com transferência de calor com as vizinhanças, (HANSEN, L.D; HART, R.M, 2004).

Em uma curva típica de um experimento calorimétrico temos a variação de temperatura em função do tempo, e os dados coletados são divididos em três regiões; uma linha base inicial antes do início da reação (A), a região de ocorrência da reação (B) e uma linha base após o término da reação (C), representada na Figura 2.11.



**Figura 2.11** Curva típica de um experimento calorimétrico para uma reação exotérmica

A taxa de mudança de temperatura durante esses três períodos é descrita pelas equações (2.8-2.10) respectivamente.

$$\frac{dT_i}{dt} = -k_r T_i + \omega_i \quad 2.8$$

$$\frac{dT_r}{dt} = -k_r T_r + \omega_r + \nu \quad 2.9$$

$$\frac{dT_f}{dt} = -k_r T_f + \omega_f + \nu \quad 2.10$$

Onde T é temperatura relativa, t o tempo, k constante de transferência de calor da Lei de Newton,  $\omega$  é taxa de mudança de temperatura resultante do calor perdido ou ganho sobre todas as trocas entre o ambiente e o processo de interesse e  $\nu$  é taxa de mudança de temperatura resultante do calor do processo que está sendo medido. Os subscritos i, r e f indicam período inicial, o período de reação e período final respectivamente.

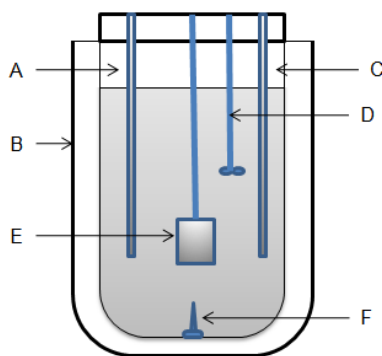
O propósito do experimento é extrair  $\nu$  ou sua integral dos dados através do uso das equações acima.

### **2.8.3. Calorimetria em Solução**

A técnica de calorimetria de solução como o próprio nome sugere é baseada na determinação de calor de processos que ocorrem em solução. A entalpia ou calor de solução depende da morfologia do soluto, a estrutura do líquido, e interações entre o sólido dissolvido e líquido (solvente). Os efeitos térmicos medidos por um calorímetro devido a dissolução de um dado soluto tratam-se uma soma de contribuições energéticas relacionadas ao processo em estudo. Mas quando um modelo apropriado de interação é aplicado para analisar os dados, é possível em muitos casos obter uma gama de informações sobre o fenômeno de interesse, como por exemplo, entalpia de dissolução de eletrólitos e não eletrólitos em água e em solventes orgânicos e mistura de solventes orgânicos (PIEKARSKI, H. 2004).

O uso da calorimetria de solução no estudo de fármacos é bastante difundido, uma das principais aplicações consiste no estudo do potencial polimórfico em novas drogas (ARNOT *et al*, 2004).

Os calorímetros de solução são usualmente sistemas “adiabáticos”, ou seja, construídos de tal forma a minimizar os efeitos de troca de calor entre o sistema e suas vizinhanças. Esse tipo de calorímetro é constituído por um vaso de reação Dewar(A) um sensor de temperatura normalmente um termistor (B), um dispositivo de agitação rápida e homogeneia termicamente (D) e um aquecedor elétrico(C) com a finalidade de realizar a calibração elétrica do sistema, uma ampola de vidro onde é colocada a amostra (E) e um dispositivo para quebra da ampola (F), como mostra a Figura 2.12.



**Figura 2.12** Esquema de um sistema calorimétrico adiabático de solução

#### **2.8.4. Técnicas Calorimétricas**

As técnicas de calorimetria de solução são divididas em duas categorias principais, dependendo da forma como componentes de uma reação são misturados:

**Titulação calorimétrica** – Nessa técnica a solução de um determinado reagente é adicionada lentamente sobre a solução titulada e monitora-se o calor envolvido na reação em função do tempo. O calor total da reação é dado pela soma dos efeitos térmicos à cada adição, dado pela área sob a curva de potencia versus tempo, representada pela Equação 2.11.



$$Q = \int \frac{d(\Delta Q)}{dt} \quad 2.11$$

Um das principais aplicações da titulação calorimétrica consiste na determinação do calor de adsorção de cátions metálicos em superfícies organofuncionalizadas. Nesse caso o calor de interação entre os cátions metálicos e os centros básicos da superfície é fornecido pela Equação 2.12.

$$\sum Q_r = \sum Q_t - \sum Q_d - \sum Q_s \quad 2.12$$

Em que  $Q_t$  é o calor da titulação,  $Q_d$  representa o calor de diluição dos cátions metálicos, o qual é obtido na ausência do substrato,  $Q_s$  o calor de solvatação da superfície na ausência dos cátions metálicos. A partir da soma dos efeitos térmicos envolvidos na reação pode-se caracterizar termodinamicamente o sistema através dos seguintes parâmetros: entalpia de ligação, entalpia de solvatação, constante de equilíbrio, energia livre de Gibbs e a entropia (FARIAS, *et al* 2009).

**Quebra de ampolas** Nessa técnica uma massa conhecida de uma dada substância é colocada dentro de uma ampola de vidro, e posteriormente dissolvida em uma solução reagente. A representação de um sistema calorimétrico para quebra de ampola mostrada na Figura 2.12. Maiores detalhes sobre essa técnica será dado no capítulo 3.

# *Capítulo 3*

## *Materiais e Métodos*

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Metodologia Computacional

Inicialmente foram construídas as geometrias aproximadas dos adutos a partir da cristalografia de raios-X do adutos [SbCl<sub>3</sub>(Bpy)] e [SbBr<sub>3</sub>(phen)], que serviram como moléculas de referência, utilizando o programa GaussView 4.1. Em seguida foram realizados cálculos de otimização de geometria e frequência com o nível de teoria semi-empírico (PM3), utilizando o Programa Gaussian 2003 (STEWART, J.J.P, 1989; SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B, 2007). No caso dos compostos envolvendo o ligante 2,2'-bipiridina com ambos os metais, inicialmente foi realizado uma busca conformacional na superfície de energia potencial (SPE), em todos os graus de liberdade correspondente aos ângulos diedrais  $\angle$ N-C-C-N existentes entre as conformações *trans* e *cis* desse ligante, com passos de 10 em 10 graus entre os ângulos diedrais, usado o método de cálculo semi-empírico (PM3). Dessa forma escolheu-se as geometrias de mínimo que foram otimizadas.

As entalpias de formação dos compostos em fase gasosa foram calculadas pelo método semi-empírico (PM3), utilizando o programa Hyperchem 8.0

Os cálculos foram realizados em um computador Intel Core 2 Duo, 2.00GHz, 2GB de memória RAM e 32GB de HD em sistema operacional Windows 32bits, no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) do Departamento de Química da UFPB.

### 3.2. Procedimentos Experimentais

Os trihaletos de antimônio e bismuto foram utilizados sem purificação prévia, apresentando as seguintes especificações: tricloreto de antimônio (SbCl<sub>3</sub>) e tribrometo de bismuto (BiBr<sub>3</sub>) produzido pela SIGMA-ALDRICH com grau de pureza maior igual a 99% e o tricloreto de bismuto produzido pela JANSSEN CHIMICA apresentando 98% de pureza

### 3.2.1. Purificação dos reagentes e solventes

Os ligantes 2,2'-bipiridina (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) e 1,10-fenantrolina (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) foram recristalizados em acetona por meio do seguinte procedimento: em um béquer de 100mL dissolveu-se os respectivos ligantes até obter-se uma solução saturada. A cristalização dos ligantes foi obtida a partir da lenta evaporação do solvente mantido a temperatura ambiente por um período de 48 horas. Os cristais formados foram filtrados, secos em linha de vácuo e armazenados em um dessecador.

O solvente acetona (CH<sub>3</sub>CO) padrão analítico com 99,5% de pureza, produzido pela SYNTH foi utilizado sem purificação prévia. Assim como o dimetilsufóxido e N,N-dimetilacetamida

### 3.2.2. Preparação dos Adutos

Foram feitos testes prévios de solubilidades dos sais e ligantes e com base na solubilidade dos mesmos e no baixo poder doador de elétrons do solvente, escolheu-se a acetona para a síntese dos adutos.

Os adutos foram sintetizados de uma forma geral pela adição de solução acetanólica do ligante a solução do sal, sob atmosfera de nitrogênio devido ao caráter higroscópico dos sais e sua suscetibilidade ao processo de hidrólise. A síntese foi realizada considerando-se uma relação estequiométrica de 1:1 sal/ligante, de acordo com a Equação abaixo:



Onde M= Sb ou Bi; X= Cl, Br; L= 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina

Os materiais usados na preparação dos adutos foram um balão volumétrico de duas bocas com capacidade de 100 mL (A) acoplado a um funil de adição de 125 mL(C), um conector para introduzir o gás nitrogênio (B) e um agitador magnético (D) como ilustrado na Figura 3.1.

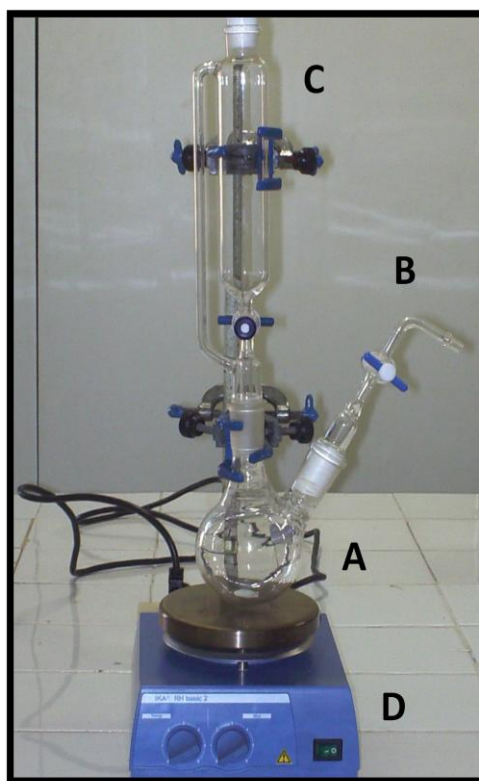


Figura 3.1:Esquema para síntese dos adutos

### 3.2.3. Síntese dos adutos $[BiCl_3(Bpy)]$ e $[BiCl_3(Phen)]$

A síntese desses compostos foi realizada a partir da dissolução de 0,891g de 2,2'-bipiridina ou 1,1325g 1,10-fenantrolina em 40ml de acetona. Para cada síntese realizada separadamente a solução dos ligantes foram transferidas para um funil de adição e adicionadas lentamente as soluções de 1,8088g do sal dissolvido em 40ml do solvente, contidas no balão volumétrico. As misturas reacionais foram mantidas sob agitação magnética por um período de 6 horas, resultando na formação de dois sólidos de coloração rosa, com uma leve variação de tonalidade. Os compostos formados foram filtrados, secos em linha de vácuo e armazenados em um dessecador.

### **3.2.4. Síntese dos adutos $[SbCl_3(Bpy)]$ e $[SbCl_3(Phen)]$**

A preparação desses compostos segue um procedimento análogo ao anterior. As soluções dos ligantes 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina foram preparada a partir da dissolução de 2,1209 e 2,6066g desses ligante respectivamente e adicionadas as soluções de 3,097 e 3,0g do sal em 40 mL do solvente. As misturas reacionais permaneceram sob agitação magnética por um período de 6 horas, resultando em dois sólidos de coloração amarelada. Os sólidos foram filtrados, secos em linha de vácuo e armazenados em um dessecador.

### **3.2.5. Síntese dos adutos $[BiBr_3(Bpy)]$ e $[BiBr_3(Phen)]$**

Esses dois compostos foram preparados pela adição das soluções ligantes de 0,6962g de 2,2'-bipiridina e 0,8883g de 1,10-fenantrolina as soluções de 2,0024 e 2,0121g do sal em 40ml do solvente respectivamente. Os sistemas reagentes foram mantidos sob agitação magnética pelo mesmo período de tempo das sínteses anteriores, resultando em dois sólidos com coloração amarelada, os quais foram filtrados, secos em linha de vácuo e estocados em um dessecador.

## **3.3. Caracterizações dos sólidos**

### **3.3.1. Análise elementar**

As análises dos elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio, constituintes dos de todos os compostos, foram realizadas em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 série II, no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

### **3.3.2. Análise de Cloro e Bromo**

As determinações das percentagens de cloro e de bromo foram realizadas através do método de Volhard (JEFFERY,1992). Nesse sentido foram pesadas amostras de cerca 20mg dos adutos e colocadas em erlenmeyers de 125 mL. As amostras foram tratadas com 5mL de HNO<sub>3</sub> 6M e em seguida adicionou-se 5ml de AgNO<sub>3</sub> (0,103M), 1mL do indicador sulfato férrico amoniacal a 40% e 25mL de água deionizada. O excesso de AgNO<sub>3</sub> foi titulado com KSCN (0,104 mol/L). As medidas foram realizadas em duplicada, e para o caso da determinação dos íons cloretos o precipitado AgCl formado foi filtrado e a solução resultante titulada com KSCN (0,104 mol/L).

### **3.3.3. Espectroscopia de absorção na regia do infravermelho**

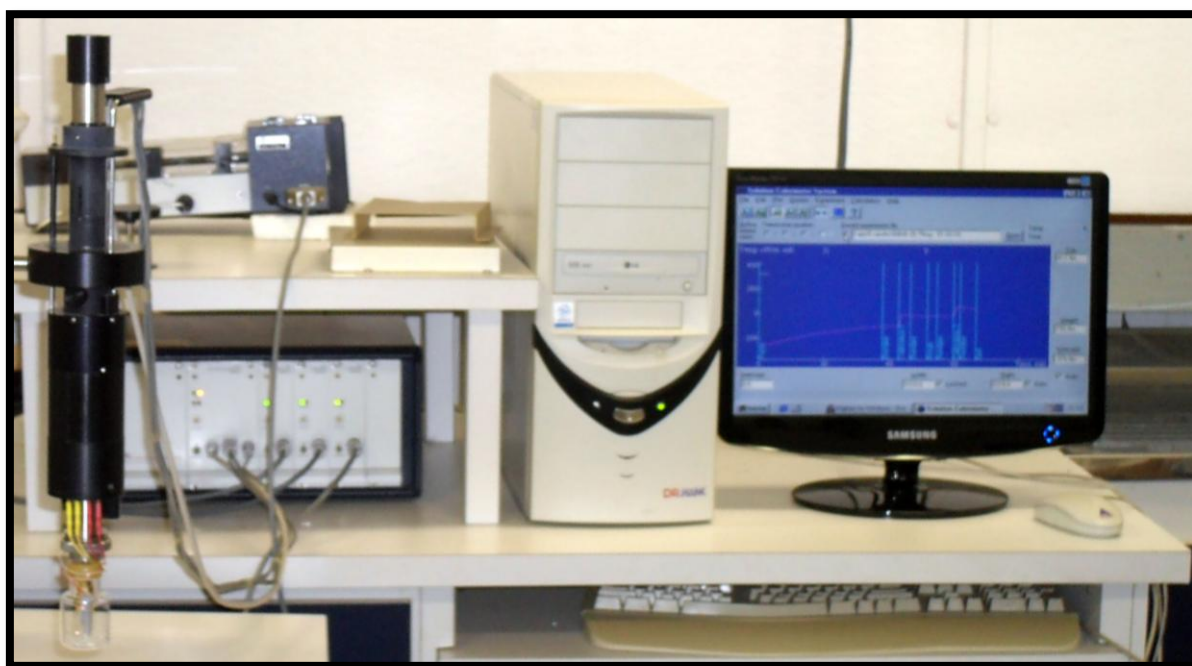
As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro VARIAN 3100, série excalibur, utilizado a técnica de pastilhas de KBr na central analítica da UFPB.

### **3.3.4. Análise térmica (TG/DTA)**

As curvas termogravimétricas (TG) e de Análise Térmica Diferencial (DTA) dos adutos forma obtidas simultaneamente em uma termobalança DTG – 60H, SIMULTANEOUS DTA-TG, SHIMADZU em um intervalo de temperatura de 25-900 °C usando-se amostras de 5-10 mg em uma razão de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio com uma vazão 50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

### **3.3.5. Calorimetria**

As medidas calorimétricas foram realizadas em um microcalorímetro do tipo isoperibólico, modelo LKB 2277 utilizando-se a técnica de quebra de ampolas. Esse sistema calorimétrico é capaz de medir pequenas variações de calor provocado pela dissolução de sólidos ou reação química. O calor da reação é monitorado por um sensor de temperatura através de um circuito eletrônico conectado a um computador. A variação de temperatura provocada pelo processo em estudo é detectado por um sensor de temperatura e convertido pelo circuito eletrônico em um sinal correspondente. Os dados registrados são armazenados em um computador representado na Figura 3.2.



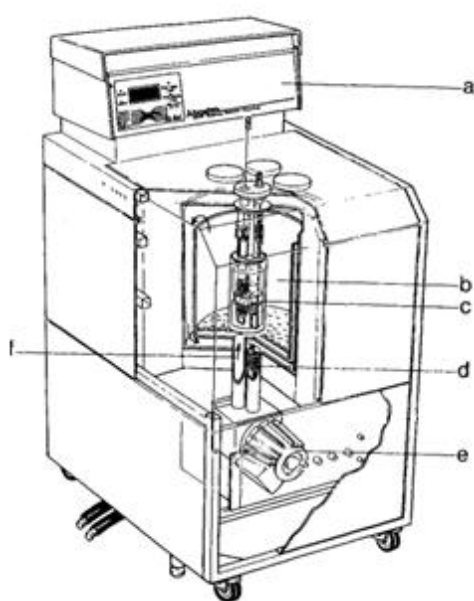
**Figura 3.2** Imagem do sistema usado para análise calorimétrica, utilizando a técnica de quebra de ampolas.



### 3.3.5.1. Especificações do Calorímetro

O calorímetro LKB 2277 é classificado quanto ao modo de operação como isoperibol ou isoperibólico. Esse tipo de calorímetro trabalha em condições “semiadiabática”, ou seja, a troca de calor entre o sistema e suas vizinhanças é minimizada com o auxílio de um banho termostaticado, onde se procura manter a temperatura do banho e do sistema o mais próximo possível antes da realização das medidas calorimétricas.

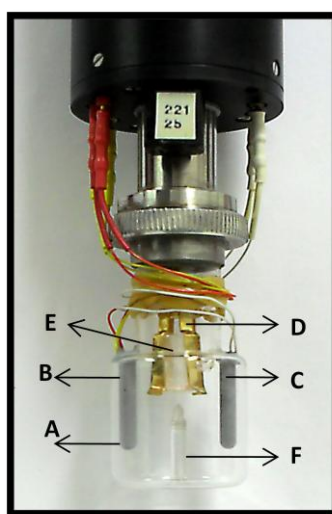
O instrumento é composto por um banho termostaticado (b), ou seja, um reservatório contendo um certo líquido, geralmente água onde se encontra imerso a célula de reação. O propósito do banho é manter o mais próximo possível a temperatura do sistema e de suas vizinhanças (ambiente) antes da realização das medidas; um mostrador eletrônico (a) e quadros torres idênticas para a realização de medidas simultâneas de calor. As quatro torres operam independentemente umas das outras, tendo apenas o banho termostaticado em comum. O líquido do banho é circulado com o auxílio de uma bomba centrífuga (e). A temperatura do banho e do sistema é regulada por um termistor (f) e um aquecedor (d) (WADSÖ, I. 1998). Um esquema do calorímetro utilizado e sua foto são mostrados na Figura 3.3.



**Figura 3.3** Representação esquemática do calorímetro LKB 2277 e sua foto

### 3.3.5.2. Sistema para quebra de ampolas

O microcalorímetro LKB é equipado com um sistema para realizar titulação calorimétrica e outro para quebra de ampolas. O sistema para quebras de ampolas é constituído por um vaso reacional de vidro de 25, 50 ou 100mL (A). Dentro do vaso de reação estão presentes um agitador de ouro (D) com uma ampola de vidro acoplada (E), o sensor de temperatura (C), um aquecedor de calibração (B) e um dispositivo para quebra da ampola (F) representados na Figura 3.4.



**Figura 3.4** Sistema calorimétrico usa para a técnica de quebra de ampolas

- **Sensor de temperatura** - O sensor de temperatura encontra-se imerso dentro do líquido contido no vaso reacional, e serve para monitorar a variação de temperatura do processo em estudo. Esse dispositivo trata-se de um termistor conectado a um circuito do tipo ponte de Whetstone que realiza medidas precisas de temperatura. Para minimizar os ruídos nas medidas, esse dispositivo encontra-se em posição oposta ao aquecedor de calibração.
- **Aquecedor de calibração** - Consiste de uma resistência elétrica revestida com um material inerte (teflon), imersa dentro do líquido contido no vaso reacional.
- **Agitador** - O processo de agitação é muito importante para a precisão dos resultados. A agitação deve ser realizada de tal forma a garantir uma boa homogeneidade térmica do sistema.

Uma agitação muito lenta pode levar a uma não uniformidade térmica. Por outro lado, uma agitação muito rápida pode ocasionar ruídos excessivos, sendo prejudicial às medidas.

### 3.3.5.3. Calibração elétrica

Antes de realizarmos as medidas de calor de qualquer natureza em um calorímetro é necessário realizar a calibração do aparelho para garantir a qualidade dos dados obtidos. Algumas reações de calibração são sugeridas para avaliar o desempenho da calorimetria em solução; as mais comuns são a determinação da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil) aminometano em solução aquosa 0,1M de HCl. Além de varias substâncias padrões disponíveis para a determinação da entalpia de dissolução ou solução, é necessário realizar uma calibração elétrica do calorímetro antes de cada medida experimental (ROYALL, P.G *et al* , 2004; SOUSA, M.L, 2001).

Quando uma reação ocorre no vaso calorimétrico, a quantidade de calor (Q) envolvida no processo é igual ao produto da capacidade calorífica total (C) e da variação de temperatura ( $\Delta T$ ) dada pela Equação 3.1.

$$Q = C\Delta T \quad 3.1$$

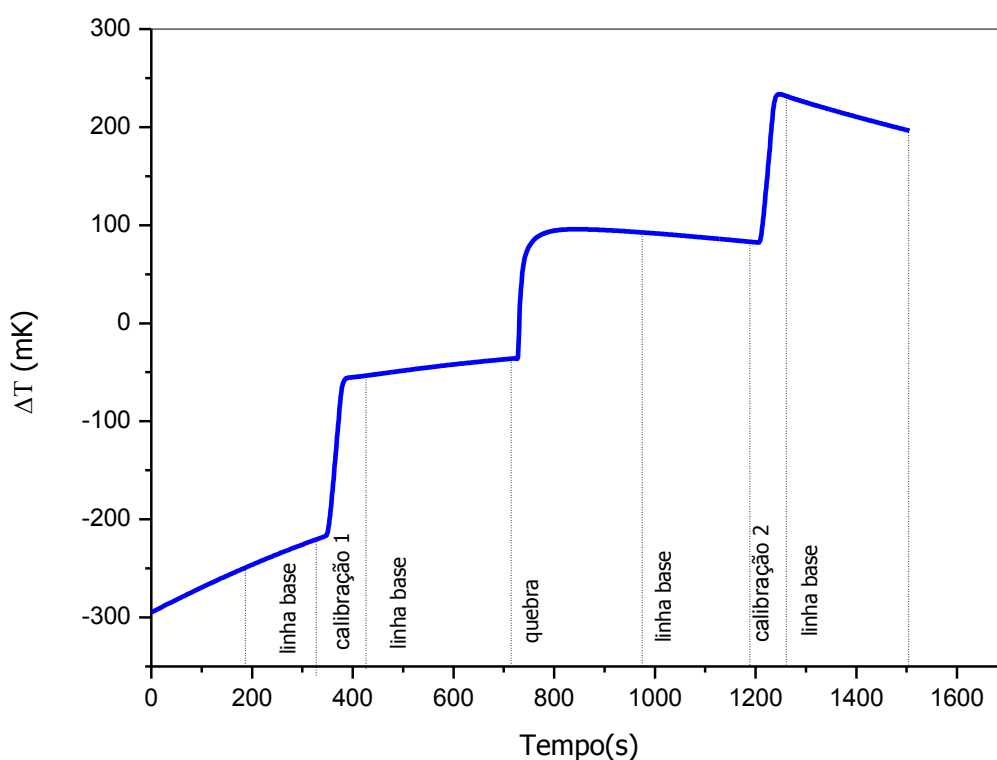
Para encontra a quantidade de calor envolvida no processo não podemos aplicar diretamente a Equação 3.1 sem uma calibração prévia do experimento. A calibração é feita fornecendo-se uma quantidade conhecida de calor ao sistema através do aquecedor elétrico, o que resulta em uma variação de temperatura, que é usada para calcular a capacidade calorífica operacional ou constante de calibração  $\varepsilon$ , conforme a Equação abaixo

$$\varepsilon = \frac{Q}{\Delta T} \quad 3.2$$

Ao utilizarmos a Equação 3.2 estamos supondo que a variação de temperatura medida é devido apenas ao processo que ocorre dentro do vaso de reação, o que não condiz com a realidade, pois há outras contribuições das vizinhanças para a temperatura observada ( $\Delta T_{obs}$ ), representada na Equação 3.3

$$\Delta T_{OBS} = \Delta T_{Corr} + \Delta T_{viz} \quad 3.3$$

Em uma curva típica de um experimento calorimétrico, são representadas as regiões de calibração e de reação (quebra), separadas por linhas bases como ilustrado na Figura 3.5.



**Figura 3.5** Curva experimental para a dissolução do  $\text{BiBr}_3$  em DMSO

Na região da linha base o comportamento da temperatura é descrito por uma Equação exponencial dada pela Equação 3.4.

$$T = T_{\infty} + \Delta T_{norm} e^{-t/\tau} \quad 3.4$$

Onde  $\Delta T_{norm} = T_0 - T_{\infty}$ ,  $T$  = temperatura da amostra no vaso calorimétrico no instante  $t$  e  $T_{\infty}$  seria a temperatura registrada em um instante  $t$  tendendo ao infinito,  $\tau$  é constante de tempo. Portanto a primeira operação realizada durante a análise é ajustar os dados da secção de linha base a função exponencial da Equação (3.4), esse ajuste é feito usado o método de mínimos quadrados, incluído no software que acompanha o calorímetro. Para análise dos dados especifica-se o método usado para gerar os valores  $T_{\infty}$  e  $\tau$  a partir dos dados de temperatura e tempo, uma vez que  $T_0$  é conhecido da secção de linha base. Nesse ponto os métodos de análise divergem quanto a escolha da região de linha base utilizada para determinar  $T_{\infty}$  e  $\tau$  e o método de integração usado durante a reação.

No método de Regnault-Pfaundler, que é baseado na dinâmica de reação de quebra,  $T_{\infty}$  e  $\tau$  são calculados da secção de linha base imediatamente antes e após a quebra. O valor de  $\Delta T_{viz}$ , correspondente a soma das contribuições para as mudanças de temperaturas de outros fatores é determinada pela Integral 3.5.

$$\Delta T_{viz} = \int_{t_i}^{t_f} \frac{1}{\tau} (T_{\infty} - T_0) dt \quad 3.5$$

Onde  $t_i$  é o tempo inicial de quebra ou calibração e  $t_f$  é o tempo após o termino da reação, logo  $t_f - t_i$  é o periodo associado com a reação ou calibração. A variação de temperatura corrigida ( $\Delta T_{corr}$ ) é obtida subtraindo-se  $\Delta T_{viz}$  da variação de temperatura observada ( $\Delta T_{obs}$ ), tanto para secção de quebra ( $\Delta T_{corr, reação}$ ) quanto para a calibração ( $\Delta T_{corr, cal}$ ). A  $\Delta T_{corr, cal}$  é determinada fornecendo-se uma quantidade de calor conhecida, via um sistema de aquecimento elétrico e calcula-se a constante de calibração  $\varepsilon$  usando a Equação 3.6 abaixo.

$$\varepsilon = \frac{Q_{cal}}{\Delta T_{corr, Cal}} \quad 3.6$$

Na Equação acima  $\varepsilon$  é a capacidade calorífica efetiva do sistema, e seu valor pode ser usado juntamente com a variação de temperatura corrigida da reação para calcular a quantidade de calor envolvida na reação ( $Q_r$ ), usando a Equação 3.7.

$$Q_r = \varepsilon \Delta T_{corr,r} \quad 3.7$$

Este calor de reação corresponde ao processo de formação da solução, assim dividindo esse calor pela quantidade de soluto usado e multiplicando-se pelo massa molecular do composto obtemos a entalpia molar de solução ( $\Delta_{sol}H$ ).

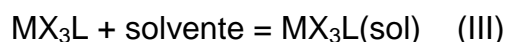
O método de Regnault-Pfaundler é frequentemente usado quando o calor de reação é pequeno, e referido como método de Dinâmica de Quebra. O segundo método usado é um modelo baseado na dinâmica de reação da calibração elétrica, e usa os dados da linha base associado com os valores de calibração pré ou pós quebra para calcular os valores  $T_\infty$  e  $\tau$ , isso é feito ajustando-se a linha base a Equação 3.4 e subseqüentemente usando o método de extrapolação gráfica de Dickinson para determinar  $\Delta T_{corr}$ . Esse método é denominado de Dinâmica de Calibração. Ambos os métodos de Dinâmica de Quebra e Dinâmica de Calibração são oferecidos como opções no software SolCal que acompanha o calorímetro de solução LKB 2277, (ROYALL, P.G *et al* , 2004). No nosso caso como o calor envolvido no processo de dissolução ou reação foram muito pequenos foi utilizado o método de Dinâmica de Quebra.

### **3.3.6. Determinação da entalpia de dissolução e reação**

Para a determinação das entalpias de dissolução e reação dos adutos, foram feitos testes de solubilidade dos sais, dos ligantes e adutos e com base da solubilidade dos mesmos escolheu-se como solvente calorimétrico N,N-dimetilacetamida (DMA) para o aduto de  $[BiBr_3(Phen)]$  e dimetilsulfoxido (DMSO) para os demais adutos.

As entalpias referentes ao processo de dissolução dos compostos foram obtidas usando-se a técnica de quebra de ampolas, descrita nos capítulos II e III.

Nessa técnica, uma ampola de vidro contendo uma massa conhecida de um determinado composto foi quebrada dentro do vaso reacional contendo 25mL do solvente e mediou-se o calor envolvido no processo. Os processos de dissolução foram os seguintes:



Onde M= Sb, Bi ; X= Cl, Br

No processo I temos a dissolução dos sais em 25ml do solvente calorimétrico o que nos dá o calor de dissolução dos sais. No segundo processo ampolas contendo massas conhecida dos ligantes foram quebradas sobre a solução dos sais, obedecendo-se a relação estequiométrica 1:1, resultando no calor de reação dos adutos em solução. No ultimo processo as ampolas contendo massas conhecidas dos adutos foram quebradas dentro do vaso de reação contendo 25 mL do solvente, resultando no calor de dissolução dos adutos. Para cada um dos processos acima, foram realizadas de 5 a 6 medidas obtendo-se assim os seus respectivos valores médios. A partir das entalpias de dissolução dos adutos e reagentes determinaram-se os demais parâmetros termodinâmicos.

# *Capítulo 4*

## *Resultados e Discussão*

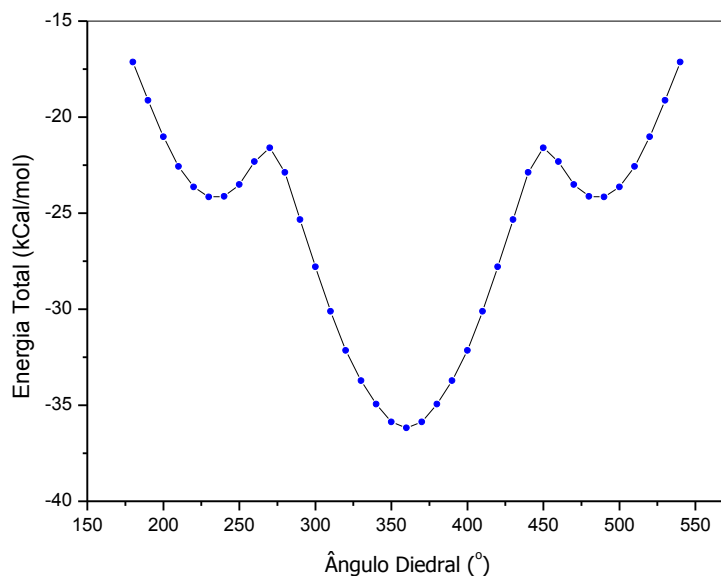


## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

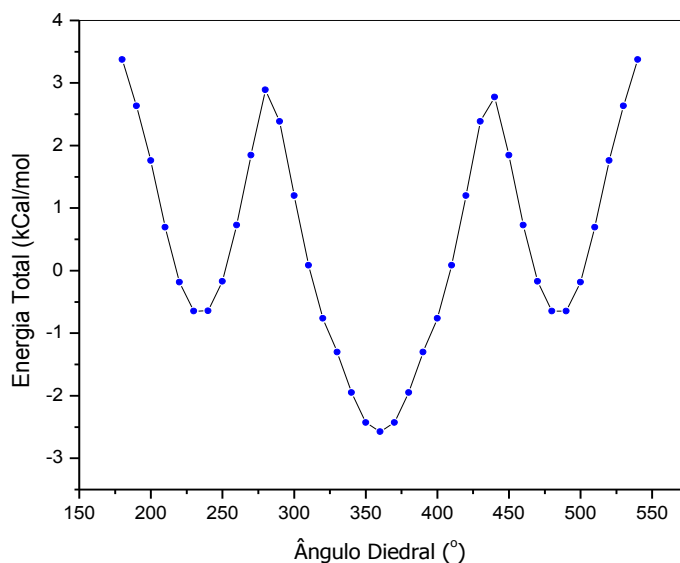
Nesse capítulo serão apresentados e discutidos todos os resultados experimentais, tais como as sínteses e caracterização dos adutos bem como à determinação dos parâmetros termodinâmicos, e os resultados teóricos obtidos pelo método computacional semi-empírico (PM3).

### 4.1. Estruturas dos Adutos

As estruturas dos adutos foram determinadas por meio do cálculo de otimização da geometria e do cálculo de frequência para a caracterização da estrutura de mínimo. O método de cálculo escolhido foi o semi-empírico PM3 (Parametric Method 3). Para os compostos com o ligante 2,2'-bipiridina foi inicialmente realizado o estudo conformacional para a escolha da geometria de mínimo e posteriormente sua otimização, como descrito no capítulo 3. Nas figuras 4.1 e 4.2 são mostradas as curvas de energia potencial em função dos graus de liberdade dos compostos.

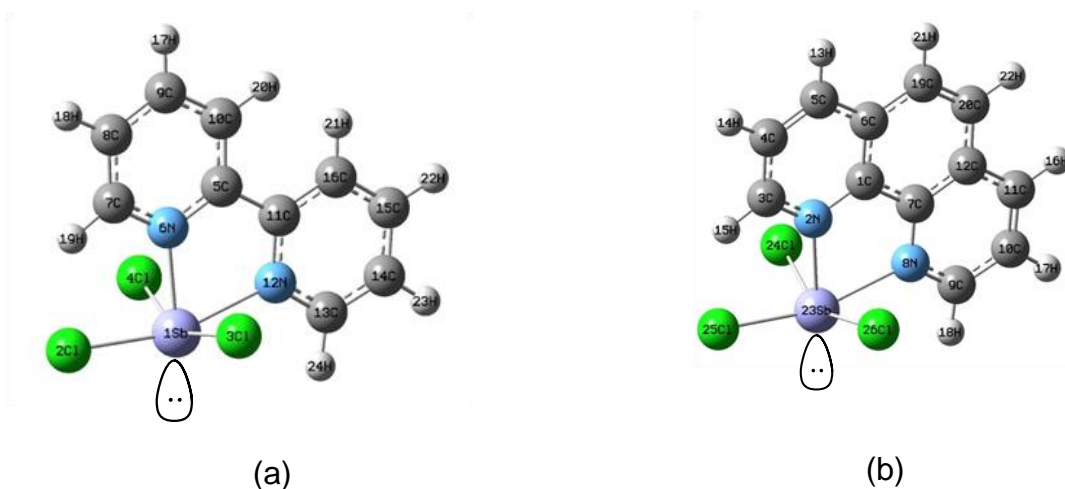


**Figura 4.1.** Curva de energia potencial calculada pelo método PM3 para o aduto  $[\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$

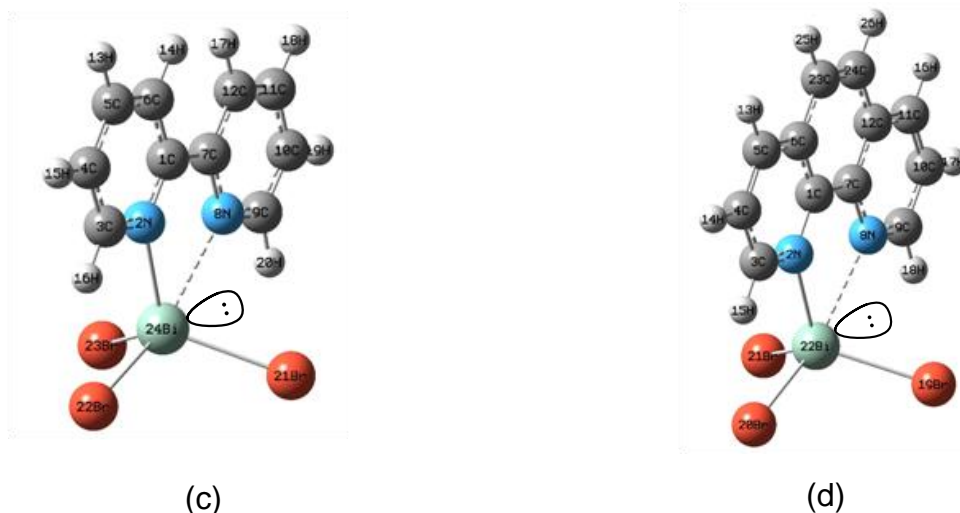


**Figura 4.2.** Curva de energia potencial calculada pelo método PM3 para o aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$

As estruturas de menor energia obtidas para os adutos de trihaletos de antimônio e bismuto com os ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina são mostradas nas figuras 4.3 e 4.4 respectivamente. Os resultados dos cálculos predizem uma geometria do tipo pirâmide de base quadrada distorcida para todos os compostos, em concordância com a teoria VSPER e uma hibridização do tipo  $sp^3d^2$  para átomo metálico central.



**Figura 4.3** Estruturas dos adutos de antimônio determinadas pelo método PM3:



**Figura 4.4** Estruturas dos adutos de bismuto determinadas pelo método PM3

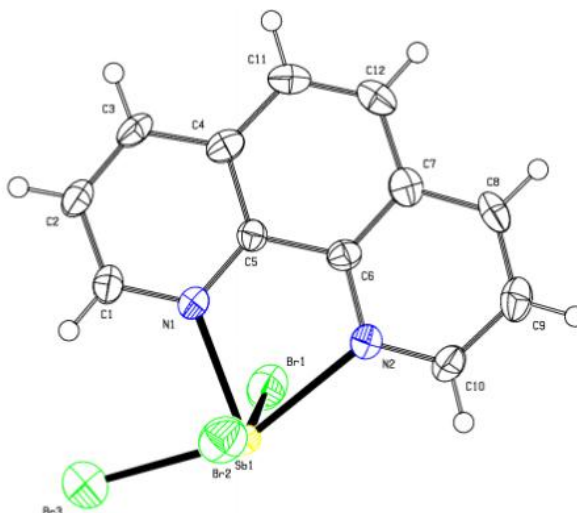
Ao comparar a geometria do composto da Figura 4.3 (a) com os dados da cristalografia de raios-X do respectivo aduto (LIPKA, A; WUNDERLICH, H, 1980), verificou-se que o nível de cálculo utilizado concorda com a geometria do tipo pirâmide de base quadrada distorcida, evidenciando a restrição estérica do par de elétrons isolado do centro metálico.

A partir dos parâmetros estruturais obtidos, verificou-se que os comprimentos de ligação Sb-N calculados são próximos dos valores experimentais como mostrado na Tabela 4.1 e que as distâncias de ligação Sb-Cl calculadas são menores em relação aos dados da cristalografia de raios-X, o que pode ser explicado se levarmos em consideração as interações intermoleculares (ligações secundárias) presentes entre os cloros e os átomos de antimônio adjacentes na estrutura do estado sólido, constituído uma rede supramolecular (ALCOCK, N.W, 1972).

**Tabela 4.1** Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 e por difração de raios-X para o aduto [SbCl<sub>3</sub>(Bpy)]

<i>ligações</i>	<i>Cal(Å)</i>	<i>Exp(Å)</i>	<i>ângulos</i>	<i>Cal(°)</i>	<i>Exp(°)</i>
Sb(1)-N(6)	2,193	2,242	N(12)-Sb(1)-N(6)	75,38	70,91
Sb(1)-N(12)	2,367	2,319	N(12)-Sb(1)-Cl(4)	79,67	85,02
Sb(1)-Cl(4)	2,403	2,587	N(6)-Sb(1)-Cl(3)	78,62	80,05
Sb(1)-Cl(3)	2,416	2,549	N(6)-Sb(1)-Cl(4)	78,62	82,41
Sb(1)-Cl(2)	2,372	2,506	Cl(2)-Sb(1)-Cl(3)	97,05	93,20
N(6)-C(5)	1,377	1,374	Cl(2)-Sb(1)-Cl(4)	97,03	90,06
N(6)-C(7)	1,355	1,365	Cl(3)-Sb(1)-Cl(4)	152,43	162,04
N(12)-C(13)	1,352	1,366	Cl(2)-Sb(1)-N(6)	86,87	88,11
N(12)-C(11)	1,369	1,332	Cl(2)-Sb(1)-N(12)	162,25	158,90
			N(6)C(5)C(11)N(12)	-0,035	-1,12

Para o caso do composto da Figura 4.3(b), como não há na literatura sua estrutura cristalográfica, tomou-se como molécula de referência a aduto [SbBr<sub>3</sub>(Phen)], mostrada na Figura 4.5, devido à similaridade com o composto sintetizado. Ao comparar as distâncias de ligação Sb-N calculadas com os dados de raios-X da molécula de referência (YIN, H.D; ZHAI, 2008), observa-se que as ligações são um pouco menores do que os valores experimentais, indicando que nesse caso os halogênios não influenciam significativamente nessas distâncias. Por outro lado, as distâncias e ângulos de ligação Sb-Br são consideravelmente maiores do que Sb-Cl, o que está de acordo com o maior raio do bromo e a presença de interações intermoleculares no estado sólido entre o bromo e o antimônio. Alguns comprimentos e ângulos de ligação experimentais estão listados na Tabela 4.2 e os parâmetros teóricos para o composto [SbCl<sub>3</sub>(Phen)] na Tabela 4.3, abaixo.



**Figura 4.5.** Geometria do aduto  $[\text{SbBr}_3(\text{Phen})]$  obtido por cristalografia de raios-X  
(YIN, H.D; ZHAI, 2008)

**Tabela 4.2** Distâncias ( $\text{\AA}$ ) e ângulos de ligação ( $^\circ$ ) da cristalografia de raios-X para o aduto  $[\text{SbBr}_3(\text{Phen})]$ .

ligações	$d(\text{\AA})$	ângulos	$(^\circ)$
Sb(1)-N(1)	2,239	N(1)-Sb(1)-N(2)	71,2
Sb(1)-N(2)	2,390	N(1)-Sb(1)-Br(3)	86,82
Sb(1)-Br(3)	2,6346	N(2)-Sb(1)-Br(3)	155,73
Sb(1)-Br(2)	2,7032	N(1)-Sb(1)-Br(2)	81,06
Sb(1)-Br(1)	2,7056	N(2)-Sb(1)-Br(2)	88,24
Sb(1)-Br(3)#1	3,6268	Br(3)-Sb(1)-Br(2)	98,69
N(1)-C(1)	1,350	N(1)-Sb(1)-Br(1)	82,88
N(1)-C(5)	1,360	N(2)-Sb(1)-Br(1)	81,07
N(2)-C(10)	1,307	Br(3)-Sb(1)-Br(1)	86,19
N(2)-C(6)	1,364	Br(2)-Sb(1)-Br(1)	162,91

(YIN, H.D; ZHAI, 2008)

**Tabela 4.3** Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 para o aduto [SbCl<sub>3</sub>(Phen)]

Ligações	d(Å)	Ângulos	(°)
Sb(23)-N(2)	2,188	N(8)-Sb(23)-N(2)	76,473
Sb(23)-N(8)	2,332	N(2)-Sb(23)-Cl(25)	86,285
Sb(23)-Cl(26)	2,401	N(2)-Sb(23)-Cl(26)	86,285
Sb(23)-Cl(25)	2,367	N(8)-Sb(23)-Cl(25)	162,758
Sb(23)-Cl(24)	2,401	N(8)-Sb(23)-Cl(26)	79,603
N(2)-C(3)	1,341	Cl(24)-Sb(23)-Cl(25)	97,260
N(2)-C(1)	1,391	Cl(24)-Sb(23)-Cl(26)	152,500
N(8)-C(7)	1,385	Cl(25)-Sb(23)-Cl(26)	97,257
N(8)-C(9)	1,337	N(2)-C(1)-C(7)-N(8)	-0.0104

Ao se comparar os parâmetros estruturais dos compostos de antimônio com os de bismuto verifica-se que as distâncias de ligação Bi-N previstas pelo cálculo são maiores que Sb-N, em concordância com o maior raio do bismuto. Um fato que chamou atenção é que uma das ligações Bi-N, prevista pelo cálculo com ambos os ligantes é consideravelmente longa, na ordem de 2,8 Å, sugerindo uma maior repulsão entre o par de elétrons isolado do Bi e essas ligações, Figura 4.4. Os dados obtidos são mostrados na Tabelas 4.4 e 4.5.

**Tabela 4.4** Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 para o aduto [BiBr<sub>3</sub>(Bpy)]

ligações	d(Å)	ângulos	(°)
Bi(24)-N(2)	2,354	N(8)-Bi(24)-N(2)	64,690
Bi(24)-N(8)	2,808	N(2)-Bi(24)-Br(21)	116,967
Bi(24)-Br(21)	2,636	N(2)-Bi(24)-Br(22)	96,917
Bi(24)-Br(22)	2,650	N(8)-Bi(24)-Br(22)	161,606
Bi(24)-Br(23)	2,635	N(8)-Bi(24)-Br(23)	83,32
N(2)-C(1)	1,376	Br(21)-Bi(24)-Br(22)	106,420
N(2)-C(3)	1,363	Br(21)-Bi(24)-Br(23)	111,555
N(8)-C(7)	1,365	Br(22)-Bi(24)-Br(23)	106,423
N(8)-C(9)	1,349	N(2)-C(1)-C(7)-N(8)	-0,0168

**Tabela 4.5** Parâmetros estruturais calculados pelo método PM3 para o aduto [BiBr<sub>3</sub>(Phen)]

ligações	<i>d</i> (Å)	ângulos	(°)
Bi(22)-N(2)	2,338	N(8)-Bi(22)-N(2)	65,72
Bi(22)-N(8)	2,817	N(2)-Bi(22)-Br(19)	87,30
Bi(22)-Br(19)	2,636	N(2)-Bi(22)-Br(20)	93,72
Bi(22)-Br(20)	2,651	N(8)-Bi(22)-Br(19)	83,09
Bi(22)-Br(21)	2,636	N(8)-Bi(22)-Br(21)	83,13
N(2)-C(3)	1,347	Br(19)-Bi(22)-Br(20)	106,42
N(2)-C(1)	1,393	Br(19)-Bi(22)-Br(21)	112,01
N(8)-C(7)	1,381	Br(20)-Bi(22)-Br(21)	106,43
N(8)-C(9)	1,334	N(2)-C(1)-C(7)-N(8)	- 0.005

Os valores de momento de dipolo ( $\mu$ ), obtidos pelo cálculo PM3 estão listados na Tabela 4.6. Observa-se que os valores dos momentos de dipolo preditos para os compostos são bastantes elevados, concordando com a maior solubilidade dos adutos em solventes polares, como dimetilsufóxido e N,N-dimetilacetamida.

**Tabela 4.6.** Momentos de dipolo dos adutos calculados pelo método PM3

Adutos	$\mu$ (D) /PM3
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	10,46
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	10,77
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	14,24
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	14,59

## 4.2. Análise Elementar e Características Gerais dos Adutos

Os adutos sintetizados são todos sólidos nas condições ambiente. Os compostos formados a partir dos sais BiBr<sub>3</sub> e SbCl<sub>3</sub> apresentaram uma coloração amarela, enquanto que os de BiCl<sub>3</sub> uma coloração rosa.

Os adutos mostraram relativa solubilidade em solventes polares e foram insolúveis em solventes apolares. Os compostos de trihaletos de Sb e Bi com o ligante 2,2'-bipiridina foram mais solúveis em solventes polares quando comparados aos de 1,10-fenantrolina, o que pode ser explicado, levando-se em consideração o maior caráter apolar da 1,10-fenatrolina em relação á 2,2'-bipiridina. Os resultados da análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e dos haletos, mostrados na Tabela 4.7 para os adustos de Sb e Bi, sugerem uma relação estequiométrica de 1:1 para os adutos sintetizados, em concordância com a formula geral  $MX_3L$  (M= Sb, Bi; X= Cl, Br; L=Bpy e Phen).

**Tabela 4.7** Resultados da análise elementar dos adutos

Adutos	%C		%H		%N		%X	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	31,21	31,21	2,08	2,20	7,28	6,78	27,71	27,31
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	33,76	35,34	1,87	1,51	6,56	6,85	24,98	24,54
[BiCl <sub>3</sub> (Bpy)]	25,44	28,26	1,95	1,80	5,93	6,30	22,58	22,19
[BiCl <sub>3</sub> (Phen)]	28,04	28,26	1,55	1,80	5,45	6,30	20,73	20,54
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	19,83	19,90	1,32	1,02	4,26	4,53	39,67	39,01
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	22,26	23,18	1,23	1,24	4,32	4,65	37,01	39,02

Teor = teórico; Exp. = experimental X= Cl, Br

### 4.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Objetivando entender como o ligante se coordenou ao haleto metálico foi feito o registro espectroscópico de absorção na região do infravermelho de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  para todos os adutos e ligantes e depois comparou-se os espectros vibracionais dos ligantes livre com os dos respectivos adutos.

#### 4.3.1. Espectros dos ligantes na região do infravermelho

Os espectros dos compostos heteroaromáticos, como esperado, apresentam basicamente os mesmos modos vibracionais dos compostos aromáticos.



As vibrações de estiramento CH para os compostos heteroaromáticos são observadas na região de 3077-3003  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos vibracionais de estiramento C=C, C=N característicos dos anéis heteroaromáticos ocorrem geralmente na região 1600-1300 $\text{cm}^{-1}$ . Já as bandas de absorção característica da deformação angular fora do plano freqüentemente surgem na região de 900-690  $\text{cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN, 2000).

Um estudo completo do espectro de infravermelho, e análises das coordenadas normais do ligante 2,2'-bipiridina, assim como de seu análogo deuterado, foi realizados por Strukl e Walter ( STRUKL, J.S; WALTER, J.L, 1971). As freqüências de absorção obtidas para a 2,2'-bipiridina são listadas na Tabela 4.8.

**Tabela 4.8** Freqüências vibracionais observadas e calculadas para a 2,2'-bipiridina

Modos	Obs.	Calc.	%Erro	Descrição	Modos	Obs.	Calc.	%Erro	Descrição
$\nu(1)$	3086	3082	0,13	$\nu(\text{CH})$	$\nu(14)$	1210	1219	-0,74	$\gamma(\text{CCH}) \nu(\text{CC})$
$\nu(2)$	3078	3077	0,03	$\nu(\text{CH})$	$\nu(15)$	1138	1145	-0,61	$\nu(\text{NCH})\gamma(\text{CCH})$
$\nu(3)$	3061	3075	-0,43	$\nu(\text{CH})$	$\nu(16)$	1090	1100	-0,92	$\gamma(\text{CCH})$
$\nu(4)$	3054	3074	-0,65	$\nu(\text{CH})$	$\nu(17)$	1083	1069	1,29	$\gamma(\text{CCH})$
$\nu(5)$	1579	1579	0,00	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(18)$	1063	1043	1,87	$\nu(\text{CC})$
$\nu(6)$	1559	1561	-0,13	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(19)$	1033	1042	-0,87	$\nu(\text{CC})$
$\nu(7)$	1553	1537	1,03	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(20)$	991	1013	-2,21	$\delta(\text{anel})$
$\nu(8)$	1529	1520	0,58	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(21)$	990	994	-0,40	$\delta(\text{anel})$
$\nu(9)$	1448	1454	-0,41	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(22)$	651	667	-2,45	$\delta(\text{NCC,CCC})$
$\nu(10)$	1345	1368	-1,71	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(23)$	618	633	-2,40	$\delta(\text{CCN,CCC})$
$\nu(11)$	1410	1402	0,57	$\nu(\text{CC}),\gamma\text{CCH}$	$\nu(24)$	1039	1029	0,96	$\phi(\text{CH})$
$\nu(12)$	1248	1252	-0,32	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(25)$	890	889	0,11	$\phi(\text{CH})$
$\nu(13)$	1245	1231	1,12	$\nu(\text{CC,CN})$	$\nu(26)$	753	762	-1,19	$\phi(\text{CH})$
					$\nu(27)$	690	680	1,40	CC,CN torção

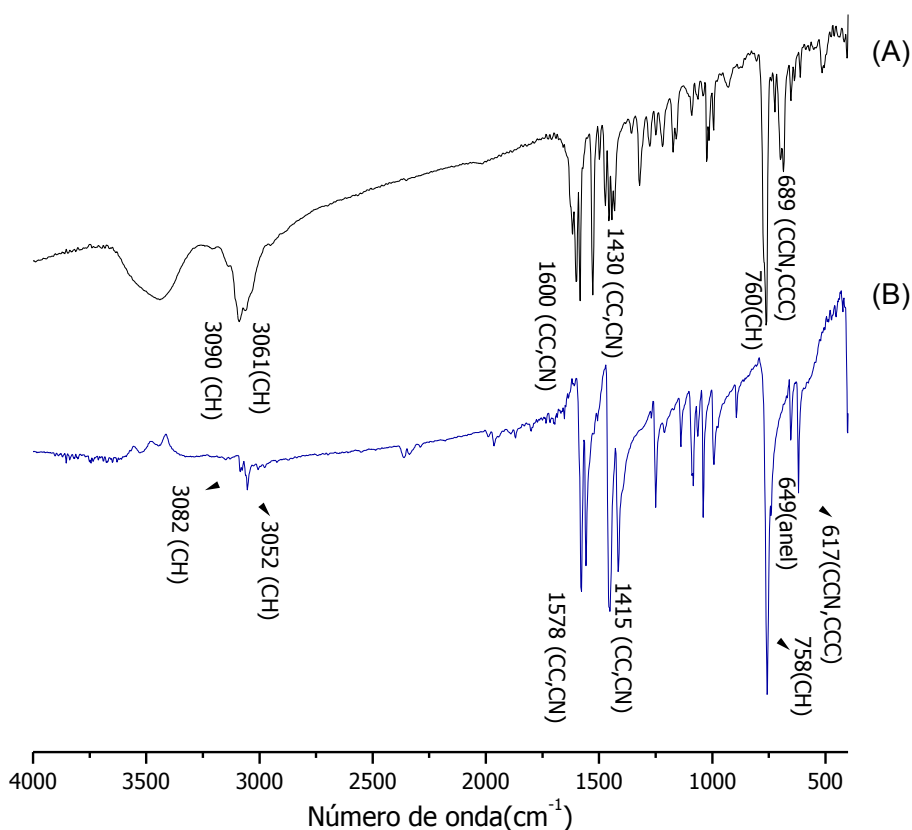
$\nu$ =estiramento,  $\delta$  = deformação angular no plano,  $\gamma$  = deformação angular fora do plano ,  
 $\phi$ =deformação do anel fora do plano

### 4.3.2. Espectro de infravermelho da 2',2-Bipiridina e Adutos

No espectro experimental da 2,2'-bipiridina foram observadas as bandas relacionadas aos modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico CH, característico de anéis aromáticos em 3082 e 3052  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Na região de 1578-1415 foram observadas quatro bandas de média intensidade, as quais foram atribuídas os modos vibracionais de estiramento CN, CC do anel. As bandas em 758, 649 e 618  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos modos de deformação angular fora do plano CH e deformação angular no plano do anel e CCN, CCC, respectivamente.

Ao compararmos o espectro do ligante livre com os dos adutos, observar-se que há um deslocamento das bandas para regiões de maior número de ondas, Esse comportamento evidencia a ocorrência de coordenação do ligante ao centro metálico. Como o deslocamento está sendo para regiões de maior número de ondas, isto é um indicio que com a formação do composto há um aumento nas forças de ligação do anel aromático, devido principalmente as maiores frequências de estiramento CC,CN e deformação angular no plano do anel. Os espectros dos adutos e ligante são mostrados nas figuras 4.6-4.8 e as frequências correspondentes aos principais modos vibracionais dos compostos de trihaletos de antimônio e bismuto estão representadas nas Tabelas 4.9- 4.11 respectivamente.

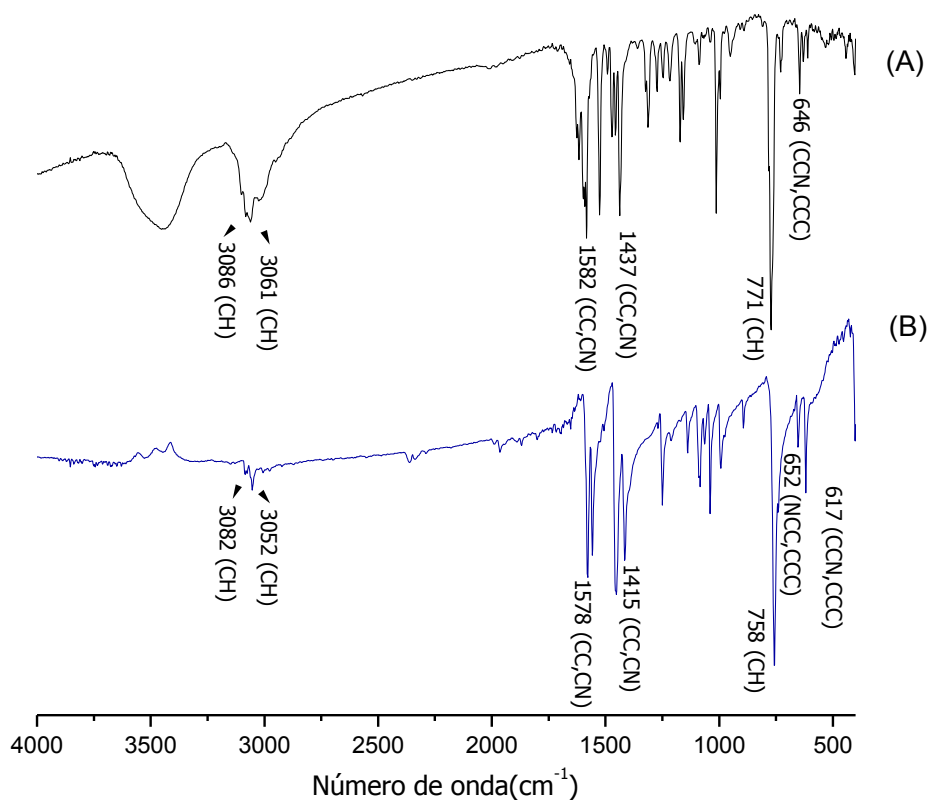


**Figura 4.6** Espectros de absorção no infravermelho do aduto  $[SbCl_3(Bpy)]$  (A) e ligante (B)

**Tabela 4.9** Modos vibracionais observados do ligante Bpy e  $[SbCl_3(Bpy)]$

Atribuições	BPy	$[SbCl_3(Bpy)]$
vass(CH)	3082 w	3090w
vsim(CH)	3052 w	3061w
v(CC,CN)	1578m	1600m
v(CC,CN)	1415m	1430w
$\gamma$ (CH)	758s	760s
$\delta$ (NCC,CCC)	649w	Nenhuma
$\delta$ (CCN, CCC)	618w	689w

v = estiramento;  $\gamma$  = deformação angular fora do plano;  $\delta$  = deformação angular no plano; s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca, vass= estiramento assimétrico; vsim= estiramento simétrico

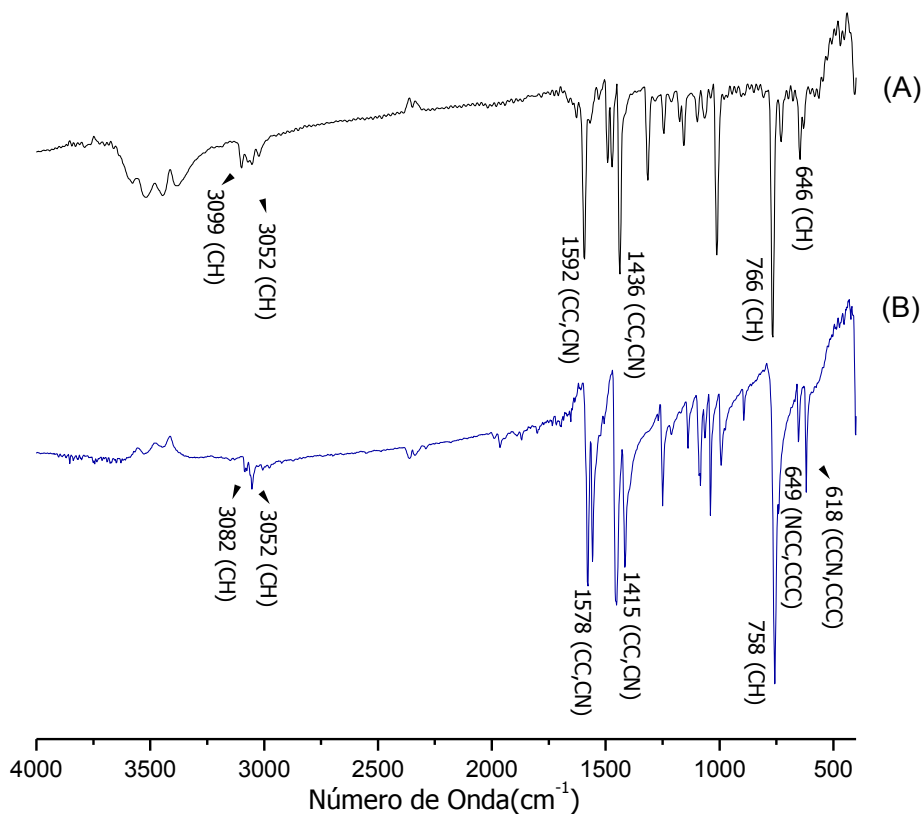


**Figura 4.7** Espectros de absorção no infravermelho do aduto  $[\text{BiCl}_3(\text{Bpy})]$  (A) e ligante (B)

**Tabela 4.10** Modos vibracionais observados do ligante Bpy e  $[\text{BiCl}_3(\text{Bpy})]$

Atribuições	BPy	$[\text{BiCl}_3(\text{Bpy})]$
vass(CH)	3082 w	3086w
vsim(CH)	3052 w	3061w
v(CC,CN)	1578m	1582m
v(CC,CN)	1415m	1437w
$\gamma$ (CH)	758s	771s
$\delta$ (NCC,CCC)	649w	Nenhuma
$\delta$ (CCN, CCC)	618w	646w

v = estiramento;  $\gamma$  = deformação angular fora do plano;  $\delta$  = deformação angular no plano; s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca, vass= estiramento assimétrico; vsim= estiramento simétrico



**Figura 4.8** Espectros de absorção no infravermelho do aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$  (A) e ligante (B)

**Tabela 4.11** Modos vibracionais observadas para 2,2'-bipiridina e  $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$

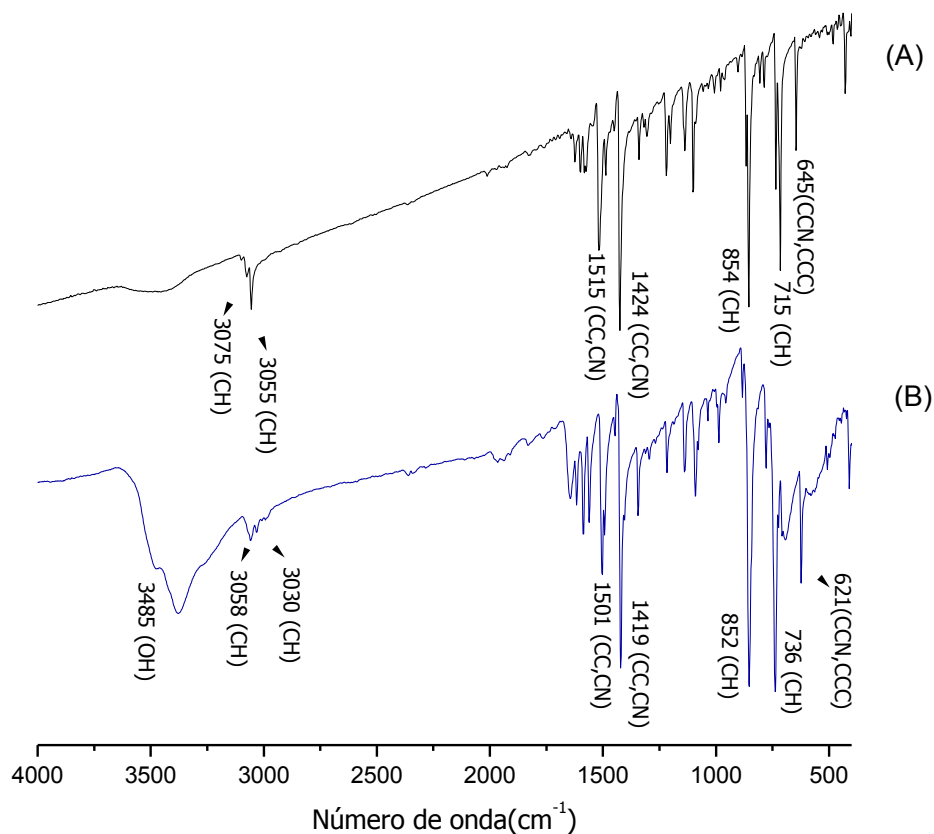
Atribuições	BPy	$[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$
vass(CH)	3082 w	3099w
vsim(CH)	3052 w	3052w
v(CC,CN)	1578m	1592m
v(CC,CN)	1415m	1436w
$\gamma$ (CH)	758s	766s
$\delta$ (NCC,CCC)	649w	Nenhuma
$\delta$ (CCN, CCC)	618w	646w

v = estiramento;  $\gamma$  = deformação angular fora do plano;  $\delta$  = deformação angular no plano;  
 s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca, vass= estiramento assimétrico; vsim= estiramento  
 simétrico

### 4.3.3. Espectros de infravermelho da 1,10-Fenantrolina e Adutos

No espectro do ligante 1,10-fenantrolina foram observados os modos vibracionais de estiramento assimétrico e simétrico CH, característicos de anéis aromáticos em 3058 e 3030  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente e estiramento OH em 3485  $\text{cm}^{-1}$ . Na região de 1501-1419  $\text{cm}^{-1}$  verificou-se a presença de quatro banda de fraca a média intensidade características dos modos vibracionais de estiramento CC, CN do anel aromático. As bandas em 852, 736 e 621  $\text{cm}^{-1}$ , foram atribuídas aos modos de deformação angular fora do plano do anel para as duas primeiras bandas e deformação angular no plano CCN, CCC para a terceira banda.

Nos espectros dos adutos quando comparados com os dos ligantes livres, observou-se o deslocamento das bandas características dos modos vibracionais de estiramento CC, CN e deformação angular no plano CH para regiões de maior número de onda, indicando que a coordenação ao centro metálico leva a um fortalecimento dessas ligações. Assim como no caso dos compostos de 2,2'-bipiridina, esse comportamento pode está relacionado a formação de complexos por transferência de carga metal/ligante. Os espectros dos adutos e ligante são mostrados nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11, e as frequências correspondentes aos principais modos vibracionais nas Tabelas 4.12-4.14

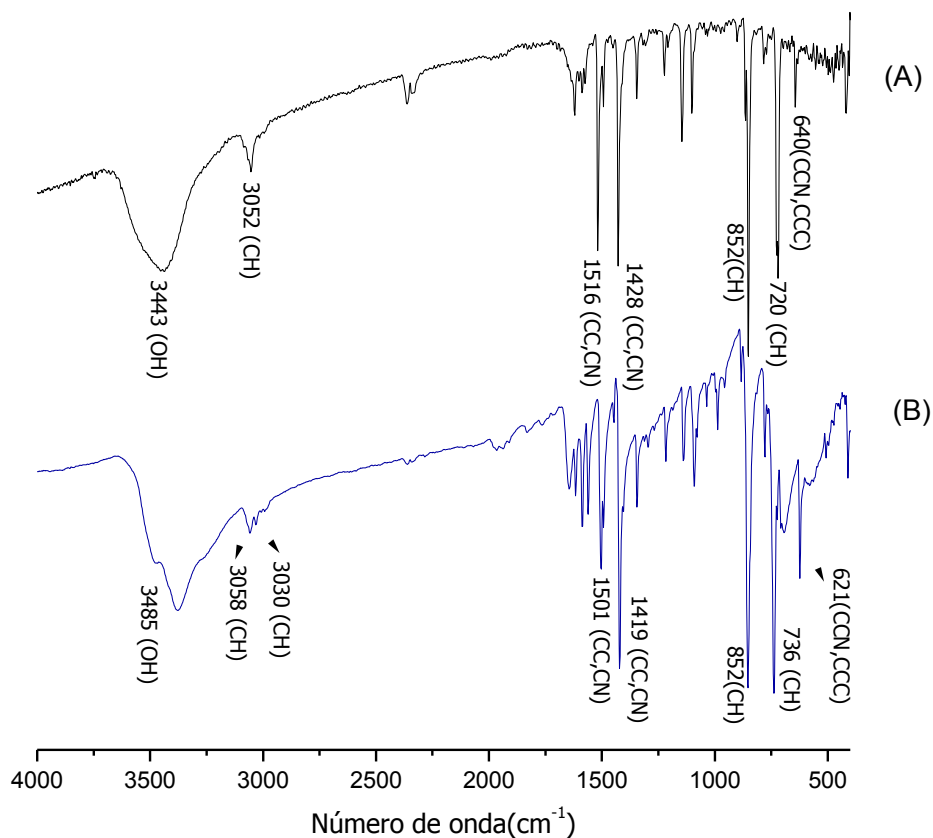


**Figura 4.9** Espectros de absorção no infravermelho do aduto  $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$  (A) e ligante (B)

**Tabela 4.12** Modos vibracionais observados do ligante Phen e  $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$

Atribuições	Phen	$[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$
$\nu(\text{OH})$	3485	Nenhuma
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH})$	3058 w	3075w
$\nu_{\text{sim}}(\text{CH})$	3030 w	3055w
$\nu(\text{CC,CN})$	1501m	1515m
$\nu(\text{CC,CN})$	1419m	1424s
$\gamma(\text{CH})$	852s	854s
$\gamma(\text{CH})$	736s	715m
$\delta(\text{CCN, CCC})$	621w	645w

$\nu$  = estiramento;  $\gamma$  = deformação angular fora do plano;  $\delta$  = deformação angular no plano;  
 s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca,  $\nu_{\text{ass}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{sim}}$  = estiramento simétrico



**Figura 4.10** Espectros de absorção no infravermelho do aduto  $[\text{BiCl}_3(\text{Phen})]$  (A) e ligante (B)

**Tabela 4.13** Modos vibracionais observados do ligante Phen e  $[\text{BiCl}_3(\text{Phen})]$

Atribuições	Phen	$[\text{BiCl}_3(\text{Phen})]$
$\nu(\text{OH})$	3485m	3443m
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH})$	3058 w	3052w
$\nu(\text{CC,CN})$	1501m	1516m
$\nu(\text{CC,CN})$	1419m	1428m
$\gamma(\text{CH})$	852s	852s
$\gamma(\text{CH})$	736s	720m
$\delta(\text{CCN, CCC})$	621w	640w

$\nu$  = estiramento;  $\gamma$  = deformação angular fora do plano;  $\delta$  = deformação angular no plano;  
 s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca,  $\nu_{\text{ass}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{sim}}$  = estiramento simétrico



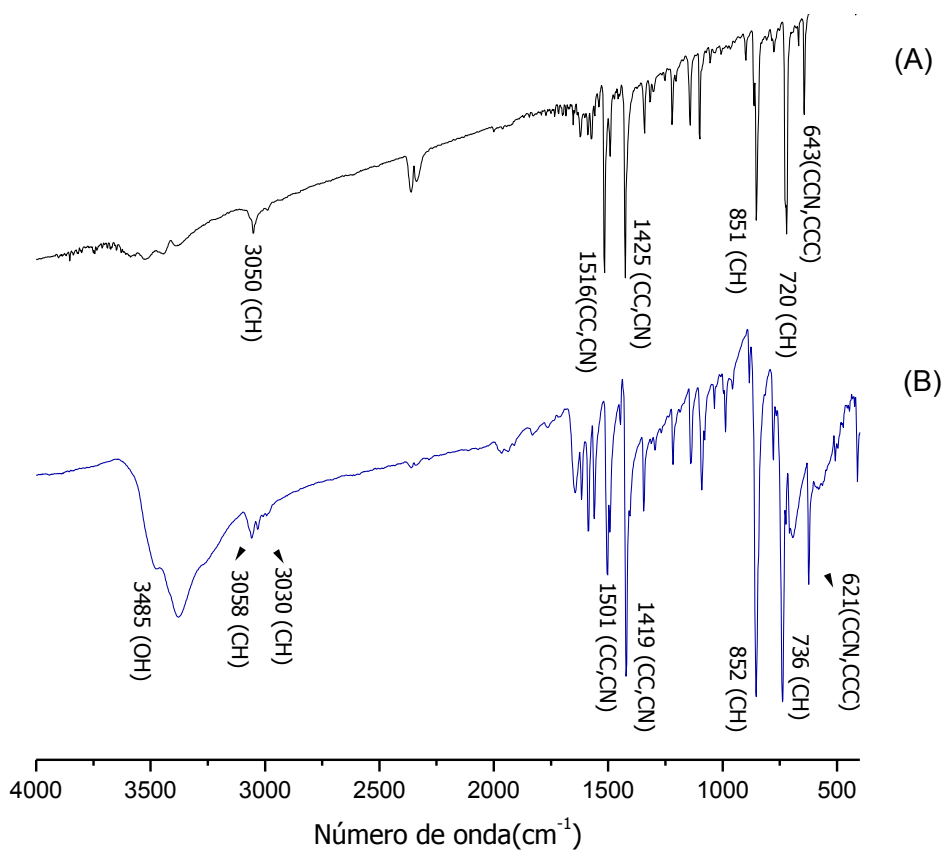


Figura 4.11 Espectros de absorção no infravermelho do aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$  (A) e ligante (B)

Tabela 4.14 Modos vibracionais observados do ligante Phen e  $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$

Atribuições	Phen	$[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$
$\nu(\text{OH})$	3485m	Nenhuma
$\nu_{\text{ass}}(\text{CH})$	3058 w	3050w
$\nu(\text{CC,CN})$	1501m	1516m
$\nu(\text{CC,CN})$	1419m	1425m
$\gamma(\text{CH})$	852s	851s
$\gamma(\text{CH})$	736s	720m
$\delta(\text{CCN, CCC})$	621w	643w

$\nu$  = estiramento;  $\gamma$  = deformação angular fora do plano;  $\delta$  = deformação angular no plano;  
 s = banda forte; m = banda média; w = banda fraca,  $\nu_{\text{ass}}$  = estiramento assimétrico;  $\nu_{\text{sim}}$  = estiramento simétrico

#### 4.4. Análise Térmica

O estudo termogravimétrico (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizados através dos métodos dinâmicos e isotérmicos, com o propósito de obter informações sobre a ordem de estabilidade e comportamento térmico dos adutos (MOTHÉR, C.G; AZEVEDO, A.D, 2001).

##### 4.4.1. Análise Térmica do Aduto [BiCl<sub>3</sub>(Phen)]

As curvas TG/DTA do aduto, Figura 4.12, indicam um processo de perda de massa em duas etapas. Como pode se observar na curva DTA tem-se dois picos endotérmicos que são atribuídos a um processo de decomposição em duas etapas. Os dados da curva TG e suas respectivas atribuições são mostradas na Tabela 4.15.

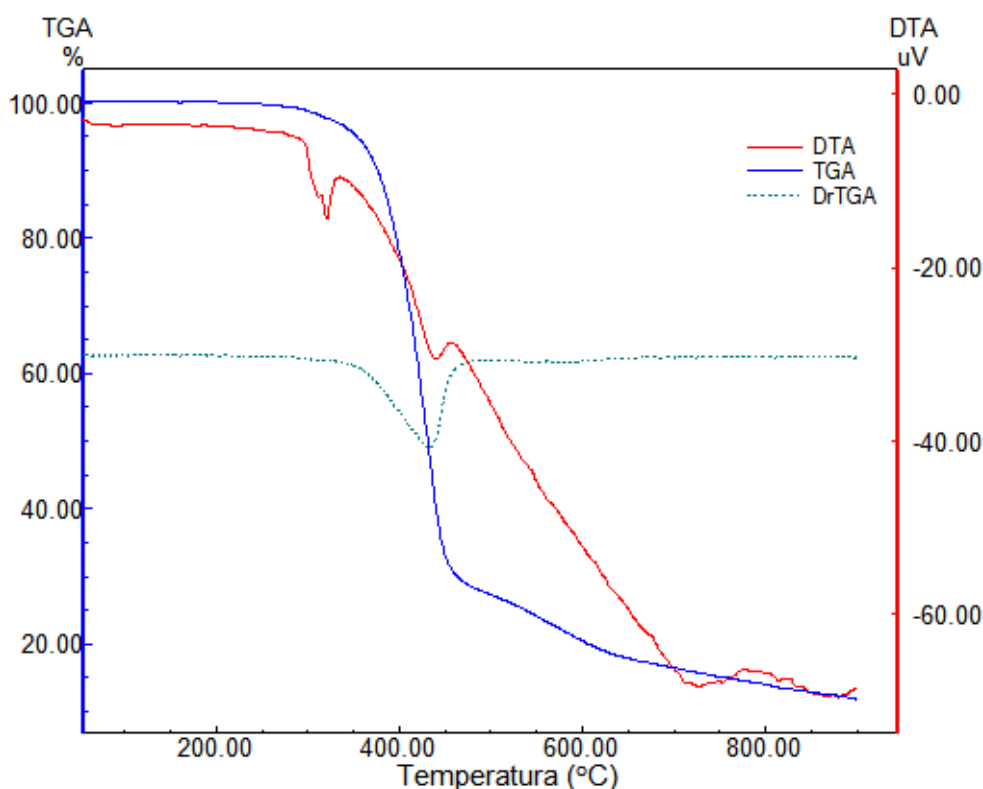


Figura 4.12. Curvas de análise térmica para o aduto [BiCl<sub>3</sub>(Phen)]

**Tabela 4.15.** Dados da curva Termogravimétrica do aduto [BiCl<sub>3</sub>(Phen)]

Etapas	$T_i$	$T_f$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	%M*	%M**	Atribuições
1 <sup>a</sup>	296,46	457,30	160,84	68,12	68,28	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> + 3/2Cl <sub>2</sub> +1/5Bi
2 <sup>a</sup>	457,30	894,70	437,40	18,98	19,13	1/2Bi
Total				87,10	87,41	

M\* = porcentagem experimental; M\*\* = porcentagem calculada

#### 4.4.2. Análise Térmica do Aduto [BiBr<sub>3</sub>(Phen)]

Analisando-se as curvas TG/DTA do aduto, Figura 4.13, observou-se um processo de perda de massa em duas etapas. No início da perda de massa da curva TG, observa-se na curva DTA um pico endotérmico bem estreito em 360 °C, característico de um processo de fusão.

A análise da isoterma do composto na temperatura de 330 °C indica um processo de perda de massa em uma única etapa, com ilustrado na Figura 4.14 Este comportamento é um indício de que o composto pode está sublimando nessa temperatura, uma vez que, se o processo estivesse relacionado com a decomposição do aduto produzindo o sal e ligante, esperar-se-ia uma massa residual significativa do sal ao termino do processo; o que não foi observado, pois, de acordo com a Figura 4.14, o resíduo é da ordem de 4%. Destas observações conclui-se que o composto inicialmente estaria sublimando e posteriormente fundindo e em seguida decompondo-se. Os dados da análise da curva TG referentes aos processos de transição de fase e decomposição do aduto são mostrados na Tabela 4.16

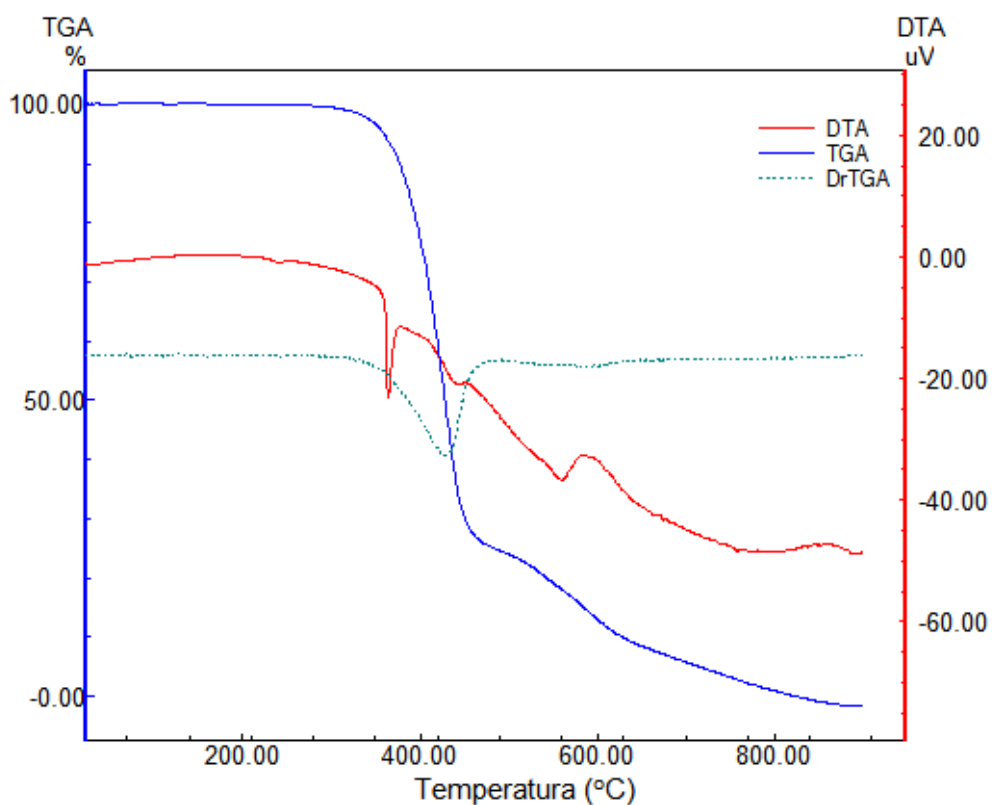


Figura 4.13 Curvas de análise térmica para o aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$

Tabela 4.16. Dados da curva Termogravimétrica do aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Phen})]$

Etapas	$T_i$	$T_f$	$\Delta T$ (°C)	%M*	%M**	Atribuições
1 <sup>a</sup>	330,00	472,73	142,73	72,66	73,23	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + 3/2\text{Br}_2 + 1/5\text{Bi}$
2 <sup>a</sup>	472,73	846,83	374,10	26,58	26,77	$4/5\text{Bi}$
Total				99,24	100	

M\* = porcentagem experimental; M\*\* = porcentagem calculada

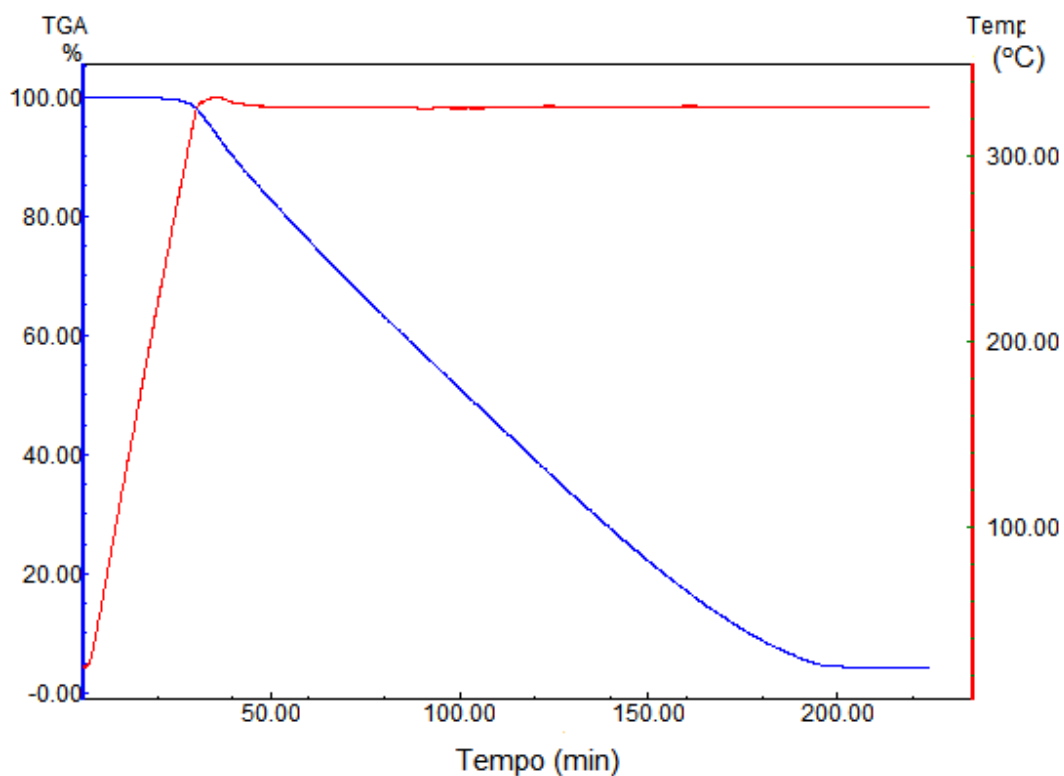
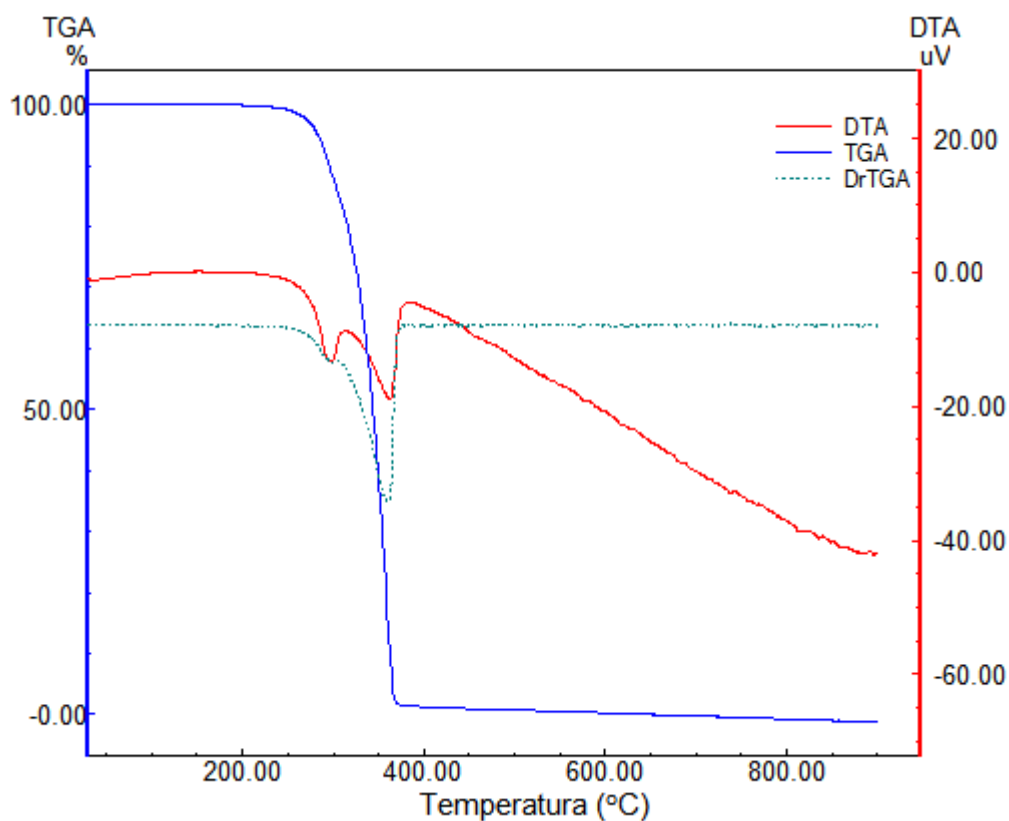


Figura 4.14 Isoterma do o aduto [BiBr<sub>3</sub>(Phen)]

#### 4.4.3. Análise Térmica do Aduto [BiBr<sub>3</sub>(Bpy)]

A curva termogravimétrica (TGA) do aduto mostrada na Figura 4.15, indica um processo de perda de massa em duas etapas, confirmada por sua derivada (DrTGA). Na curva DTA observa-se dois picos endotérmicos atribuídos ao processo de decomposição do aduto. Os dados da curva TGA do composto e as suas respectivas atribuições para os processos observados são apresentados na Tabela 4.17

A análise da curva isoterma realizada em 261 °C, indica um processo de perda de massa em uma única etapa, como ilustrado pela figura 4.16. Logo podemos concluir que nessa temperatura o composto pode estar sublimando.



**Figura 4.15** Curvas de análise térmica para o aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$

**Tabela 4.17** Dados da curva Termogravimétrica do aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$

Etapas	$T_i$	$T_f$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\%M^*$	$\%M^{**}$	Atribuições
1 <sup>a</sup>	257,88	304,36	46,48	13,40	13,39	HBr
2 <sup>a</sup>	304,36	375,31	70,95	84,50	86,61	$[\text{BiBr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2)]$
Total				97,9	100	

$M^*$  = porcentagem experimental;  $M^{**}$  = porcentagem calculada

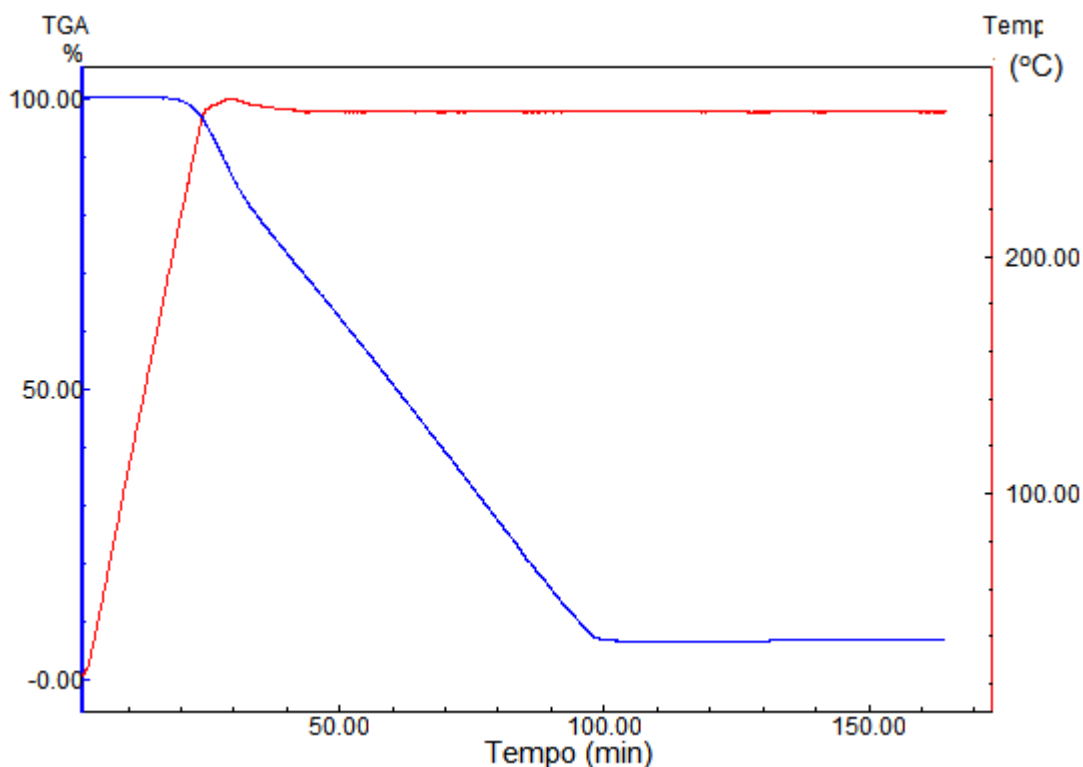


Figura 4.16 Isoterma do aduto  $[\text{BiBr}_3(\text{Bpy})]$

#### 4.4.4. Análise Térmica dos Adutos $[\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$ e $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$

As curvas termogravimétricas dos adutos, ilustradas nas figuras 4.17 e 4.19, indicam um processo de perda de massa em uma única etapa, podendo se tratar de um processo de sublimação, vaporização ou decomposição. Da análise das curvas TGs e suas respectivas DTAs observa-se dois picos endotérmicos em eventos muito próximos (sobrepostos).

Para a uma melhor compreensão desses processos estudou-se o comportamento térmico dos adutos nas temperaturas dos respectivos eventos. Para o aduto  $[\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$ , verificou-se que o mesmo estaria fundido e decompondo-se simultaneamente e portanto, pode-se concluir que, em fase líquida, este composto é pouco estável.

Ao se analisar a curva isoterma do composto  $[\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$  em 186 °C, observou-se um processo de perda de massa em duas etapas como representado na Figura 4.18. Desta análise pode-se concluir que o composto está decompondo-se nessa temperatura.

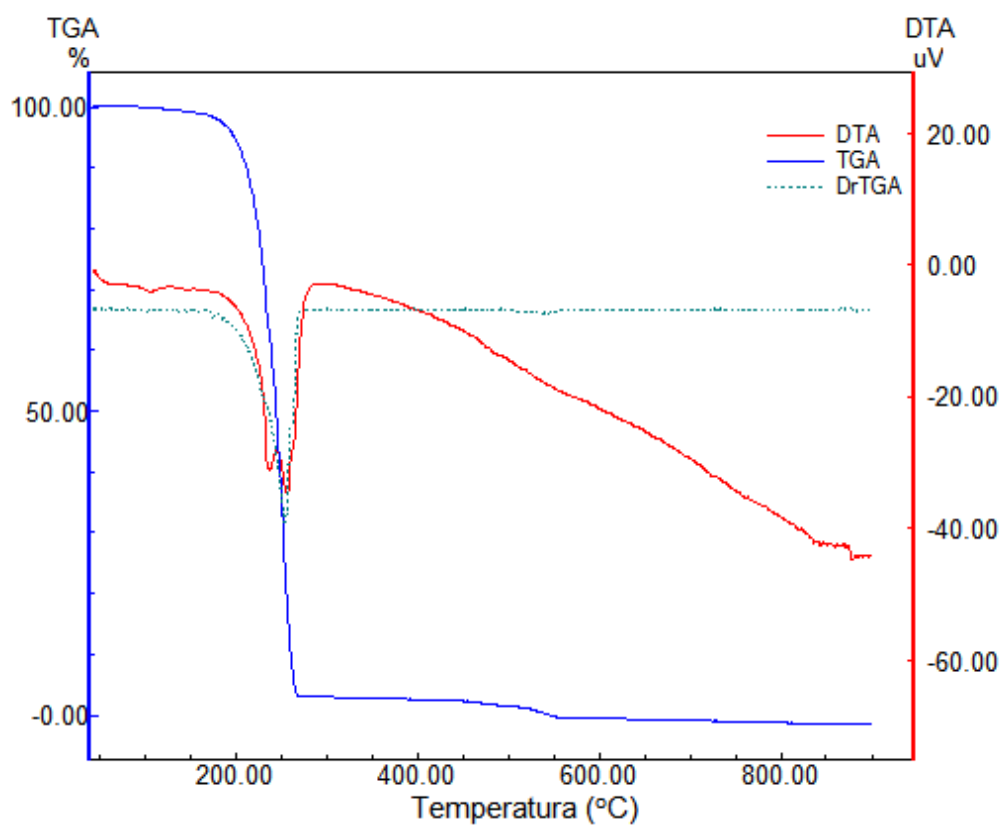


Figura 4.17 Curvas de análise térmica para o aduto [SbCl<sub>3</sub>(Bpy)]

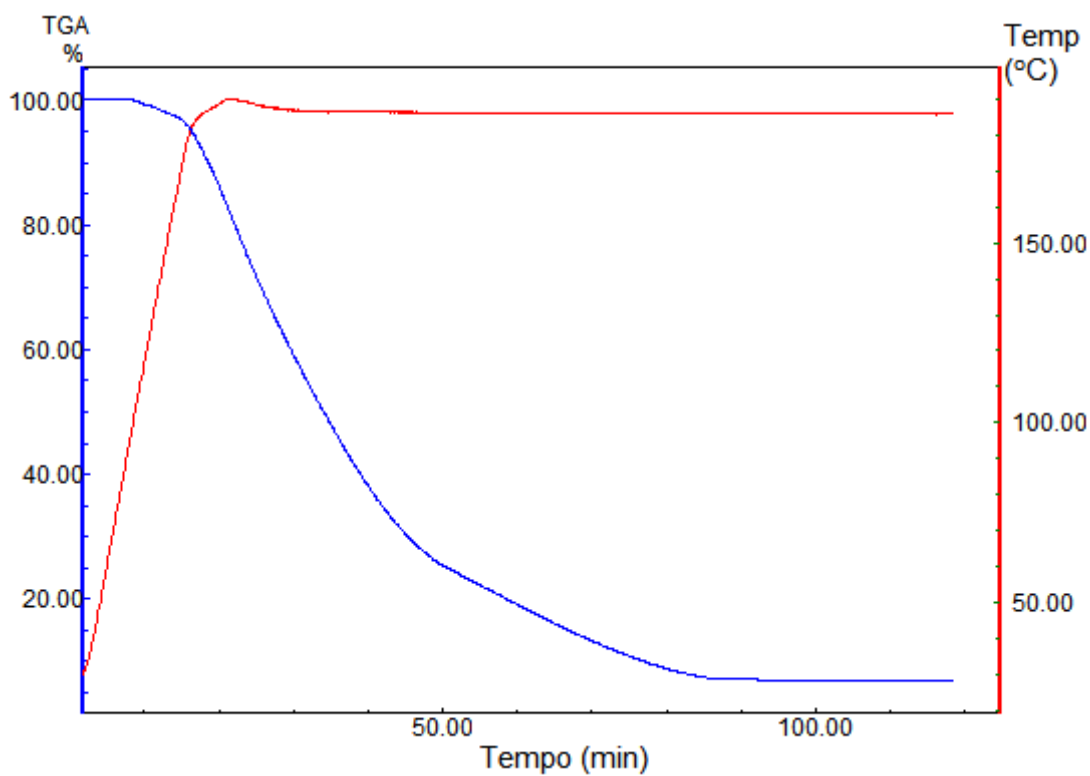
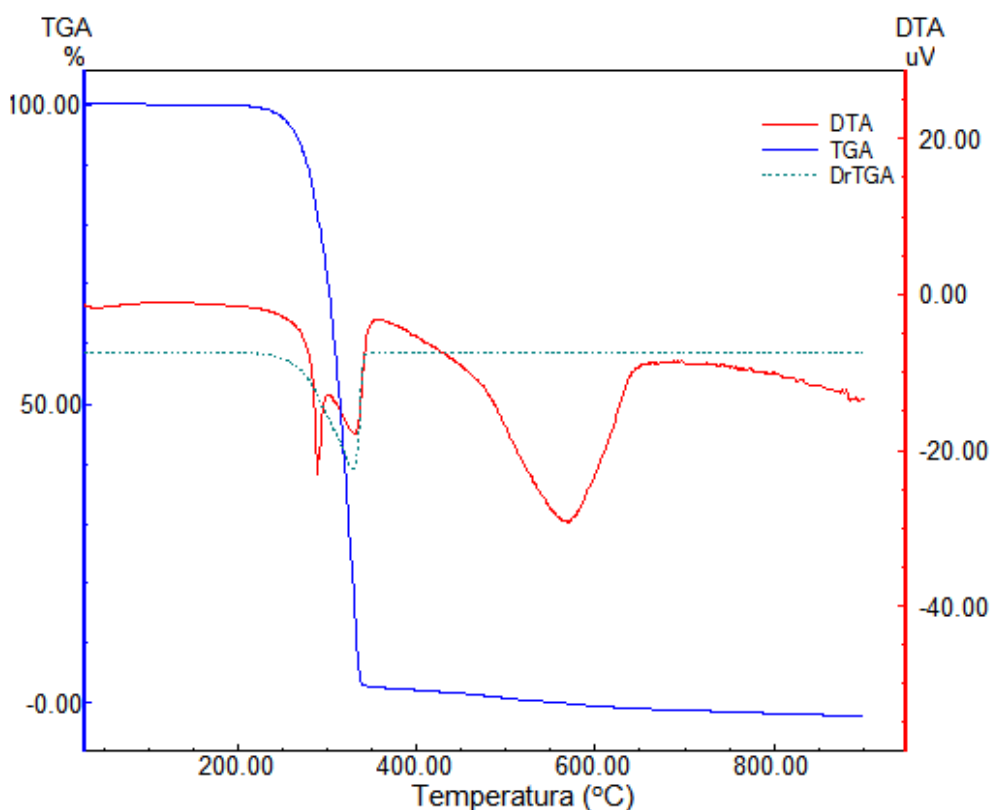


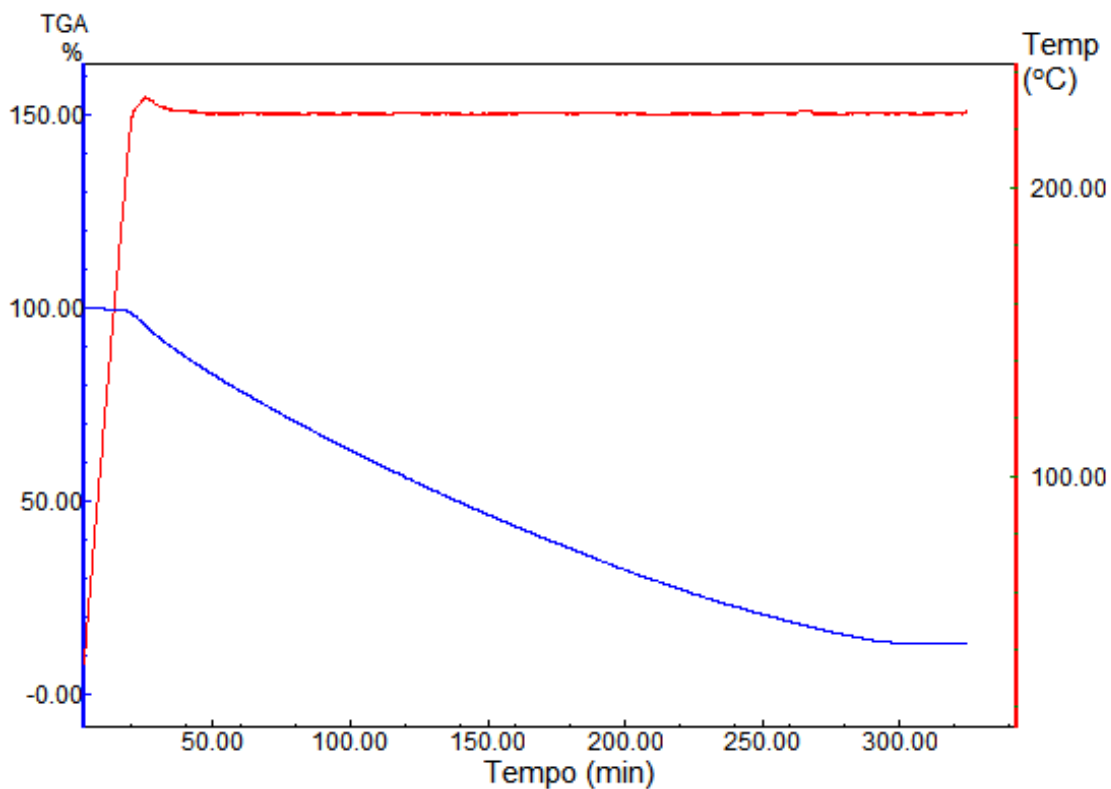
Figura 4.18 Isotherma do aduto [SbCl<sub>3</sub>(Bpy)]



Ao estudar o comportamento térmico de  $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$  num aparelho de fusão convencional não se verificou nenhuma mudança de sólido para líquido, até a temperatura de  $290\text{ }^\circ\text{C}$ , indicando que o evento observado na curva DTA dinâmica mostrada na Figura 4.19 trata-se de um processo de decomposição. Assim, pode-se concluir da curva DTA que o material estaria decompondo-se em duas etapas. Os resultados da análise TG do aduto e suas respectivas atribuições estão resumidas na Tabela 4.18. Da análise das curvas TG/DTA referentes à isoterma deste aduto obtidas em  $225\text{ }^\circ\text{C}$ , observar-se um processo de perda de massa em uma única etapa, todavia, como ainda resta uma massa residual considerável de 13%, pode-se concluir que nessa temperatura o aduto está decompondo-se, figura 4.20.



**Figura 4.19** Curvas de análise térmica para o aduto  $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$



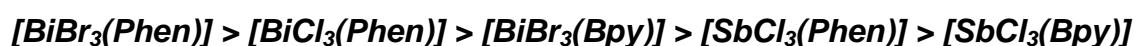
**Figura 4.20** Isotherma do aduto  $[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$

**Tabela 4.18** Dados das curvas Termogravimétrica dos adutos de antimônio

Compostos	$T_i$	$T_f$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\%M^*$	$\%M^{**}$	Atribuições
$[\text{SbCl}_3(\text{Bpy})]$	177,00	277,9	100,90	95,12	100	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{SbCl}_3$
$[\text{SbCl}_3(\text{Phen})]$	215,33	336,16	120,83	96,82	100	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 + \text{SbCl}_3$

$M^*$  = porcentagem experimental;  $M^{**}$  = porcentagem calculada

A partir das temperaturas iniciais das curvas termogravimétricas referente aos processos observados, pode se estabelecer a seguinte ordem de estabilidade térmica no estado sólido para os compostos:



#### 4.5. Termodinâmica dos Adutos

O estudo das propriedades termodinâmicas dos adutos foi realizado com o propósito de investigar a estabilidade termodinâmica desses compostos a partir da determinação de uma série de parâmetros termoquímicos tanto em fase condensada quanto em fase gasosa.

A primeira providência para a determinação dos parâmetros termodinâmicos dos adutos consiste na obtenção da entalpia molar padrão de dissolução ou solução do aduto e de seus respectivos reagentes, como descrito no Capítulo 3. De acordo com a IUPAC e entalpia molar padrão de dissolução ( $\Delta_d H_m^0$ ) seria a quantidade de calor, por mol de uma substância, relacionada ao processo de dissolução sob condições de temperatura de 298,15K e pressão de um bar.

A partir das entalpias molares de dissolução e com o uso de um ciclo termodinâmico adequado obtêm-se a entalpia de reação ácido-base ( $\Delta_r H_m^0$ ) em fase condensada, a qual serve como ponto de partida para a determinação dos demais parâmetros termodinâmicos, como por exemplo, entalpia molar padrão de formação nos estados condensado e gasoso. Na Tabela 4.19 abaixo são mostradas as entalpias molares padrão de dissolução dos sais  $\Delta_d H_m^0(\text{sal})$ , dos adutos  $\Delta_d H_m^0(\text{adutos})$  e ligantes  $\Delta_d H_m^0(\text{ligante})$ , para alguns dos compostos sintetizados.

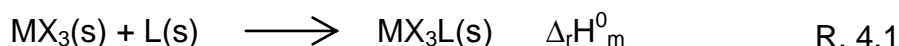
Ao se analisar os dados da Tabela 4.19, verifica-se que o processo de dissolução dos sais em ambos os solventes DMSO e DMA é exotérmico, sendo maior para  $\text{BiBr}_3$ , o que pode estar relacionado ao maior caráter polar deste sal e, portanto a maior solubilidade em solventes polares. Quando se compara as entalpias de dissolução dos sais nos dois solventes utilizados, observa-se que para o sal de bismuto o processo é mais exotérmico em DMSO do que em DMA estando de acordo com a teoria de ácida-base moles e duros de Pearson. O bismuto por apresentar um raio maior (160pm) que o antimônio (145pm) é mais polarizável e, portanto, atua como um centro ácido mole, interagido melhor com o DMSO mais polar. Porém, no caso dos adutos, observou-se que as entalpias de dissolução para os compostos de antimônio são endotérmicas, enquanto que, as de bismuto são exotérmicas, o que pode estar relacionado com uma maior interação entre os compostos de bismuto e os solventes.

**Tabela 4.19** Entalpias molares padrão de dissolução e reação em solução ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) em DMSO e DMA\*

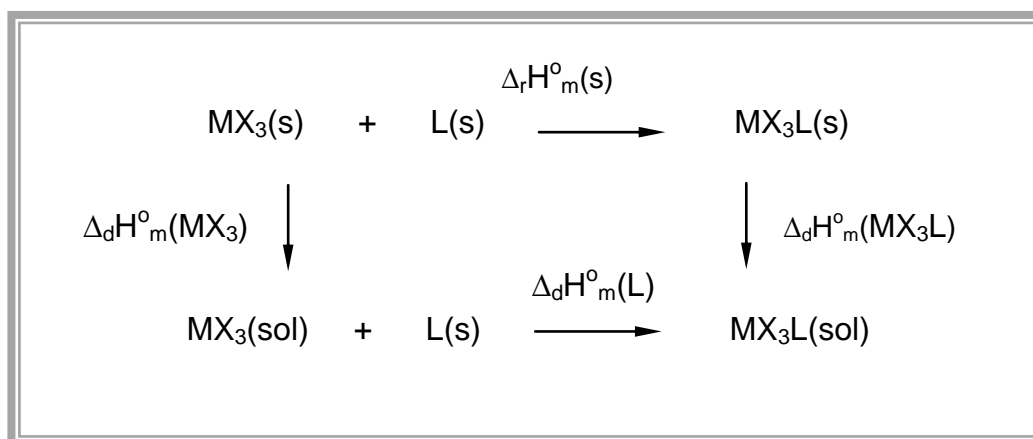
Adutos	$\Delta_d H_m^\circ(\text{sal})$	$\Delta_d H_m^\circ(\text{ligante})$	$\Delta_d H_m^\circ(\text{aduto})$
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	$-57,57 \pm 1,40$	$15,39 \pm 0,42$	$10,16 \pm 0,24$
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	$-57,57 \pm 1,40$	$2,59 \pm 0,26$	$11,78 \pm 0,28$
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	$-82,47 \pm 2,24$	$20,57 \pm 1,52$	$-10,37 \pm 1,20$
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	$-76,38 \pm 0,95^*$	$-4,40 \pm 0,31^*$	$-11,25 \pm 0,57^*$

#### 4.5.1. Entalpia Molar Padrão de Reação Ácido-Base de Lewis ( $\Delta_r H_m^\circ$ )

A variação de entalpia molar padrão de reação ácido base de Lewis é definida como o calor envolvido na reação dos sais (ácidos de Lewis) e os ligantes (bases de Lewis) sob as condições padrão de 298,15K e pressão de 1bar, representada pela reação abaixo.



Os valores de  $\Delta_r H_m^\circ$  são obtidos a partir das entalpias de dissolução dos sais, dos ligantes e dos adutos, listados na Tabela 4.20, de acordo com o ciclo termoquímico da Figura 4.21.

**Figura 4.21** Ciclo termodinâmico para determinação da entalpia de reação ácido-base de Lewis.

Aplicando-se a Lei de Hess ao ciclo termodinâmico acima temos:

$$\Delta_r H_m^{\circ}(s) = \Delta_d H_m^{\circ}(MX_3) + \Delta_d H_m^{\circ}(L) - \Delta_d H_m^{\circ}(MX_3L) \quad 4.1$$

Os valores de  $\Delta_r H_m^{\circ}(s)$  obtidos a partir da Equação 4.1 são listados na Tabela 4.21

**Tabela 4.20** Entalpias molares padrão de reação ácido-base  $\Delta_r H_m^{\circ}(s)$  em (kJ mol<sup>-1</sup>)

Reação		$\Delta_r H_m^{\circ}(s)$
SbCl <sub>3</sub> (s) + Bpy(s)	→	SbCl <sub>3</sub> Bpy(s) -52,34 ± 1,44
SbCl <sub>3</sub> (s) + Phen(s)	→	SbCl <sub>3</sub> Phen(s) -66,76 ± 1,39
BiBr <sub>3</sub> (s) + Bpy(s)	→	BiBr <sub>3</sub> Bpy(s) -51,53 ± 2,97
BiBr <sub>3</sub> (s) + Phen(s)	→	BiBr <sub>3</sub> Phen(s) -69,53 ± 1,15

Os resultados das entalpias de reação ácido-base mostrados na Tabela 4.20, indicam que a formação dos adutos em fase condensada é entalpicamente favorável (processo exotérmico). A partir desses resultados é possível estabelecer uma escala de basicidade para os ligantes e acidez para os sais, com base nos conceito de donicidade, o qual representa uma medida da capacidade doadora do par de elétrons isolado da base para um ácido Lewis (receptor). A donicidade foi definida como o negativo da entalpia de reação ácido-base de Lewis, denominada de número doador ND (GUTMANN,V, 1976). O conceito de número doador foi aplicado para a determinação de uma escala geral de basicidade para uma série de moléculas orgânicas interagido com o SbCl<sub>5</sub>, considerado o ácido de referência no solvente 1,2-dicloroetano (AIROLDI,C;FARIAS,R.F, 2002).

Para se estabelecer uma escala de basicidade para os ligantes devem-se analisar as entalpias de reação dos compostos de um mesmo sal com ligantes diferentes. No nosso caso, as entalpias de reação tanto para os sais de antimônio quanto para os de bismuto com o ligante 1,10-fenantrolina (Phen) são maiores que aquelas com 2,2'-bipiridna (Bpy). Logo pode-se concluir que a Phen é uma base mais forte do que a Bpy, o que está de acordo com os dados de pK<sub>a</sub> do ácido

conjugado da Phen e a Bpy em solução aquosa de 4,8-5,2 (SILVA, L.E, 2003) e 4,4 (ÖGRETIER, C, 2009), respectivamente. Por outro lado, mantendo-se o mesmo ligante e variando os sais observou-se que as  $\Delta_r H_m^0(s)$  são mais ou menos da mesma ordem, sendo que as de Bpy são menores que as de Phen, indicando que a acidez desses sais frente aos ligantes são semelhantes.

#### 4.5.2. Entalpia Molar Padrão de Formação dos Adutos em fase sólida ( $\Delta_f H_m^0$ )

A determinação da variação da entalpia molar padrão de formação dos adutos é feita a partir dos dados das entalpias molares padrão de reação ácido-base de Lewis, de formação dos sais e ligantes, respectivamente. A expressão para o cálculo da entalpia de formação dos adutos no estado sólido é derivada da reação 4.1, representado pela Equação 4.2

$$\Delta_f H_m^0 [MX_3L](s) = \Delta_r H_m^0 (s) + \Delta_f H_m^0 [MX_3](s) + \Delta_f H_m^0 [L](s) \quad 4.2$$

Os valores das entalpias de formação dos sais e ligantes em fase condensada e entalpias de sublimação ( $\Delta_{sub} H_m^0$ ) estão listados na Tabela 4.21, obtidos da literatura (CUBICCIOTTI, D, 1968; SMITH, J.D, 1973; NIST Chemistry WebBook).

**Tabela 4.21** Entalpias molares padrão de formação dos sais e ligantes no estado sólido e sublimação ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Compostos	$\Delta_f H_m^0(s)$	$\Delta_{sub} H_m^0$
SbCl <sub>3</sub>	-382	68,2
BiBr <sub>3</sub>	-275,9 ± 0,5	115,5 ± 0,2
Bpy	186,1 ± 2,0	81,9 ± 0,3
Phen	277,7	98,3

As entalpias de formação dos adutos no estado sólido, obtidas a partir da Equação 4.2 estão listados na Tabela 4.22.

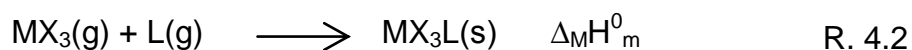
**Tabela 4.22** Entalpias molares padrão de formação dos adutos no estado sólido (kJ mol<sup>-1</sup>)

Adutos	$\Delta_f H_m^{\circ}(s)$
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	-248,24 ± 2,46
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	-171,06 ± 1,39
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	-141,33 ± 3,61
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	- 67,82 ± 1,25

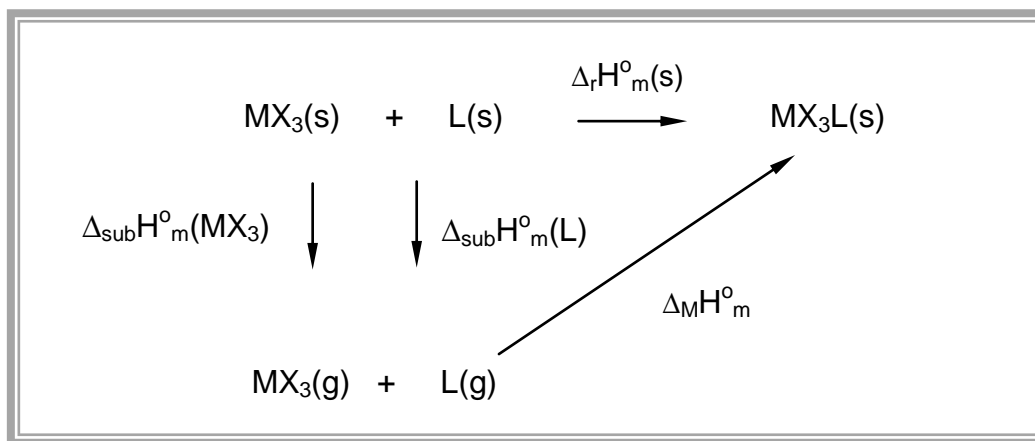
Dos resultados da Tabela 4.22 podemos concluir que a formação dos adutos de antimônio em fase sólida é entalpicamente mais favorável quando comparados com os compostos de bismuto.

#### 4.5.3. Entalpia Molar Padrão Reticular dos Adutos ( $\Delta_M H_m^{\circ}$ )

A entalpia reticular corresponde ao calor envolvido no processo de formação dos adutos em fase sólida a partir dos reagentes em fase gasosa, de acordo com a reação 4.2



As entalpia reticulares dos adutos foram determinadas a partir das entalpias de reação em fase sólida dos adutos, das entalpias de sublimação dos sais e dos ligantes, listadas na Tabela 4.21, e o uso ciclo termoquímico mostrado da Figura 4.22. abaixo.



**Figura 4.22** Ciclo termodinâmico para a determinação das entalpias reticulares dos adutos

Ao se aplicar a lei de Hess ao ciclo termoquímico acima tem-se:

$$\Delta_M H_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ(S) - \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{MX}_3) - \Delta_{\text{sub}} H_m^\circ(\text{L}) \quad 4.3$$

Os valores das entalpias reticulares dos adutos são mostrados na Tabela 4.23

**Tabela 4.23** Entalpias molares padrão reticulares dos adutos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

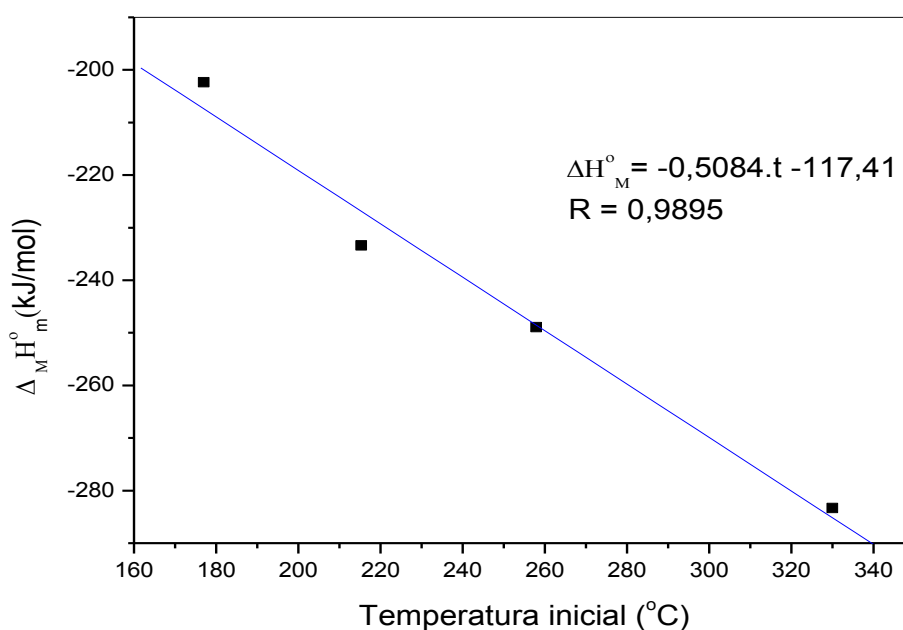
Adutos	$\Delta_M H_m^\circ$
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	-202,34 ± 1,47
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	-233,26 ± 1,39
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	-248,93 ± 2,99
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	-283,33 ± 1,25

As entalpias reticulares dos adutos mostradas na Tabela 4.23, são maiores em valores absolutos para os compostos de bismuto com ambos os ligantes. Esse fato pode estar relacionado ao maior momento de dipolo predito pelo cálculo teórico dos compostos de bismuto quando comparados aos de antimônio. A medida do momento de dipolo reflete o maior caráter polar desses compostos e, portanto, maior



a intensidade das interações intermoleculares (dipolo-dipolo), o que está de acordo com o fato desses compostos de bismuto serem segundo os resultados das análises termogravimétricas, termicamente mais estáveis que os de antimônio.

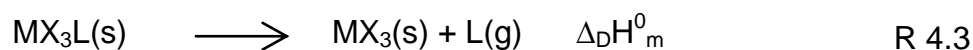
Essas observações podem ser melhores visualizadas a partir da correlação das entalpias reticulares com as respectivas temperaturas iniciais do processo de decomposição ou sublimação, representada pela Figura 4.23.



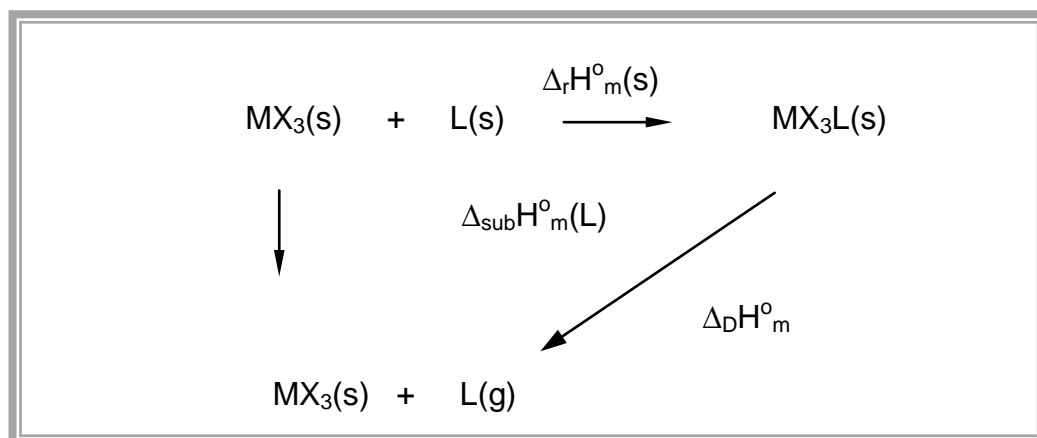
**Figura 4.23** Curva de correlação entre as entalpias reticulares e as temperaturas iniciais das curvas TGs.

#### 4.5.4. Entalpia Molar Padrão de Decomposição dos Adutos ( $\Delta_D H_m^0$ )

A entalpia de decomposição dos adutos é definida como o calor necessário para decompor o composto sólido, produzindo de acordo com a reação abaixo o sal sólido e o ligante no estado gasoso.



Para se calcular a entalpia de decomposição dos adutos utilizou-se o ciclo termodinâmico representado na Figura 4.24.



**Figura 4.24** Ciclo termodinâmico para determinação das entalpias de decomposição dos adutos

Através do ciclo termodinâmico acima obtemos a seguinte expressão:

$$\Delta_D H_m^o = \Delta_{sub} H_m^o(L) - \Delta_r H_m^o(s) \quad 4.4$$

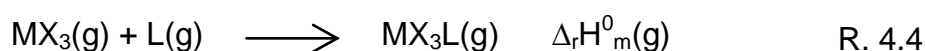
Ao se determinar as entalpias de decomposição dos adutos, devem-se levar em consideração os vários fatores termodinâmicos que contribuem para o processo, e estão presentes nas entalpias encontradas. Alguns fatores que contribuem para o processo são: a entalpia de dissociação da ligação metal-nitrogênio, entalpia de vaporização dos ligantes e energia de rearranjo dos sais. Na Tabela 4.24, estão representados os valores das entalpias de decomposição dos adutos ( $\Delta_D H_m^o$ ).

**Tabela 4.24** Entalpias molares padrão de decomposição dos adutos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

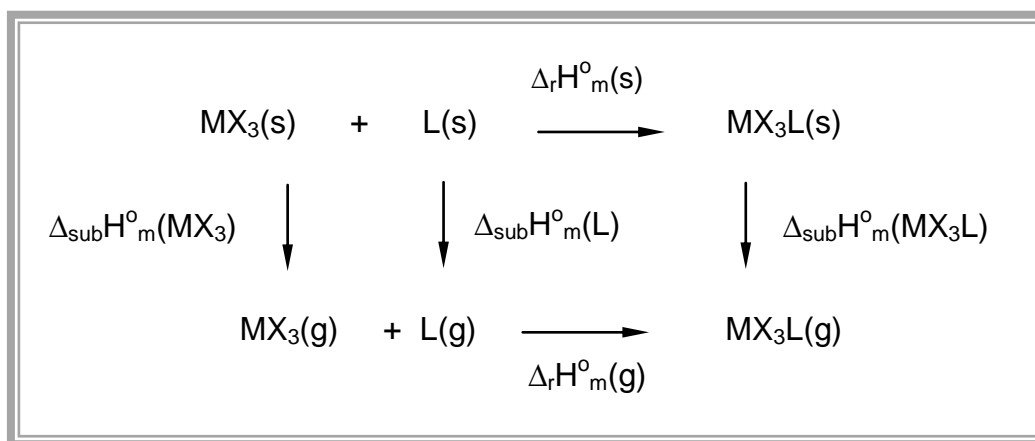
Adutos	$\Delta_D H_m^o$
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	134,14 ± 1,47
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	165,06 ± 1,39
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	133,43 ± 2,99
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	167,83 ± 1,25

#### 4.5.5. Entalpia Molar Padrão de Reação dos Adutos em fase gasosa $\Delta_r H_m^{\circ}(g)$

Define-se a entalpia molar padrão de reação em fase gasosa como a variação de calor associado ao processo de interação entre os reagentes no estado gasoso levando a formação dos produtos também no estado gasoso, com ambos os reagentes e produtos no estado padrão. Tal processo é descrito pela reação abaixo:



As entalpias de reação em fase gasosa dos adutos são obtidas a partir da aplicação da lei de Hess ao ciclo termoquímico, representado pela Figura 4.25, abaixo:



**Figura 4.25** Ciclo termoquímico para determinação das entalpias de reação dos adutos em fase gasosa

A partir do ciclo termodinâmico acima, obtemos a seguinte Equação:

$$\Delta_r H_m^{\circ}(g) = \Delta_r H_m^{\circ}(s) - \Delta_{sub} H_m^{\circ}(MX_3) - \Delta_{sub} H_m^{\circ}(L) + \Delta_{sub} H_m^{\circ}(MX_3L) \quad 4.5$$

Como pode ser observado na Equação 4.5, a entalpia de reação em fase gasosa ( $\Delta_r H_m^0(g)$ ) depende das entalpias de sublimação dos sais, dos ligantes e adutos. No caso dos adutos estudados as entalpias de sublimação não foram determinadas, uma vez que alguns dos compostos estão decompondo-se, enquanto que outros não temos certeza se estão sublimando, sendo necessária uma análise mais detalhada destes últimos para uma melhor compressão do processo. Nesse sentido foram feitas estimativas das entalpias de sublimação dos adutos baseando-se nos trabalhos realizados por Jansen e Gutman, os quais consideram que os adutos formados mantêm algumas características dos seus reagentes de partida, ou seja, dos sais e ligantes (JENSEN, W.B, 1980; GUTMANN, V, 1978). As hipóteses utilizadas nesse caso são as seguintes:

$$\text{Hip1. } \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3\text{L}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{L})$$

$$\text{Hip2. } \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3\text{L}) = \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3)$$

$$\text{Hip3. } \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3\text{L}) = [\Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{L}) + \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3)]/2$$

$$\text{Hip4. } \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3\text{L}) = [\Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{L}) \times \Delta_{\text{sub}} H_m^0(\text{MX}_3)]^{1/2}$$

Na primeira hipótese considera-se que a entalpia de sublimação do aduto é igual a do ligante e na segunda igual a do sal, enquanto que na terceira e quarta hipótese, a entalpia de sublimação do aduto é igual a média aritmética e geométrica das entalpias de sublimação dos ligantes e sais, respectivamente. Esse argumento tem sido utilizado na estimativa das entalpias de sublimação de uma série de compostos de coordenação que são instáveis em fase gasosa. Além dessas hipóteses, Santos e colaboradores utilizaram a Equação empírica 4.6 com um fator de correlação de 0,9998 obtida a partir da relação linear entre as entalpias molares de formação em fase gasosa e sólida, de uma série de compostos orgânicos e organometálicos que sublimam para auxiliar na estimativa da entalpia de sublimação de adutos (SANTOS, A.P *et al*, 2005).

$$\Delta_f H_m^0(g) = 1,0016x\Delta_f H_m^0(s) + 75,52 \quad 4.6$$

No entanto, observou-se que essas aproximações são válidas para alguns casos. Por isso, neste trabalho adotou-se a seguinte metodologia para estimar a entalpia de reação em fase gasosa:

1. Primeiramente, as entalpias de formação dos adutos em fase gasosa foram estimadas considerando-se as quatro hipóteses acima;
2. Em seguida obtiveram-se as entalpias de formação do adutos no estado gasoso usando a Equação linear 4.6;
3. E por fim, as entalpias de formação dos adutos em fase gasosa foram calculadas usando o método cálculo semi-empírico PM3 e os resultados foram comparados com os valores das entalpias encontrados nos dos itens 1 e 2.

Na Tabela 4.25 estão indicadas as estimativas das entalpias de formação dos adutos em fase gasosa a partir das hipóteses 1, 2, 3 e 4, da Equação linear (EQL) e do cálculo semi-empírico (PM3).

**Tabela 4.25** Estimativas das entalpias molares padrão de formação dos adutos em fase gasosa ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Adutos	$\Delta_f H_m^\circ(g)$					
	Hip1	Hip2	Hip3	Hip4	EQL	PM3
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	-166,44	-180,04	-173,24	-173,55	-173,12	-151,79
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	-72,76	-102,86	-87,81	-89,19	-95,82	-121,64
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	-59,43	-25,83	-42,63	-44,07	-66,04	-11,16
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	30,47	47,67	39,07	38,73	7,58	17,61

Analisando-se os resultados listados na Tabela 4.25, chega-se a conclusão que para alguns casos a relação linear concordam com as hipótese 3 e 4 enquanto que para outros adutos com a hipótese 1. Nesse sentido adotaram-se os valores calculados pelo método sem-empírico como critério de escolha das hipóteses, nos casos em que os resultados da relação linear apontam para mais de uma hipótese. De acordo com esse critério assumiu-se a hipótese 1 para os compostos [SbCl<sub>3</sub>(Bpy)] e [BiBr<sub>3</sub>(Phen)], e a hipótese 2 para os demais adutos.

A partir das estimativas das entalpias de sublimação dos adutos, e com o uso da Equação 4.5, estimamos as entalpias de reação em fase gasosa. Os dados obtidos estão listados na Tabela abaixo:

**Tabela 4.26** Entalpias molares padrão de reação dos adutos ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

Adutos	$\Delta_r H_m^{\circ} (g)$
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	-120,54
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	-165,06
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	-133,43
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	- 185,03

Os resultados mostrados na Tabela 4.26 indicam que a formação dos compostos em fase gasosa é entalpicamente favorável. Observa-se que as entalpias de reação dos compostos com ligante 1,10-fenantrolina são maiores em valores absolutos do que com os da 2,2'-bipiridina, resultando em uma maior estabilidade entálpica desses compostos. Isso pode ser explicado com base nos aspectos geométricos dos ligantes. No caso da 2,2'-bipiridina antes da coordenação é necessário um rearranjo estrutural da conformação *trans* para *cis* o que leva a um gasto energético desfavorável, enquanto que para a 1,10-fenantrolina os átomos de nitrogênio encontram-se em posições favoráveis a coordenação. Além disso, a 1,10-fenantrolina é uma base mais forte do que a 2,2'-bipiridina, resultando, por conseguinte, em uma maior interação da fenantrolina com o centro metálico.

#### 4.5.6 Energia Média de Ligação Metal-Nitrogênio dos Adutos

##### $\langle D \rangle (M-N)$

A energia de ligação é definida como a quantidade de calor liberada no processo de formação da ligação química. Os valores das energias médias de ligação da ligação M-N, foram estimados a partir dos resultados das variações de entalpia de reação em fase gasosa obtidas na secção anterior, através da seguinte relação:

$$\langle D \rangle (M - N) = \frac{\Delta r H_m^o}{n} \quad 4.7$$

Onde n= número de ligação M-N

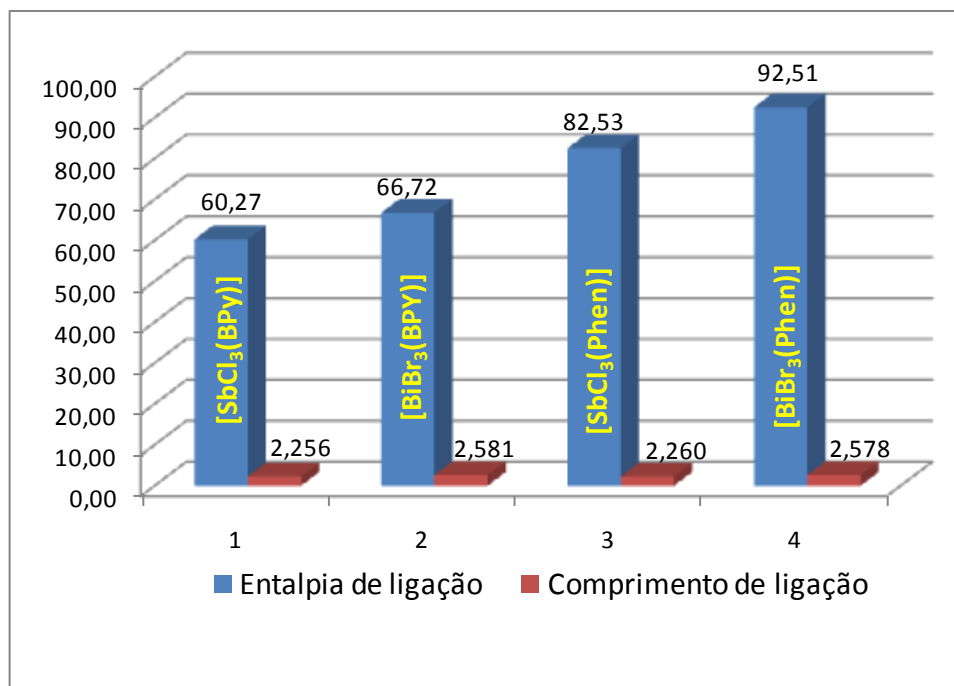
Na Tabela 4.27 estão listados os valores das entalpias de ligação.

**Tabela 4.27** Entalpias molares padrão de ligação  $\langle D \rangle (M-N)$  (kJmol<sup>-1</sup>)

Adutos	$\langle D \rangle (M-N)$
[SbCl <sub>3</sub> (Bpy)]	- 60,27
[SbCl <sub>3</sub> (Phen)]	- 82,53
[BiBr <sub>3</sub> (Bpy)]	- 66,72
[BiBr <sub>3</sub> (Phen)]	- 92,51

Dos resultados da Tabela 4.27, verifica-se que as entalpias de ligação são relativamente pequenas, em concordância com os resultados dos cálculos computacionais, que prever comprimentos de ligação na ordem 2,57-2,25 Å.

Ao compara-se as entalpias de ligação de um mesmo metal com a Bpy e a Phen chega-se a conclusão que as forças de ligação Sb-N e Bi-N são maiores para o ligante Phen, em concordância com o maior caráter básico do mesmo. Por outro lado, mantendo-se o mesmo ligante, observa-se que as entalpias de ligação Bi-N são maiores do que as de Sb-N. No entanto, as distâncias de ligação Bi-N calculadas são maiores do que as Sb-N, em discordância com as entalpias de ligação que foram determinadas experimentalmente. Este fato pode estar relacionado com a geometria dos compostos de bismuto, onde, de acordo com o cálculo, o par de elétrons isolado deste metal está mais próximo dos ligantes, favorecendo dessa forma interações entre o par de elétrons do Bi e os orbitais  $\pi$  antiligantes dos ligantes, o que leva a uma estabilidade extra nesses sistemas. Na Figura 4.26, está ilustrada a relação entre os comprimentos de ligação calculados e as entalpias de ligação estimadas.



**Figura 4.26** Gráficos das distâncias de ligação calculados pelo método PM3 e entalpias de ligação estimadas por calorimetria



# *Capítulo 5*

## *Conclusões*

## 5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados uma série de adutos de trihaletos de antimônio e bismuto com os ligantes 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina. Os compostos obtidos foram estudados quanto as suas propriedades estruturais e termoquímicas, teoricamente pelo método de cálculo PM3, e experimentalmente por calorimetria em solução. A partir dos resultados obtidos as seguintes conclusões foram consideradas:

- Os resultados da análise elementar sugerem uma relação estequiométrica sal / ligante 1:1 e uma fórmula geral  $[MX_3L]$  onde M= Sb ou Bi X= Cl, Br ; L= Bpy ou Phen;
- As estruturas obtidas pelo método de cálculo PM3 concordam com as geometrias esperadas pela teoria VSPER, e qualitativamente com os dados da difração de raios-X da molécula modelo. Os parâmetros estruturais preditos pelo cálculo revelam a forte influência do par de elétrons isolado e o raio do bismuto sobre as distâncias de ligação metal-nitrogênio;
- Da análise dos espectros de absorção na região do infravermelho conclui-se que ocorreu a coordenação, devido ao aumento dos modos vibracionais de estiramento CC, CN e deformação angular no plano do anel, o que é um indício do fortalecimento dessas ligações;
- Os resultados da análise termogravimétrica (TG) dinâmica corroboram com a razão estequiométrica 1:1 sal/ ligante sugerida pela análise elementar. Da análise das curvas TG/DTA, dinâmicas e isotérmicas, concluí-se que os adutos  $[BiCl_3(Phen)]$ ,  $[SbCl_3(Bpy)]$  e  $[SbCl_3(phen)]$  são estáveis em fase sólida até temperaturas próximas do início do processo de degradação, ao passo que os adutos  $[BiBr_3(L)]$ , onde L = Bpy e Phen, estão provavelmente sublimando, de forma que se pode assegurar que tais compostos são estáveis em ambas as fases sólida e gasosa em temperaturas próximas às dos processos de transição observados. Com base nas temperaturas iniciais relativas aos processos de decomposição ou sublimação, a segue ordem de estabilidade térmica para os adutos:  $[BiBr_3(Phen)] > [BiCl_3(Phen)] > [BiBr_3(Bpy)] > [SbCl_3(Phen)] > [SbCl_3(Bpy)]$ .

- Os valores das entalpias de reação ácido-base de Lewis em fase condensada sugerem que a 1,10-fenantrolina (Phen) é uma base mais forte do que a 2,2'-bipiridina (Bpy), em concordância com as medidas de  $pK_a$  dos ácidos conjugados dos ligantes 4,8-5,2 (Phen) e 4,4 (Bpy) em meio aquoso.
- A partir das entalpias reticulares dos adutos, pode-se inferir que as interações intermoleculares nos compostos de bismuto são mais fortes do que nos de antimônio, em concordância com os maiores momentos de dipolo obtido pelo método de cálculo PM3 e a ordem de estabilidade térmica proposta com base nas temperaturas iniciais das curvas TGs;
- Dos comprimentos de ligação calculados pelo método PM3, pode-se concluir que as forças de ligação Bi-N são menores do que Sb-N em concordância com o maior raio do bismuto. Entretanto, às entalpias de ligação Bi-N são maiores que as de Sb-N para um mesmo ligante, fato o que deve estar relacionado com a interação do par de elétrons isolado do Bi com os orbitais  $\pi$  antiligantes da Bpy e Phen. Assim, de acordo com os parâmetros de entalpia de ligação metal-nitrogenio, a seguinte ordem de interação metal ligante:  
 $[BiBr_3(Phen)] > [SbCl_3(Phen)] > [BiBr_3(Bpy)] > [SbCl_3(Bpy)]$

## 5.1. PROPOSTAS PARA ESTUDOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, proponho um estudo mais detalhado do comportamento térmico dos adutos de tribrometos de bismuto com 2,2'-bipiridina e 1,10-fenatrolina, uma vez que, esses compostos parecem serem estáveis em fase gasosa em temperaturas próximas à temperatura de sublimação dos mesmos e, portanto, passíveis de serem estudados termicamente e suas entalpias de sublimação determinadas. Com este parâmetro a entalpia de formação molar do composto em fase gasosa seria determinada mais precisamente e conseqüentemente as entalpias de ligação, sem a necessidade de utilizar método de aproximação.

Nesse sentido, esses parâmetros termodinâmicos serviram como dados de referência para um estudo teórico mais refinado, onde poderia ser avaliada a precisão de diferentes métodos de cálculos na predição de tais propriedades.

Em termos de aplicação, poderia ser investigada a atividade biológica dos adutos sintetizados para fins medicinais, uma vez e que compostos de antimônio e bismuto tem sido largamente empregados no tratamento de diversas doenças, atuando como agente antimicrobiano, antibactericida, no tratamento de câncer, entre outras. Uma outra possibilidade de estudo seria em aplicações catalíticas, uma vez que os trihaletos de bismuto já são utilizados para tais finalidades, principalmente em catálise oxidativa.

# *Capítulo 6*

## *Referências Bibliográficas*

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AIROLDI, C; FARIAS,R.F,Scales of Basicity Based on Thermochemical Data of Adducts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. V.67, p.579-587, 2002.

ALLEN,C, A et al. Supramolecular Organization Using Multiple Secondary Bonding Interactions. **Crystal Growth & Design**, v.9, n.7, p.3011-3013, 2009.

ALCOCK, N. W. In **Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry**, Emeléus, H. J., Sharpe, A. G., Eds.; Academic Press, Inc.: NewYork, 1972.

ARNOT et al. Solution calorimetry as a tool for investigating drug interaction with intestinal fluid. **Thermochimica Acta**.v.419, p.259-266, 2004.

BAIOCCO,P; et al. Molecular Basis of Antimony Treatment in Leishmaniasis. **Journal of Medicinal Chemistry**.v.52, p.2603-2612, n.6, 2009.

BENCINI, A; LIPPOLIS,V. 1,10-Phenantroline: a versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Revs.** 2010.

BIEFELD, R, M. The metal-organic chemical vapor deposition and properties of III-V antimony-based semiconductor materials. **Materials Science and Engineering R**. v.36, p.105-142, 2002.

BOITREL, B, HALIME,Z; BALIEU, S, LACHKAR, M. The coordination of bismuth by porphyrins. **C.R.Chimie**.v.10, p.583-589, 2007.

CHAGAS, A.P; AIROILDI, C. Lavoisier, Hess e os princípios da Termoquímica. **Química Nova**. p.95-96, 1981.

CHAGAS,A.P; AIROUDI,C. Termoquímica na Unicamp: Depoimento sobre uma jornada de 25 anos.**Química Nova**.v.22, n.3, p.435-442, 1999.

Compounds with Benzothiazoline. **Russian Journal of Coordination Chemistry**. V.35, n.3, p.179-185.

CUBICCIOTTI, D. The Thermodynamics Properties of Bismuth(I) Bromide and Bismuth(III) Bromide. **Inorganic Chemistry**. V.7, n.2, p.208-211, 1968.

DONNICI, C.L, OLIVEIRA,I.M.F; TEMBA,L.S.C;CASTRO,M.C.R. Métodos Sintéticos para Preparação de 2,2'-Bipiridinas Substituídas. **Química Nova**. v. 25, n.4, p.668-675, 2002.

ETÓLEN, S; GRADE,T.**Chemical thermodinâmics of materials: macroscopic and microscopic aspects**. John Wiley & Sons Ltd, 2004, p. 313.

FARIAS, R. F. de (Org.) **Química de coordenação fundamentos e atualidade**. 2. ed. São Paulo: Átomo, 2009. 420p.

FARIAS,R.F. Werner, Jorsen e o Papel da Intuição na Evolução do Conhecimento Químico. **Química Nova na Esola** . n.13, 2001.

FREZAR, F.; SCHETTINI D, A; ROCHA OGUITA, G.F; DEMICHELI, C. Lipossomas: Propriedades Físico-Químicas e Farmacológicas, Aplicação na Quimioterapia à Base de Antimônio. **Química Nova**. V.28, n.6 p.511-518, Junho 2005.

GE,R; SUN,H. Bioinorganic Chemsitry of Bismuth and Antimony: Target Sites of Matallo drugs.**Accunts of Chemical Reseach**,vol.40,n.4.p.267-274, 2007.

GEENWOOD,N.N; EARNSHAW,A. **Chemistry of the Elements**. Oxford, Auckland, Boston, Johannesburg, Melbourne, New Delhi: Butterworth-Heinemann, 2<sup>a</sup> Ed, p. 547-596, 1997.

GERLOCH, M; CONSTABLE,E.C. **Transition metal chemistry: valence shell in d-block chemistry**. Weinheim, New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH,1994.

GUTMANN, V. **The Donor–Acceptor Approach to Molecular Interaction**, New York: Plenum Press, p.35, 1978.

GUTMANN,V. Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents. **Electrochimica Acta**, v.21, p.661-670, 1976.

HANSEN, L.D; HART, R.M. The art of calorimetry. **Thermochimica Acta**.v.417, p.257-273, 2004.

JEFFERY, G.H; BASSET, J; MENDAHAM, J; DENNEY, R.C. **Análise Química Quantitativa. Vogel**, 5<sup>a</sup> edição, LTC, Rio de Janeiro, p.290, 1992.

JENSEN, W.B, **The Lewis Acid-Base Concepts**, New York: Wiley Interscience Publication, p.57, 1980.

KASUGA,N.C; ONODERA,K; NAKANO,S; HAYASHI,K; NOMIYA,K. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of 6-coordinate antimony(III) complexes with tridentate 2-acetylpyridine thiosemicarbazone, bis(thiosemicarbazone)and semicarbazone ligands **Journal of Inorganic Biochemistry** v.100,p.1176-1186, 2006.

LEONARD, N.M; et al. Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis.**Tetrahedron**.v.58, p.8373-8397, 2002.



LINDGVIST, I. **Inorganic Adducts Molecular Oxo-Compounds**. West Berlin: Springer, p.71, 1963.

LI, W.K; ZHOU, G.D; MAK, T.C.W. **Advanced Structural Inorganic Chemistry**. New York, Oxford University Press Inc, 2008.

LINSTROM, P.J; MALLARD, W.G, Eds. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, Disponível em: <http://webbook.nist.gov> (acessado 20 julho 2010).

LIPKA, A; WUNDERLICH, H. Die Kristallstruktur des 1:1 Komplexes von Antimontrichloride und 2,2'-Bipyridin. Zeitschrift fuer Naturforschung: Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie. v. 35, p.1548-1551, 1980.

MAHAJAN, K; SWAMI, M; SINGH, V. Microwave Synthesis, Spectral Studies, Antimicrobial Approach, and Coordination Behavior of Antimony(III) and Bismuth(III).

MARQUES, M. Tabela Periódica, disponível: <http://nautilus.fis.uc.pt/st2.5/scenes-p/geral/home.html> Acessado em: 16 de fevereiro de 2010.

MOTHÉR, C.G; AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**. São Paulo: 1ª Ed.2002.300p.

NOBREGA, A.S; et al. Enthalpies of formation of adducts of antimony(III) iodide with pyridine and methyl-pyridines. **Thermochimica Acta**.v.456, p.102-105, 2007.

ÖGRETIER, C; ÖZUTÜRK, I.I; TAY. Quantum chemical studies on acidity-basicity behaviors of some bipyridine derivatives. **General Papers ARKIVOC**, p.235-254, 2009.

ORPEN, A.G; NORMAN, N.C; STARBUCK,J. Secondary bonding as a potential design element for crystal engineering. **New Journal of Chemistry**. v. 23, p.969-972,1999.

PEARSON, R.G.Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**.v.85, n.22, p.3533-3539,1963.

PIEKARSKI,H. Calorimetry-an important tool in solution chemistry. **Thermochemica Acta**.v.420, p.13-18, 2004.

ROYALL, P.G; IFF, B,T.S; BROWN,M.B; MARTIS, G.P. An investigation of calibration methods for solution calorimetry. **International Journal of Pharmaceutics**. v.269, p.361-372, 2004.

SANDERSON, J; BASEY, C.A. The Lewis acidity of bismuth (III) Halides: a DFT analysis.**Tetrahedron**, v.64, p.7685-7689, 2008.

SANTOS, A.P; et al. Adducts of antimony triiodide and 2-aminomethylpyridenes: Synthesis, Characterization and thermochemistry. **Thermochemica Acta**. v.438, p.90-94, 2005.

SHIRAGAMI,T; et al. Antimony porphyrin complexes as visible-light driven photocatalyst.**Journal of Photochemistry and Photobiology**.6,227-248,2005.

SHRIVER, D.F ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 3ª edição. Porto Alegre: 2003

SILVA, L.E. **Síntese de Diaztríciclos e Propriedades Solvatocrômicas de 1,10-Fenantrolinas**. 88p. Dissertação de Mestrado em Química, Blumenau- Santa Catarina, Fevereiro de 2003.

SILVERSTEIN, R.M; WESBTER, F.X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6<sup>a</sup>ed. Rio de Janeiro: LTC. 2000.460p.

SILVESTRU,C; BREUNIG, H.J; ALTHAUS, H Structural Chemistry of Bismuth Compounds. I. Organobismuth Derivatives. **Chemical Reviews**, v.99, p.3277-3327, 1999.

SIMAS, A. M.; ROCHA, G. B Métodos semi-empíricos de estrutura eletrônica em química quântica. In: MORGON, N. H; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

SMITH, A.P; FRASER, L. Bipyridine Ligands in: Lever, A.B.P(ED). **Comprehensive Coordination Chemistry II. Fundamentals: Ligands, Complexes, Synthesis, Purification and Structure**. York University, Toronto, Ontario,Canada, Elsevier, v.1, 2005, p.1-18.

SMITH, J.D. The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. University of Sussex, Great Britain: Pergamon Press, p.589-59, 1973.

SOUSA, A. N. **Determinação de Parâmetros Termoquímicos de Adutos derivados do Iodeto de Antimônio com Piridina e Picolinas**. 100p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2003.

SOUSA, M. L. **Determinação de Parâmetros Termoquímicos de Compostos de Coordenação Formados entre Iodeto de Bismuto (III) e 2-amino-5-X-piridina (X=Cl, NO<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>)**. 83p. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.

STEWART, J. J. P., **Journal. Computational. Chemistry**. v10:, p. 209, 1989.

STRUKL, J.S; WALTER, J.L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds-III. The infrared studies and normal vibration of 2,2'-bipiridina. **Spectrochimica Acta**, v. 27A, p. 209-221. Pergamon Press 1971.

SUZUKU,H; MATANO,Y. **Organobismuth Chemistry**. AMSTERDAM - LONDON - NEW YORK - OXFORD - PARIS - SHANNON – TOKYO, Elsevier, 2001.

WADSÖ, I. Thermometric calorimeters in: **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**. AMSTERDAM – BOSTON - LONDON - NEW YORK - OXFORD - PARIS – SAN DIEGO-SAN FRANCISCO - SYDEY – TOKYO, Elsevier,V.1,1998. p.634.

WILSON,R.J. Calorimetry in: HAINES,(Ed). **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**, RSC Paperbacks, 2002, p.129-165.

YANG,N; SUN,H. Biocoordination chemistry of bismuth: Recent advances. **Coordination Chemistry reviews**, v.251, p.2354-2366, 2007.

YIN,H.D; ZHAI,J. Synthesis, characterizations and crystal structures of antimony(III) complexes with nitrogen-containing ligands. **Inorganica Chimica Acta**,v.362, p.339-445, Abril 2008.

*Anexos*

## 7. ANEXOS

Coordenadas estruturais obtidas a partir do cálculo de otimização de geometria usando o método semi-empírico PM3, realizado no programa Gaussian 03.

SbCl3Bpy

0 1			
Sb	-0.82712600	-1.02591600	0.00008400
Cl	-3.13947400	-0.51863700	-0.00237200
Cl	-0.43602900	-0.60936400	2.33433600
Cl	-0.43205100	-0.60980900	-2.33386300
C	0.84487300	1.53496600	0.00032100
N	-0.47469200	1.13845200	0.00011800
C	-1.46165800	2.06697200	0.00015700
C	-1.16421200	3.43315600	-0.00004200
C	0.16099200	3.84662500	0.00000800
C	1.17592500	2.88939300	0.00023000
C	1.88595800	0.49418600	0.00058800
N	1.46771700	-0.81017800	0.00144300
C	2.37488700	-1.81252000	0.00153400
C	3.74679200	-1.54380900	0.00056500
C	4.18266500	-0.22375400	-0.00036200
C	3.24633700	0.80890200	-0.00033900
H	0.41273200	4.91332700	0.00002200
H	-1.98338500	4.16165300	0.00008900
H	-2.50285400	1.68069400	0.00022500
H	2.23924000	3.17686200	0.00035200
H	3.55154900	1.86684300	-0.00132100
H	5.25396300	0.00715400	-0.00131200
H	4.46442600	-2.37179200	0.00065200
H	1.96963500	-2.83287000	0.00240500

## SbCl3Phen

O 1

C	1.08058000	1.00402100	-0.00084400
N	-0.30381800	1.14291600	-0.00129700
C	-0.85312300	2.36715600	-0.00187400
C	-0.04790100	3.52792700	-0.00184700
C	1.32198500	3.41682300	-0.00125600
C	1.91763100	2.13054900	-0.00076200
C	1.66482900	-0.31489700	-0.00050300
N	0.82745500	-1.41828400	-0.00047700
C	1.35310900	-2.64793100	-0.00039600
C	2.75264200	-2.85059000	-0.00021900
C	3.60108500	-1.76885100	0.00003800
C	3.06141600	-0.45861800	-0.00018800
H	1.96272300	4.30714300	-0.00109700
H	-0.53794900	4.50873400	-0.00242700
H	-1.96211700	2.41693800	-0.00203600
H	4.68957000	-1.90286400	0.00027900
H	3.14288600	-3.87458100	-0.00005300
H	0.64479700	-3.48689500	-0.00057800
C	3.34045700	1.95306000	-0.00015100
C	3.89010600	0.71081700	0.00006700
H	3.97272000	2.84932300	0.00012800
H	4.97840900	0.57501000	0.00052600
Sb	-1.40597700	-0.74742800	0.00071700
Cl	-0.88633800	-0.51756200	-2.33261800
Cl	-3.36958400	0.57506200	0.00149700
Cl	-0.88222800	-0.51415900	2.33281100

## BiBr3Bpy

O 1

C	-2.23878200	1.56367500	-0.00651200
N	-0.86615700	1.66923100	-0.00700200
C	-0.30378800	2.91149100	-0.00924800
C	-1.07371800	4.07423000	-0.01098700
C	-2.45986800	3.97178800	-0.01035500
C	-3.04335800	2.70965500	-0.00816500
C	-2.86491100	0.22664800	-0.00428500
N	-2.03821100	-0.86062700	-0.00256600
C	-2.55337600	-2.10778000	-0.00082000
C	-3.93694900	-2.31821700	-0.00052300
C	-4.78982500	-1.22170000	-0.00226300
C	-4.25385400	0.06457300	-0.00413200
H	-3.08655000	4.87078300	-0.01178800
H	-4.13879100	2.59141100	-0.00761700
H	-0.57978200	5.05273400	-0.01270600
H	0.80435500	2.95246500	-0.00977200
H	-4.90452000	0.95212500	-0.00574400
H	-5.87629000	-1.36254400	-0.00187200
H	-4.33374900	-3.33929000	0.00089100
H	-1.82257100	-2.92932000	0.00017400
Br	0.76393000	-1.61580000	-2.16571500
Br	2.87212500	1.35797400	-0.01296900
Br	0.75968700	-1.57349700	2.19310700

Bi	0.66901300	-0.11564400	-0.00055000
BiBr3Phen			
O 1			
C	2.24620900	1.06173900	-0.00038700
N	0.90474900	1.43960600	-0.00007900
C	0.60235000	2.75274400	0.00000900
C	1.59478500	3.75477500	-0.00032700
C	2.92177200	3.39858400	-0.00075700
C	3.27040300	2.02716300	-0.00073000
C	2.61243300	-0.33917400	-0.00013400
N	1.61571300	-1.29572000	0.00060100
C	1.93203200	-2.59221400	0.00092000
C	3.28100400	-3.02158100	0.00058000
C	4.29080000	-2.09005100	-0.00006000
C	3.96780200	-0.71050200	-0.00040000
H	3.71301800	4.15825900	-0.00104800
H	1.28780100	4.80716900	-0.00006800
H	-0.47431300	3.01860200	0.00042300
H	5.34384600	-2.39552600	-0.00026200
H	3.50028900	-4.09504300	0.00099400
H	1.09001200	-3.29923600	0.00161500
Br	-1.26402400	-1.46845900	2.18628600
Br	-2.79735200	1.81757000	-0.00002800
Br	-1.26547500	-1.47021800	-2.18541800
Bi	-0.90586000	-0.03982500	-0.00016300
C	4.64460400	1.61635300	-0.00099300
C	4.98150600	0.30214600	-0.00086700
H	5.41614300	2.39600600	-0.00125700
H	6.03198300	-0.01309500	-0.00102900