

#### ABDUL MAJEED KHAN

## SÍNTESE E TERMOQUÍMICA DE ADUTOS DE BROMETOS DE METAIS BIVALENTES COM AMINAS HETEROCÍCLICAS

CAMPINAS



# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS INSTITUTO DE QUÍMICA

### ABDUL MAJEED KHAN

#### SÍNTESE E TERMOQUÍMICA DE ADUTOS DE BROMETOS DE METAIS BIVALENTES COM AMINAS HETEROCÍCLICAS

### **ORIENTADOR: PROF. DR. PEDRO OLIVER DUNSTAN LOZANO**

TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ABDUL MAJEED KHAN, E ORIENTADA PELO PROF.DR. PEDRO OLIVER DUNSTAN LOZANO

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

#### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

Kban, Abdul Majeed (1980-). Síntese e termoquímica de adutos de brometos de metais bivalentes com aminas hetrocíclicas / Abdul Majeed Khan. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.
Orientador: Pedro Oliver Dunstan Lozano.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.
1. Adutos. 2. 3-cianopiridina. 3. Piperidina.
4. Piperazina. 5. Terrmoquímica. I. Lozano, Pedro Oliver Dunstan. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Synthesis and thermochemistry of the adducts of bivalent transition metal bromides with heterocyclic amines

#### Palavras-chave em inglês:

Adducts 3-cyanopyridine Piperidine Piperazine Thermochemistry

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutor em Ciências

#### Banca examinadora:

Pedro Oliver Dunstan Lozano [Orientador] Matthieu Tubino Pedro Luiz Onófrio Volpe Elia Tfouni Ricardo Belchior Tôrres

Data de defesa: 07/03/2013

Programa de pós-graduação: Química

## Dedico este trabalho

A toda minha família, em especial a minha mãe Bibi Khana, meu irmão Asif Iqbal Khattak e aos meus filhos Mohammad Ashar Khan e Mohammad Shaheer Khan.

#### Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a **ALLAH** por ter me concedido esta existência e por me conceder a oportunidade de realizar o Doutorado no Brasil.

Gostaria de agradecer a muitas pessoas que tornam possível a redação desta tese.

Sou grato a meus parentes, por seus afetos intermináveis, apoios, e encorajamentos. Gostaria também de estender meus agradecementos à minha família por sua orientação, apoio e atitude amigável.

Agradeço ao prof. Dr. Pedro Oliver Dunstan Lozano, que tem sido orientador ideal ao longo de meu trabalho, pelo comportamento cordial e gentil, pelos conselhos, por seu encorajamento e paciência durante a redação deste tese.

Gostaria de agardecer aos meus amigos Jouberti e Gabriel Curti, por ter me auxilado em vários momentos e por seus esforços ao longo da redação desta tese. Aos meus amigos companheiros Paquistaneses: Syed Badshah, Adnan Khan, Ziarat Shah, Alamgir Khan, Hameed Sardarkhel, Hameed Masood, Abdur Rahim, Zulqarnian, Khalid Ahmad, Sabir Khan, Abdul Haleem, Ali Riaz e Umar Nishan.

Meus sinceros agradecimentos ao professor Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe por sua assistência, orientação e amizade durante meu doutorado.

Para mim é uma honra agradecer aos membros de minha banca do exame geral de doutorado: prof. Dr. Claudio Airoldi, prof. Dr. Pedro Luíz Onófrio Volpe e prof. Dr. Pedro Paulo Corbi; aos professores que participaram do meu exame de qualificação de area: prof. Dr. Matthieu Tubino, prof. Dr. Carlos Henrique Inacio Ramos e prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli por sua acessabilidade e valorosas discussões que permitiram com que eu pudesse concluir esta tese.

Didico meu mais sincero gratidão à TWAS e ao CNPq por me fornecer a bolsa de estudos.

### Currículo Resumido do Autor

Formação Acadêmico

> Doutor em Química.

Universiade Estadual de campinas (UNICAMP)

ANO DE CONCLUSÂO: 2013

> Mestre em Química.

Gomal Univeristy D.I.Khan (Paquistão)

ANO DE CONCLUSÂO: 2004

Graduação.

Univeristy of the Punjab (Paquistão)

ANO DE CONCLUSÂO: 2002

Artigos Publicados

- P. Oliver Dunstan, A. Majeed Khan; Thermochemistry of 3-cyanopyridine adducts of some bivalent transition metal bromides. J. Chem. Eng. Data, 57 2012, 1653-1658.
- P. O. Dunstan, Abdul Majeed Khan, thermochemistry of piperidine adducts of some bivalent transition metal bromides, J. Therm. Anal. Calorim. (disponível online, DOI:10.1007/s10973-012-2755-y).

### Trabalhos apresentados em congressos científicos

 KHAN, A.M; DUNSTAN LOZANO, P.O.; Síntese e termoquímica de complexos de alguns brometos de metais de transição bivalentes com 3-cianopiridina, 05/2010, Científico Nacional, 33<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Vol. INO-187, pp.82, Águas de Lindóia, SP, BRASIL, 2010.

- Khan A. M.; Dunstan P.O.; Synthesis, characterization, and thermal studies of the adducts of some bivalent transition metal halides with heterocyclic amines, 11/2010, The 11<sup>th</sup> International Chemistry Conference and Exhibition in Africa Vol. (II) pp. 201, Luxor, Egypt.
- Abdul Majeed Khan.; Pedro Dunstan, Ali Riaz, Spectroscopic and thermochemical studies of the adducts of first row transititon metal(II) bromides with 3-Cyanopyridine. 43rd IUPAC World Chemistry Congress, Peurto Rico.P552, pp.95.
- Abdul Majeed Khan, Pedro Oliver Dunstan, Synthesis and thermal analysis of the complexes of the 3rd transition metal(II) bromides with N,N-Dimethyl-4pyridinamine, 18th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, 31st March – 5th March 2012, pp. 174, Lisboa, Portugal.

### Workshop

1. CALORIMETRIA TITULAÇÃO ISOTÉRMICA (ITC), Auditório do Instituto de Química, Unicamp, 2011.

#### RESUMO

Os adutos  $MX_2$  .nL (M = Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, L = 3-cianopiridina, piperidina ou piperazaina, X = Br, n = 0,5, 0,75, 1, 1,5, 2 ou 4), foram síntetizados e caracterizados atravéz de análise elementar, determinação de pontos de fusão, espectroscopia IV e eletrônica e análise termogravimétrica.

Todos os adutos são sólidos e sensíveis à umidade atmosférica. Os dados espectroscópicos na região do infravermelho, para os adutos, indicam a presença de um mesmo padrão de bandas em comparação com os respectivos ligantes livres. No entanto, deslocamentos de algumas bandas são evidentes devido à coordenação dos íons metálicos aos ligantes. As entalpias de dissolução em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> dos adutos, brometos metálicos e ligantes, foram determinados. Através de ciclos termoquímicos apropriados, foram calculadas as variações de entalpia padrão para as reações:

MBr <sub>2 (s)</sub> +	nL <sub>(s,l)</sub>	$\rightarrow$	MBr <sub>2</sub> .nL <sub>(s)</sub>	$\Delta_{r} \mathcal{H}^{\Theta}$
$MBr_2 \;.nL_{\;(s)}$		$\rightarrow$	$MBr_{2 (s)} + nL_{(g)}$	$\Delta_{D} \mathcal{H}^{\!\boldsymbol{\theta}}$
MBr <sub>2 (g)</sub> +	nL <sub>(g)</sub>	$\rightarrow$	MBr <sub>2</sub> .nL <sub>(s)</sub>	$\Delta_{M} \mathcal{H}^{\!\boldsymbol{\Theta}}$

Foram também calculadas as variações entálpicas padrão de formação dos adutos e as variações entálpicas padrão da ligação metal-nitrogênio. Os parâmetros termoquímicos permitiram determinar a ordem de acidez dos adutos:

para os adutos de ligante 3-cianopiridina: NiBr<sub>2</sub>>FeBr<sub>2</sub>> CoBr<sub>2</sub>>MnBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub>>CuBr<sub>2</sub>, para os adutos de ligante piperidina: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>,

para adutos de ligante piperazina:  $FeBr_2 > MnBr_2 > NiBr_2 e CuBr_2 > ZnBr_2 > CoBr_2$ .

A ordem de basicidade das ligantes é (Piperidina) >(3-cianopiridina) para os adutos de ZnBr<sub>2</sub> e (Piperidina) > (Piperazina) para os adutos de CuBr<sub>2</sub>.

#### ABSTRACT

The adducts MX2. nL (M =  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  or  $Zn^{2+}$ , L = 3-cyanopyridine, piperidine or piperazaina, X = Br, n = 0.5, 0.75, 1, 1.5, 2 or 4), were synthesized and characterized by elemental analysis, melting point measurements of the adducts, vibrational and electronic spectroscopy and thermogravimetric analysis.

All adducts are solid and sensitive to moisture. The spectroscopic data in the infrared region, indicate the presence of a similar band pattern as compared with the free ligands. However, dislocation of some bands are observed due to coordination of the metal ions to the ligands. The enthalpies of dissolution in HCl 1.2 molL<sup>-1</sup> of the adducts, metal bromides and ligands have been determined. Through appropriate thermochemical cycles, we calculated the standard enthalpy changes for the reactions:

MBr <sub>2 (s)</sub> +	nL <sub>(s,l)</sub>	$\rightarrow$	$MBr_2 .nL_{(s)}$	$\Delta_{r} \mathcal{H}^{\Theta}$
MBr <sub>2</sub> .nL <sub>(s)</sub>		$\rightarrow$	$MBr_{2\ (s)} + nL\ _{(g)}$	$\Delta_{D} \mathcal{H}^{\theta}$
MBr <sub>2 (g)</sub> +	nL <sub>(g)</sub>	$\rightarrow$	MBr <sub>2</sub> .nL <sub>(s)</sub>	$\Delta_{M} H^{\!\Theta}$

Standard enthalpy of formation and standard mean enthalpy of Metal-Nitrogen bonds were also calculated. The thermochemical parameters allowed to determine the acidity order of metal bromides for the adducts of the same stoichiometry:

For the adducts of ligand 3-cyanopyridine: NiBr2> FeBr2> CoBr2> MnBr2 and ZnBr2> CuBr2.

for the adducts of ligand piperidine: FeBr2> MnBr2 and CoBr2> NiBr2.

for the adducts of ligand piperazine: FeBr2> MnBr2> NiBr2 and CuBr2> ZnBr2> CoBr2.

The order of basicity is (Piperidine)> (3-cyanopyridine) for the adducts of ZnBr2 and (Piperidine)> (Piperazine) for the adducts of CuBr2.

xv

# ÍNDICES

ÍNDICE DE TABELAS ×	xi
ÍNDICE DE FIGURAS xx	vi
1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1. Aminas Heterocíclicas	6
1.1.1. 3-cianopiridina	6
1.1.2. Piperidina	8
1.1.3. Piperazina	9
1.2. Termoquímica dos adutos	12
2.0 OBJETIVOS	16
3.0 PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1. Purificação dos solventes e reagentes 1	7
3.2 Preparação e purificação dos brometos metálicos	17
3.3. Sínteses dos adutos	18
3.3.1 Sínteses de adutos com 3-cianopiridina.[MBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>n</sub> ] :	18
3.3.2 Sínteses de adutos com piperidina e piperazina. [MBr <sub>2</sub> (L) <sub>n</sub> ]	20
3.4 Caracterização dos Adutos 2	20
3.4.1. Procedimentos Analíticos	20
3.4.1.1. Análise de Brometo	21
3.4.1.2. Análise de Metal	21

3.4.1.3	3. Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio:	23
3.4.2	. Determinações dos Pontos de Fusão	23
3.4.3.	Análise Térmica	23
3.4.4.	Espectros na Região do Infravermelho	. 24
3.4.5.	Espectros Eletrônicos	24
3.5	Medidas Calorimétricas em Solução	24
3.5.1.	Calibração Elétrica do Calorímetro	26
3.5.2.	Determinação da Variação Entálpica Padrão de Dissolução ( $\Delta_i H^{\theta}$ )	29
4. RE	ESULTADOS E DISCUSSÂO	34
4.1.	Estimatívas e Combinações de Erros	34
4.1.1	Método dos Mínimos Quadrados	. 34
4.1.2	Combinação de Erros	35
3.2	Análise Elementar	. 35
4.3	Pontos de fusão	37
4.4	Análises Térmicas	. 39
4.4.1	Análise Termogravimétrica(TGA/DTG) dos adutos	39
4.4.2.	Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos adutos	. 45
4.5.	Espectro de absorção na região do infravermelho dos adutos	67
4.6.	Espectros Eletrônicos	. 81
4.6.1.	Espectros eletrônicos dos adutos do ligante 3-cianopiridina	81
4.6.2.	Espectros eletrônicos dos adutos do ligante piperidina	82

4.6.3	3. Espe	ectros eletrônicos dos adutos do ligante piperazina	83
4.7.	TERI	MOQUÍMICA DOS ADUTOS	93
4.7.*	1. Ental	lpia padrão de dissolução dos adutos( $\Delta_i H^{\theta}$ )	93
4.7.2	2 Varia	ação entálpica padrão da reação ácido-base ( $\Delta_r H^{0}$ )	97
4.7.3	3. Os va	alores de variação entálpica padrão de formação ( $\Delta_{ m f} {\cal H}^{ m B}$ ) dos adutos	100
4.7.4	4 Varia	ação entálpica padrão reticular dos adutos ( $\Delta_{M}H^{0}$ )1	02
4.7.5	5 Varia	ação entálpica padrão de decomposição dos adutos ( $\Delta_{ m D} H^{ m e}$ ) 1	104
4.7.6	6 Varia	ação entálpica padrão de reação em fase gasosa ( $\Delta_{ m r} {\cal H}^{m  heta}{}_{ m (g)}$ ) 1	106
4.7.7	7 Valoi [D(N	res de variação entálpica padrão média para a ligação metal-nitrogênio /—N)]	109
4.7.8	3. Varia	ação de entalpia de formação do complexo iônico no estado gasoso	
	(Δ <sub>fl</sub>	<i>Н<sup>ө</sup></i> ) 1	11
5.	CONC	LUSÕES 1	16
6.	REFE	RÊNCIAS 1	18
	APÊN	DICE 1	26

# ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Entalpias de ligação em aduto	. 4
Tabela 2. Entalpias de ligação e distâncias da Sb - O nos adutos de tipo	
C=O →SbCl₅	. 5
Tabela 3. As quantidades de brometos metálicos e ligantes usados na	
preparações dos adutos	19
Tabela 4. Os resultados de teores de metal e brometo dos brometos	
metálicos e adutos	. 36
Tabela 5.         Resultados de análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio	
dos adutos	. 37
Tabela 6. Pontos de fusão de brometos metálicos e os ligantes	. 38
Tabela 7. Pontos de fusão observados nos adutos	. 38
Tabela 8. Resultados de análises termogravimétricas para os adutos	
de 3-cianopiridina	40
Tabela 9. Resultados de análises termogravimétricas para os adutos	
de piperidina	43
Tabela 10. Resultados de análises termogravimétricas para os adutos	
de piperazina	44
Tabela 11. Dados de curvas DSC dos adutos do ligante 3-cianopiridina	46
Tabela 12. Dados de curvas DSC dos adutos do ligante piperidina	47
Tabela 13. Dados de curvas DSC dos adutos do ligante piperazina	48
Tabela 14. Espectros na região do infravermelho do ligante 3-cianopiridina e	

seus adutos	69
Tabela 15.         Espectros na região do infravermelho dos adutos do ligante	
piperazina e piperidina	69
Tabela 16.       Absorção máxima e parâmetros de campo ligante dos adutos         de 3-       cianopiridina.	83
Tabela 17. Absorção máxima e parâmetros de campo ligante dos adutos	
de piperidina8	34
Tabela 18. Absorção máxima e parâmetros de campo ligante dos adutos         do piporazina	85
<b>Tabela 19.</b> Entalpia Padrão de dissolução $(\Delta_i H^{\theta})$ dos brometos metálicos,	50
ligante 3- cianopiridina e seus adutos9	95
<b>Tabela 20.</b> Entalpia Padrão de dissolução $(\Delta_i H^{\theta})$ dos brometos metálicos, ligantepiperidina e seus adutos	96
<b>Tabela 21.</b> Entalpia Padrão de dissolução $(\Delta_i H^{\theta})$ dos brometos metálicos,	
ligante piperazina e seus adutos	97
<b>Tabela 22.</b> Variação entálpica padrão de reação ácido-base $(\Delta_r H^{\theta})$ 9	<del>)</del> 9
Tabela 23.         Valores de variação entálpica de formação dos adutos estudados1	01
Tabela 24. Variações entálpicas padrão de sublimação dos compostos	103
<b>Tabele 25.</b> Entalpia padrão reticular dos adutos ( $\Delta_M H^{\theta}$ )	04
<b>Tabela 26.</b> Variação entálpica padrão de decomposição dos adutos ( $\Delta_D H^{\theta}$ ) 1	05
<b>Tabela 27.</b> Entalpia padrão de sublimação dos adutos ( $\Delta_s^g H^\theta$ )1	108
Tabela 28. Valores de variação entálpica padrão de reação em fase gasosa	
dos adutos ( $\Delta_r H^{\theta}_{(g)}$ ) 1	09

Tabela 29. Entalpia padrão média de metal– Nitrogênio (D(M–N))	110
<b>Tabela 30.</b> Entalpia de formação dos compostos em fase gasosa $\Delta_f H^{\theta}_{(g)}$	112
Tabela 31. Valores de variação entálpica padrão de formação do complexo	
iônico, na fase gasos ( $\Delta_{fl}H^{\theta}$ )	113

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do aduto SbCl <sub>5</sub> .piperidina	3
Figura 2. Geometria octaédrica do Complexo "Cu (hfacac) (3-cianopiridina) 2",	
Onde (hfacac) = hexafluoroacetilacetonato	7
Figura 3. Demonstração de ressonância na molécula de 3-cianopiridina	8
Figura 4. Demonstração da posição equatorial e axial do NH em piperidina	8
Figura 5. A conformação axial e equatorial em piperazina	10
Figura 6. Demonstração de piperazina como ligante bidentado(a) e bidentado quelato(b)	10
<b>Figura 7</b> . Geometria do complexo trans-[ $PtCl_2(C_5H_{12}N_2)_2$ ]	11
<ul><li>Figura 8. Geometia do complexo "<i>cis-[Ptl<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)].</i>"</li><li>Figura 9. Sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1</li></ul>	11 25
Figura 10. Circuito de aquecedor do calorímetro LKB 8700-1	27
Figura 11. Circuito de sensor da temperatura do calorímetro	28
<ul> <li>Figura 12. Entalpograma da dissolução de [NiBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>] (24,7 mg em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> a 298,15 K). Pot. = 20mW, galv. = 200 mV, l<sup>2</sup> = 0,4 x 10<sup>-3</sup>, A<sup>2</sup>, t = 100 seg., ab = 4,71 cm, E = 1,016400 V, reg. = 1 mV, R = 50 ohms, cd = 4,75 cm</li> <li>Figura 13. Entalpograma da dissolução de NiBr<sub>2</sub> (27,4 mg em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> a 298,15 K. Pot. = 100mW, galv. = 500 mV, l<sup>2</sup> = 2 x 10<sup>-3</sup> A<sup>2</sup>, t = 75 seg., ab = 6,40 cm, E = 1,0150660 V, reg. = 1 mV, R = 50 ohms, cd = 6,75 cm</li> </ul>	31
Figura 14. Entalpograma da dissolução de 3-cianopiridina (51,7mg) em	

solução de NiBr<sub>2</sub> (27,4 mg em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> a 298,15 K).

	Pot. = 50 mW, galv. = 500 mV, $I^2 = 1 \times 10^{-3} A^2$ , t = 70 seg.,	
	ab = 3,78 cm, E = 1,0150660 V, reg. = 1 mV, R = 50 ohms, cd = 3,30 cm	.33
Figura 15.	Curva de TG do aduto [MnBr <sub>2</sub> (3- cianopi) <sub>4</sub> ]	49
Figura 16.	Curvas DSC do aduto [MnBr2 (3-cianopi)4]	49
Figura 17.	Curva de TG do aduto [FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	.50
Figura 18.	Curva DSC do aduto [FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	.50
Figura 19.	Curva de TG do aduto [CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	51
Figura 20.	Curva DSC do aduto [CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	51
Figura 21.	Curva de TG do aduto [NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	52
Figura 22.	Curva DSC do aduto [NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	.52
Figura 23.	Curva de TG do aduto [CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	53
Figura 24.	Curva de DSC do aduto [CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	53
Figura 25.	Curva de TG do aduto [ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	54
Figura 26.	Curva DSC do aduto [ZnBr2 (3-cianopi)2]	54
Figura 27.	Curva de TG do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	55
Figura 28.	Curva DSC do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	55
Figura 29.	Curva de TG do aduto [FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	.56
Figura 30.	Curva DSC do aduto [FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	56
Figura 31.	Curva de TG do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	57
Figura 32.	Curva DSC do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	57
Figura 33.	Curva de TG do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	58

Figura 34	I. Curva DSC do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	58
Figura 3	5. Curva de TG do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	59
Figura 30	6. Curva DSC do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	59
Figura 37	. Curva de TG do aduto [ZnBr2 (pipd)2]	60
Figura 38	3. Curva DSC do aduto [ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	60
Figura 39	9. Curva de TG do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	61
Figura 40	0. Curva DSC do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	61
Figura 4 <sup>-</sup>	I. Curva de TG do aduto [FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	62
Figura 42	2. Curva DSC do aduto [FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	62
Figura 43	B. Curva de TG do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	63
Figura 44	I. Curva DSC do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	63
Figura 4	5. Curva de TG do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	64
Figura 40	6. Curva DSC do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	64
Figura 47	. Curva de TG do aduto [CuBr2 (pipzn)]	65
Figura 48	3. Curva DSC do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	65
Figura 4	9. Curva de TG do aduto [ZnBr2 (pipzn)]	66
Figura 50	). Curva DSC do aduto [ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	66
Figura 5 <sup>-</sup> Figura 52	<ol> <li>Demonstração de ressonância na molécula de 3-cianopiridina</li> <li>Espectro de infravermelho do ligante 3-cianopiridina</li> </ol>	67 70
Figura 53	B. Espectro de infravermelho do aduto [MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	70
Figura 54	. Espectro de infravermelho do aduto [FeBr2 (3-cianopi)4]	71

Figura	<b>55</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [CoBr2 (3-cianopi)4]	71
Figura	<b>56</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [NiBr2 (3-cianopi)4]	72
Figura	<b>57</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	72
Figura	<b>58</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [ZnBr2 (3-cianopi)2]	73
Figura	<b>59</b> .	Espectro de infravermelho do ligante piperidina	73
Figura	<b>60</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	73
Figura	<b>61</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [FeBr2 (pipd)0,5]	73
Figura	<b>62</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	74
Figura	<b>63</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	74
Figura	<b>64</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	76
Figura	<b>65</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [ZnBr2 (pipd)2]	76
Figura	<b>66</b> .	Espectro de infravermelho do ligante piperazina	77
Figura	<b>67</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	77
Figura	<b>68</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	78
Figura	<b>69</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	78
Figura	<b>70</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	79
Figura	71.	Espectro de infravermelho do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	79
Figura	<b>72</b> .	Espectro de infravermelho do aduto [ZnBr2 (pipzn)]	80
Figura	<b>73</b> .	Espectro eletrônico do aduto de [CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi.) <sub>2</sub> ]	86
Figura	<b>74</b> .	Espectro eletrônico do aduto de [MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi.) <sub>4</sub> ]	86
Figura	<b>75</b> .	Espectro eletrônico do aduto de [FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi.) <sub>2</sub> ] 8	37
Figura	<b>76</b> .	Espectro eletrônico do aduto de [CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi.) <sub>4</sub> ] 8	37
Figura	77.	Espectro eletrônico do aduto [NiBr2 (3-cianopi.)4]	88
Figura	<b>78</b> .	Espectro eletrônico do aduto [FeBr <sub>2.</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	88
Figura	<b>79</b> .	Espectro eletrônico do aduto [MnBr <sub>2.</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	89

Figura	80. Espectro eletrônico do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] 8	39
Figura	81. Espectro eletrônico do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipd) 0,75]	90
Figura	82. Espectro eletrônico do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipd)] 9	90
Figura	83. Espectro eletrônico do aduto [CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	91
Figura	84. Espectro eletrônico do aduto [CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	91
Figura	85. Espectro eletrônico do aduto [NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	92
Figura	86. Espectro eletrônico do aduto [MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	92
Figura	87. Espectro eletrônico do aduto [FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	93
Figura 8	<ul> <li>88. Gráfico das variações entápicas de formação dos complexos em fase gasosa, constituídos pelos componentes iônicos dos adutos com o ligante 3-Cianopiridina em função da configuração eletrônica d</li></ul>	14
Figura	<ul> <li>89. Gráfico das variações entápicas de formação de complexos em fase gasosa constituídos por componentes iônicos e pelo ligante Piperidina, em função da configuração eletrônica d1</li> </ul>	14
Figura	90. Gráfico das variações entálpicas de formação dos complexos em fase gasosa, consituídos por componentes iônicos e pelo ligante	
	Piperazina, em função da configuração eletrônica d	15

## 1. INTRODUÇÂO

O presente projeto é sobre o estudo termoquímico dos adutos formados entre brometos de metais bivalenets de *primeira série* de elementos de transição com moléculas orgânicas que têm o comportamento de base de Lewis. Em particular, estuda-se aqui os ligantes que possuem, na sua molécula, o átomo de nitrogênio como átomo doador. A revisão da literatura mostra que vários pesquisadores fizeram maior enfoque em aspectos estruturais dos adutos. Por conseguinte, existe uma falta de conhecimento sobre os dados termoquímicos. O objetivo principal deste trabalho é se determinar o valor dos parâmetros termoquímicos envolvidos na formação dos adutos.

Uma das aplicações da termoquímica tem sido o desenvolvimento de métodos para a determinação das entalpias padrão de formação dos compostos, e têm fornecido bons resultados no caso de moléculas orgânicas. Embora métodos semelhantes possam, a princípio, ser aplicados, para substâncias inorgânicas e organometálicas, isto tem levado a resultados menos satisfatórios, o que se explica pelo número relativamente pequeno de valores experimentais disponíveis para este tipo de compostos [1-2]. Uma breve descrição de várias técnicas calorimétricas e de suas aplicações foi realizada por Izzatt, e co-pesquisadores [3].

Os metais de transição bivalentes da primeira série de elementos de transição formam adutos com grande variedade de ligantes, principalmente com moléculas contendo como átomo doadores oxigênio e nitrogênio [4-5]. As propriedades destes compostos têm encontrado ampla aplicação na área da catálise [6] bioquímica [7] e quimioterapia [8].

Para melhor compreender a reatividade destes compostos há a necessidade de se conhecer a natureza da ligação metal - nitrogênios envolvidos na formação dos adutos. A contribuição dos métodos termoquímicos têm-se mostrado bastante promissora, visto que possibilita a determinação de entalpias de reação, entalpias de dissociação, as entalpias médias de ligação metal-nitrogênio, etc. Embora existe a uma grande quantidade de complexos metálicos envolvendo ligações metal - nitrogênio, existe uma falta de dados termoquímicos relativos a estes complexos.

Para formar adutos dos brometos metálicos(II) com os ligantes, é necessário que ocorra interações ácido-base de Lewis entre o átomo de nitrogênio do liagnte e íon metálico, onde o íon metálico funciona como ácido de Lewis e o ligante como base de Lewis [9].

"Complexos moleculares", "compostos de adição" ou adutos são compostos resultantes da interação ácido-base de Lewis, também chamada interação " doador-receptor", entre duas espécias neutras. Dados, principalmente de estruturas, a respeito desses adutos são achados na literaturas, especialmente no trabalho de Lindquist [10].

$$A + : B \rightarrow A:B,$$

em que A é uma espécie neutra capaz de receber um par eletrônico (ácido de Lewis ou receptor. B é uma espécie neutra capaz de doar um par eletrônico (base de Lewis ou doador). As três espécies podem estar no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução. No caso de A e/ou B não serem moléculas, mas íons, o complexo formado não é normalmente chamado aduto [11].

Lindqvist, I. [10] ao definir a interação doador – receptor para que se forme um aduto, menciona haver "um aumento no número de coordenação e um ganho de energia associada". Esta afirmação evidencia dois aspectos complementares nesta interação, o estrutural e o energético, e que tem sido dois dos grandes interesses que os pesquissadores têm tido, concentrando-se mais ora num, ora noutro.

Historicamente o estudo e o interesse dos compostos de adição é bem antigo. Airoldi, C. et al [12], relatou no seu trabalho os pesquisadores que contribuíram para a química dos adutos no Brasil.

A ligação no aduto é considerada muito fraca (alguns KJ/mol) [12]. No entanto, em alguns casos, a interação é muito forte (~  $10^2$  KJ/mol), podendo ser comparada com as ligações covalentes ordinárias. Esta diversidade quanto aos valores da energia de interação mostra que vários processos interativos são importantes no caso dos adutos, contribuindo para a energia no processo geral. A tabela 1, extraída de Jensen [13] mostra que a magnitude da interação entre I<sub>2</sub> - benzeno em solução é da ordem de

grandeza da interação entre dois atomos de Xe no estado gasoso e interação de piperidina com o pentacloreto de antimônio no aduto de (SbCl<sub>5</sub>.pip), a magnitude da entalpia de ligação Sb-N é comparável à das outras ligações covalentes do aduto como mostrado na Figura 1.



Figura 1. Estrutura do aduto SbCl<sub>5</sub> .piperidina.

Interações	Entalpia de ligação (kJ mol <sup>-1</sup> )
Ne-Ne	0,2
O <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	0,9
Ar-Ar	0,92
Xe-Xe	2,2
I <sub>2</sub> – Benzeno	5,04
I <sub>2</sub> – Cloroacetonitrila	6,15
I <sub>2</sub> - p-Xyleno	9,19
SO <sub>2</sub> –Dioxano	12,24
CHCl <sub>3</sub> –Acetona	14,02
HF –HF	20,00
$(CH_3)_3SnCI - (CH_3)_3P$	21,03
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SnCl –Dimetilcianamida	26,73
$I_2 - (C_2H_5)NH_2$	30,92
I <sub>2</sub> –(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Se	35,76
BF3 –Cloroacetonitrila	42,45
SbCl <sub>5</sub> –CH <sub>3</sub> CN	56,12
$(C_2H_5)_3Ga-O(C_2H_5)_2$	58,83
$(C_2H_5)_3$ In-O $(C_2H_5)$ 2	70,54
BF <sub>3</sub> –NH <sub>3</sub>	79,67
PF3 –Piridina	91,75
$(C_2H_5)_3AI - Piridina$	115,82
SbCl <sub>5</sub> –Piridina-N-óxido	137,94
$SbCl_5 - (CH_2)_3S$	157,68
SbCl <sub>5</sub> –piridina	173,50
$SbCl_5 - (CH_2)_4S$	180,09
SbCl <sub>5</sub> –4-Picolina	200,07
SbCl <sub>5</sub> –Piperidina	231,23

Tabela 1. Entalpias de ligação em adutos.

A tabela 2 extraída de Gutmann, V. [14] ilustra também a variabilidade dessas interações do ponto de vista energético e estrutural. Além disso, as tabelas 1 e 2 mostram que há uma grande diversidade de adutos, sendo que os respectivos valores de variação entálpica permitem que possam ser avaliadas as "interações fracas" ao longo de uma ampla faixa.

Base (X=O)	∆H(kJmol <sup>-1</sup> )	Distância Sb-O (pm)
TCEC	3,3	240
PhCOCI	9,6	219
POCI <sub>3</sub>	49,0	217
Ph <sub>2</sub> SO	-	216
(CH3) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	58,6	212
(CH3) <sub>2</sub> N-CH=O	111,3	205
[(CH3) <sub>2</sub> N] <sub>3</sub> P=O	159	205

Tabela 2. Entalpias de ligação e distâncias da ligação Sb - O nos adutos de tipo

C=0 →SbCl₅

onde, Ph = fenil, TCEC = (Carbonato de Tetracloroetileno)

A importância do conhecimento das interações dos íons metálicos com átomos ligantes de nitrogênio e oxigênio é fundamental para o entendimento de processos biológicos e industriais como fotossíntese e fixação de nitrogênio em plantas é citada no trabalho do Chagas [15]. Para uma melhor compreensão destes processos, é necessário dispor de mais informações sobre as forças das ligações químicas envolvidas nestes processos. No entanto, poucos dados termoquímicos estão disponíveis para estes complexos e seus modelos são principalmente em solução aquosa. Portanto, sem conhecer os dados termoquímicos em fase gasosa, é impossível determinar as energias da ligação metal-ligante [16-17].

#### 1.1. Aminas Heterocíclicas

#### 1.1.1. 3-cianopiridina

Cianopiridinas compreendem uma classe muito interessante de compostos orgânicos. A importância das cianopiridinas em síntese orgânica tem aumentado ao longo das últimas décadas, e estão entre os mais versáteis intermediários sintéticos orgânicos [18-19]. Entre os derivados cianopiridinas, a 3-cianopiridina ou piridina-3-carbonitrilo tem uma atenção especial devido às suas atividades biológicas de amplo espectro junto com a sua importância e utilidade como intermediários na preparação de vários compostos heterocíclicos. Tem sido demonstrado que as moléculas que contêm 3-cianopiridina podem ser capazes de funcionar como novas drogas [20], e serem intermediários importantes para a síntese de vitaminas importantes [21]. A propriedade da 3-cianopiridina que é muito importante na química organometálica é a sua capacidade para funcionar como um ligante para íons metálicos de transição [22-23].

A 3-cianopiridina tem dois átomos de nitrogênio na sua molécula. Na formação de complexos estes dois átomos de nitrogênio seriam capazes de doar um par eletrônico para os íons metálicos. Dong Y. et al. [24] relataram que, no complexo de Cu (hfacac) (3-cianopiridina)<sub>2</sub>, ambas as moléculas de 3-cianopiridina coordenam o íon Cu<sup>2+</sup> através de nitrogênio heterocíclico na geometria octaédrica, como se mostra na figura 2. Outra evidência da não coordenação do grupo CN é que a frequência de estiramento do grupo nitrilo (CN) mantém-se inalterado no complexo em comparação com o estiramento do CN do ligante livre.



Figura 2. Geometria octaédrica do complexo "Cu (hfacac) (3-cianopiridina) 2", Onde (hfacac) = hexafluoroacetilacetonato

Farha, et al. [25] relatam que a coordenação do nitrogênio do anel com os íons metálicos podem ser suportadas pelas estruturas ressonantes da 3-cianopiridina. A densidade de elétrons localizado no nitrogênio do anel hetrocíclico, com a contribuição de ressonância constitui 1a, 1b, e 1c e é deslocalizada por formas de ressonância 1d, 1e e 1f, como se mostra na figura 3. Coordenação do nitrogênio do anel com os íons metálicos relocaliza a densidade de eletrôns no átomo de nitrogênio do anel e, portanto, diminui a contribuição de 1d, 1e e 1f para a estrutura electrônica de 3-cianopiridina. Com menos contribuição de estruturas de ressonância 1d, 1e, e 1f, a frequência de estiramento do CN desloca-se para valores mais altos do que o ligante livre.


Figura 3. Esquema da demonstração de ressonância na molécula de 3-cianopiridina

## 1.1.2 Piperidina

Piperidina é uma amina heterocíclica com um anel de seis membros contendo cinco átomos de carbono e um átomo de nitrogênio. Várias piperidinas substituídas exibem propriedades biológicas importantes como atividade antiviral [26], efeitos antidepressivos [27], atividades citotóxicas [28], e alguns derivados de piperidina são utilizados como agentes neurolépticos [29].

Piperidina prefere uma conformação de cadeira, semelhante ao ciclohexano. A piperidina tem duas cadeiras distintas de conformações (figura 4): um com a ligação N–H em uma posição axial e outra em uma posição equatorial. As duas conformações interconvertem-se rapidamente através de inversão de nitrogênio.



Figura 4. Demonstração do posição equatorial e axial do NH em piperidina.

A conformação de piperidina foi anteriormente motivo de muita controvérsia. Uma revisão em 1975 concluiu-se que era predominantemente a piperidina com NH na posição equatorial [30].

Carballeira et al. [31] relatam que as preferências equatoriais no equilíbrio NH é principalmente devido a uma menor energia de Lewis, embora a deslocalização do par solitário de nitrogênio seja favorecida em formas NH axiais.

Marcotrigiano, et al. [32] relatam a síntese de aduto de bis (p-cetoenolato) níquel (II) com piperidina, piperazina, metilpiperazina, e morfolina. Medidas magnéticas e espectros eletrônicos e de infravermelho destes adutos foram estudados. Os espectros electrônicos para os adutos de piperidina revelam a geometria octaédrica para o aduto. A diminuição na banda de estiramento NH confirma a coordenação da piperidina com níquel (II).

Din, et al. [33] investigaram estabilidades térmicas de alguns complexos de metais de transição de bis (piperidina) benzoylacetonates.

#### 1.1.3 Piperazina

Piperazina é um composto orgânico que consiste de um anel de seis membros contendo dois átomos de nitrogênio opostos. A literatura cita complexos metálicos em que a piperazina ou seus derivados funcionam como ligantes monodentados, bidentado ou bidentado-quelato. A conformação em cadeira do anel de seis membros é sempre observada quando a coordenação monodentada ocorre com um centro de coordenação de metal ou bidentada ocorre com dois centros metálicos, enquanto, a conformação de barco é observada apenas quando há coordenação quelato bidentado [34].

Das duas conformações imediatamente intercambiáveis da piperazina, a conformação em cadeira, é termodinamicamente mais estável [35]. No entanto, a conformação em barco é encontrada em complexos mononucleares e a conformação em cadeira é encontrada em complexos dinucleares com nenhuma ponte exógena para coordenação trans-N,N´ [36-37].



Figura 5. A conformação axial e equatorial em piperazina.

Piperazina (H<sub>2</sub>ppz), N-metilpiperazina (HMeppz) e N,N'-dimetilpiperazina (Me<sub>2</sub>ppz) são amplamente utilizadas como ligantes. Piperazinas N-substituídas, são ligantes versáteis porque podem ser potencialmente utilizadas para coordenar um ou dois centros de metais. Geralmente, os átomos de nitrogênio do anel de piperazina são adicionalmente substituídos para aumentar a tacticidade do ligante, resultando em uma grande variedade de possibilidades de ligação para criar espécies monometálicas e bimetálica [38]. A figura 6 mostra a desmonstração de piperazina como ligante bidentado quelato.



Figura 6. Demonstração de piperazina como ligante bidentado(a) e bidentado quelato(b)

Marzotto et al. [39] relataram a síntese e os estudos cristalográficas dos complexos de derivados de piperazina com a platina (II). A geometria de complexo trans-[PtCl<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] está indicada na figura 7. Os dados de raios-X mostram que o complexo trans-[PtCl<sub>2</sub> (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] tem geometria planar quadrada distorcida. O anel de seis membros da piperazina está na conformação em cadeira. A coordenação ocorre com a platina (II), através do nitrogênio não-metilado da piperizina.



Figura 7. Geometria do complexo trans- $[PtCl_2(C_5H_{12}N_2)_2]$ .

Ciccarese et al. [34] investigaram a síntese, caracterização e estudos de raio-X de complexos de platinum(II) ou seja, cis-[PtI<sub>2</sub>( $C_5H_{12}N_2$ )]. Conclui-se que a geometria do complexo é a de um quadrado planar distorcida. A piperazina está na conformação de barco, coordenado com o íon metálico central como quelante bidentado.



cis-[PtI2(HMeppz)]

Figura 8. Geometria do complexo "*cis-[Ptl<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>)].*"

Unidades piperazina foram encontradas em moléculas que são classificados como antibacterianas [40], anti-psicóticas [41], anticonvulsivos [42], antiarrítmicas [43], antimicrobianas [44], antioxidantes [45] e citotóxicas [46].

#### 1.2. Termoquímica dos adutos

O calor é uma forma de energia que flui entre dois objetos em contato as temperaturas diferentes. Enquanto que a energia térmica corresponde à soma das energias das translação, rotação e vibração das partículas, a temperatura corresponde à energia cinética média das partículas de uma substância. O calor (Q) pode ser calculado através da seguinte equação 1.1:

$$Q = m.c.\Delta T \tag{1.1}$$

Onde, *m*= massa em gramas,

c = calor específico da substância (Cal./g °C)

 $\Delta T$  = variações de temperatura.

A maioria das reações químicas absorve ou libera calor, sob condições de pressão constante. Se a pressão e temperatura forem constantes dos estados inicial e final da reação, a variação da entalpia( $\Delta H$ ) será a medida da quantidade de calor liberada ou absorvida pela reação. A entalpia (*H*) é normalmente expressa com a variação de entalpia( $\Delta H$ ). A variação entálpica ( $\Delta H$ ) se relaciona com uma variação da energia interna ( $\Delta E$ ) através da equação 1.2.

$$\Delta H = \Delta E + \Delta P V \tag{1.2}$$

Em que P é a pressão, enquanto que V corresponde ao volume.

Se a temperatura e a pressão permanecerem constantes durante um processo e o único tipo de trabalho realizado for mecânico, a variação de entalpia é dada pela equação 1.3.

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \tag{1.3}$$

De acordo com a primeira lei da termodinâmica, sob pressão constante, a primeira lei pode ser reescrita na forma da equação 1.4.

$$\Delta E = Q - P(\Delta V) \tag{1.4}$$

 $Q = \Delta E + P \Delta V \tag{1.5}$ 

Ao se comparar a equação (1.2) e (1.5), obtemos,

$$\Delta H = Q \tag{1.6}$$

A eq. 1.6 mostra que quando a transformação ocorre à pressão constante, a variação de entalpia ( $\Delta H$ ) é igual ao calor absorvido ou liberado (Q) no processo. A variação entálpica é muito importante em estudos de reações químicas e transformações de fase que ocorrem com absorção (reações endotérmicas) ou liberação de calor (reações exotérmicas).

A termoquímica é o estudo da energia e do calor associados com reações químicas e/ou transformações físicas". A medição de fluxo de calor é realizada utilizando calorimetría onde um calorímetro mede o calor liberado ou absorvido por um sistema ou reação química.

Dados termoquímicos para vários complexos estavam disponíveis no início dos anos cinquenta, mas ainda havia falta de estudos termoquímicos de reações de complexação em solução. Isso pode ter sido devido às dificuldades da calorimetria direta e à interpretação dos resultados dos experimentos calorimétricos. O primeiro trabalho dedicado ao investigar propriedades térmicas de compostos complexos na literatura foi realizado por Yatsimirskii, K. B. [47-48]. A importância crescente de investigações termodinâmicas e termoquímicas se refletiu no aumento significativo do número de publicações dedicadas a estes métodos, nos anos sessenta e setenta, e nos anos seguintes [49-50].

Ashcroft, S. J. [51] estudou entalpias de formação dos complexos de Co (II) e de Ni(II) com cloretos de N-metiltiureia, N-etiltioureia, N,N'-dimetiltioureia, e N,N'-dietiltioureia.

Skinner, et al. [52], relatam os entalpias média de ligação dos compostos organometálicos. As comparações de entalpias de ligações dos compostos revelam que a entalpias médias de ligação dos metais do mesmo grupo aumentam com o aumento na entalpia de atomização do metal.

Kon'kova, et al. [53] investigaram a determinação das entalpias de formação dos complexos de sais de perclorato de Co (II), Cu (II), Zn(II) e Cd(II), com o ligante 1,5-Diaminotetrazol. Neste trabalho, são discutidos os respectivos valores positivos das variações entálpias de formação dos complexos.

Dunstan, P. O. [54] relatou a síntese e caracterização dos adutos formados pelos brometos de metais de transição da primeira série com ligante, piridina-*N*-óxido. Vários parâmetros termoquímicos, ou seja, entalpia de reação ( $\Delta_r H^{0}$ ), entalpia padrão de formação do aduto ( $\Delta_f H^{0}$ ) entalpia de dissociação de adutos ( $\Delta_D H^{0}$ ) e entalpia média de ligação metal-oxigénio (M - O) foram determinados utilizando calorímetro de reação em solução.

O objetivo dos estudos termoquímicos realizados com os adutos é o de se obter dados relacionados com as variações entálpicas de dissolução dos: brometos metálicos, ligantes e adutos ( $\Delta_i H^{\theta}$ ). Não foi possível determinar a variação entálpica de reação ( $\Delta_r H^{\theta}$ ) de maneira direta, tendo sido empregados ciclos térmicos que se baseiam na lei de Hess. A lei de Hess está relacionada com uma propriedade importante das variações entálpicas de reações ( $\Delta_r H^{\theta}$ ) que considera que estas são aditivas [55]. Isto significa, por exemplo, que se para uma reação química a variação entálpicas relacionada é  $\Delta_r H^{\theta}$  (1) e para uma segunda reação relacionada a variação entálpica seja  $\Delta_r H^{\theta}$  (2), podemos obter para uma outra reação química dependente destas uma variação entálpica  $\Delta_r H^{\theta}$  (3), a qual pode ser representada como a soma algébrica das outras duas variações, ou seja:

$$\Delta_{\rm r} {\rm H}^{\rm \theta} (3) = \Delta_{\rm r} {\rm H}^{\rm \theta} (1) + \Delta_{\rm r} {\rm H}^{\rm \theta} (2) \tag{eq. 1.7}$$

Tal metodologia considera que  $\Delta_r H^{\theta}$  para a reação direta apresenta sinal algébrico contrário ao da reação inversa, ou seja:

 $\Delta_r H^{\theta}$  (reação direta) = -  $\Delta_r H^{\theta}$  (reação inversa) (eq. 1.8)

Para o presente trabalho foram calculados os valores das variações entálpicas padrão de: formação ( $\Delta_f H^{\theta}$ ), dissociação ( $\Delta_D H^{\theta}$ ), sublimação ( $\Delta_s^{g} H^{\theta}$ ) e da ligação metal-ligante  $\overline{D}$  (M – N) dos adutos em fase gasosa, com base na aplicação da lei de Hess aos respectivos ciclos térmicos.

As variações entálpicas de reações são consideradas como o melhor parâmetro para se avaliar as "forças de ligação" das interações doador-receptor, pois as medidas de  $\Delta H$  em métodos termoquímicos são mais precisas e exatas [56-57].

Para se obter os dados termoquímicos e permitir uma melhor compreensão da interacção de brometos de metal (II) com ligantes N-doadores, o nosso grupo de pesquisa realizou alguns trabalhos (4, 5, 54, 58 – 59).

## 2.0 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o de se estudar o comportamento termoquímico dos adutos formados a partir das reações de brometos metálicos da primeira série transição com ligantes orgânicos que contenham o nitrogênio como átomo doador. Neste trabalho são avaliados: a acidez dos metais e a basicidade dos ligantes, a estabilidade dos adutos e a interação do Metal – Nitrogênio  $\overline{D}$  (M – N).

#### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas a preparação e purificação dos brometos metálicos bivalentes, a purifiação dos ligantes, os métodos de preparação dos adutos e de purificação dos solventes. Serão também descritos os métodos analíticos usados nas caracterizações, bem como uma descrição da aparelhagem e dos métodos utilizados nas medidas termoquímicas.

#### 3.1. Purificação dos solventes e reagentes

Os solventes utilizados neste trabalho foram purificados conforme os métodos mencionados na literatura [60], os quais serão resumidos a seguir:

Etanol (99,8 % Aldrich) foi refluxado com óxido de cálcio durante 12 horas e depois destilado. A seguir, foi refluxado com magnésio e iodo e destilado a pressão atmosférica normal. Aproveitou-se a fração intermediária obtida entre 74, a 74,5°C.

Metanol (99,8 % Sigma Aldrich) foi purificado e seco por tratamento idêntico ao etanol. Recolheu-se a fração que destilou a 64,5° C.

Éter de petróleo (99,5 % Merck), foi purificado por destilação, colhendo-se a fração que destilou entre 80-100 °C. A seguir, foi seco pela ação de fitas de sódio metálico e destilado novamente. O solvente foi conservado sobre peneira molecular Linde 4 A°.

3-cianopiridina (98 % Aldrich) foi recristalizada de metanol (ponto de fusão 48-50 °C). Piperazina (99% Aldrich) foi purificada por recristalização de metanol (ponto de fusão 107-109 °C) [61]. Piperidina (99% RPE analyticals, Carlo Ebra) foi purificada por distilação sob KOH em atmosfera de nitrogênio.

#### 3.2. Preparação e purificação dos brometos metálicos

O brometo de zinco (ZnBr<sub>2</sub>) foi obtido por tratamento dos grânulos do zinco (Merck) com HBr concentrado. Adicionou-se 5 mL de água em 10 gramas de grânulos de zinco. HBr foi adicionado lentamente. O pH da solução foi observada durante o processo. Quando o pH subiu para 6-7, mais HBr foi adicionado e esperou-se até a

reação dos grânulos de zinco com HBr. Quando o zinco foi completamente consumido, a solução foi mantida em banho maria para secar. Os cristais formados foram dissolvidos em etanol, filtrado e recristalizado. O sólido foi seco em linha de vácuo durante vários dias.

O brometo de cobre (CuBr<sub>2</sub>) foi obtido por tratamento do *Malaquita* [CuBr<sub>2</sub> .Cu(OH)<sub>2</sub> .nH<sub>2</sub>O] com HBr concentrado. Colocou-se (CuBr<sub>2</sub> .Cu(OH)<sub>2</sub> .nH<sub>2</sub>O) em 10 mL de água. Adicionou-se HBr concentrado lentamente. A solução do CuBr<sub>2</sub> foi seca em banho maria. O sólido foi dissolvido em etanol, filtrado e recristalizado. Os cristais foram secos em linha de vácuo durante vários dias. NiBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub> e MnBr<sub>2</sub> foram obtidos por tratamentos de carbonato dos metais respectivos com HBr concentrado. O mesmo processo foi seguido, como na síntese do brometo de cobre (CuBr<sub>2</sub>).

O controle da pureza dos brometos metálicos foi feito através da análise elementar quantitativa. A determinação de brometo foi feito por método gravimétrico de análise usando-se solução de 0,01 mol L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> (ver parágrafo 3.4.1.1). A determinação do metal foi feito por titulação complexométrica usando-se solução de 0,0100 molL<sup>-1</sup> EDTA (ver parágrafo 3.4.1.2).

#### 3.3. Síntese dos Adutos

As sínteses de todos os adutos foram efetuadas em condições rigorosamente anidras, pelo fato da maioria dos reagentes e produtos serem sensíveis à umidade. Os brometos metálicos higroscópicos foram manuseados em câmara seca, e todas as preparações foram feitas em linha de vácuo sob atmosfera de nitrogênio seco. O balão de reação utilizado, com capacidade para 100 mL, tinha duas bocas, estando uma delas conectada ao sistema vácuo/N<sub>2</sub> e a outra sendo utilizada para a adição de soventes e ou reagentes.

# 3.3.1 Sínteses de adutos com 3-cianopiridina. MBr<sub>2</sub> .n(3-cianopi) : (M= Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>).

Todos os adutos com ligante 3-cianopiridina foram preparados seguindo um procedimento comum :

Dissolveu-se cerca de 4 a 6 milimols (mmol) dos brometos metálicos em 20 mL de metanol (exceto para aduto de MnBr<sub>2</sub>, em que o etanol foi empregado) num balão de 100 mL e duas bocas, numa temperatura de aproximadamente 60 °C, provido de agitação magnética e tubo conectante com torneira, através do qual circulou-se nitrogênio seco. A seguir, adicionou-se, gota à gota e sob agitação, 16 a 24 mmoles de ligante 3-cianopiridina (já dissolvido em 20 mL do mesmo solvente), sempre em corrente de nitrogênio seco. Todos os adutos foram preparados utilizando-se uma relação molar de brometos metálicos: ligante igual a 1 : 4. A precipitação dos adutos ocorre imediatamente à adição da solução do ligante, e mesmo assim os sistemas foram mantidos em agitação por mais duas horas. Os produtos foram filtrados em placa porosa sob atmosfera de nitrogênio seco, e lavados três vezes com éter de petróleo, e em seguida secados em linha de vácuo durante cerca de 8 horas. As quantidades de brometos metálicos e 3-cianopiridina usados nas preparações dos adutos se encontram na tabela 3.

Adutos	Brometos-	3-cianopi	pipd.	pipzn.	Solventes
	metálicos (g)	(g)	(mL)	(g)	
ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub>	1,100	2,033	-	-	Etanol
CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub>	1,000	1,8645	-	-	Metanol
NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub>	1,100	2,000	-	-	Metanol
CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub>	1,000	1,903	-	-	Metanol
FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub>	0,500	1,005	-	-	Metanol
MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub>	1,000	1,950	-	-	Etanol
ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub>	1,138	-	1,00	-	Etanol
CuBr <sub>2</sub> (pipd)	1,1293	-	1,00	-	Etanol
NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub>	1,000		0,90	-	Etanol
CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub>	1,106	-	1,00	-	Etanol
FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,50</sub>	1,000	-	0,92	-	Etanol
MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,50</sub>	1,085	-	1,00	-	Etanol
ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)	1,000	-	-	0,765	Metanol
CuBr <sub>2</sub> (pipzn)	1,000	-	-	0,771	Metanol
NiBr <sub>2</sub> (pipz) <sub>1,5</sub>	1,000	-	-	0,788	Metanol
CoBr <sub>2</sub> (pipzn)	1,000	-	-	1,575	Etanol
FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub>	0,500	-	-	1,598	Etanol
MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub>	1,000	-	-	1,604	Etanol

Tabela 3. As quantidades de brometos metálicos e ligantes usados nas preparações dos adutos. 3.3.2 Sínteses de adutos com piperidina e piperazina. MBr<sub>2</sub> .n(L) : (M= Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> ou Zn<sup>2+</sup>, L = Piperadina ou piperazina).

Dissolveu-se cerca de 5 mmoles do brometo metálico em 20 mL de etanol seco num balão de 100 mL de duas bocas, submetido a um aquecimento, até aproximadamente 60 °C, provido de agitação magnética e tubo conectante com torneira, através do qual circulou-se nitrogênio seco. A seguir, adicionou-se, gota à gota e sob agitação, 18 a 26 mmoles de ligante piperidina ou piperazina (já dissolvido em 20 mL do mesmo solvente), sempre em corrente de nitrogênio seco. Todos os adutos foram preparados utilizando-se uma relação molar de brometo metálico: ligante igual a 1 : 4. A precipitação dos adutos ocorre imediatamente após a adição da solução do ligante, e mesmo assim os sistemas foram mantidos em agitação por mais duas horas. Os produtos foram filtrados em placa porosa sob atmosfera de nitrogênio seco, e lavados três vezes com éter de petróleo, e em seguida secados em linha de vácuo durante cerca de 8 horas. As quantidades de brometos metálicos, piperidina e piperazina usados nas preparações dos adutos se encontram na tabela 3.

## 3.4 Caracterização dos Adutos

Os adutos preparados foram caracterizados por:

- Procedimento analíticos (Análises de metal, brometo e carbono, hydrogênio e nitrogênio(CHN))
- Análises Térmicas (TGA e DSC)
- Espectrocopia no infravermelho e eletrônica

## 3.4.1. Procedimentos Analíticos

As pesagens para fins analíticos foram realizadas em uma micro-balança METTLER-ME-22 e todas as manipulações para as pesagens foram efetuadas em câmara seca. Para cada tipo de análise, foram feitas em média de duas a três determinações e os métodos empregados em cada caso, serão descrito a seguir.

#### 3.4.1.1. Análise de Brometo:

O procedimento para determinar o teor de brometo foi o seguinte [62]: Pesou-se 0,20 g da amostra (aduto) e transferiu-se para um béquer de 200 mL. Foi adicionado cerca de 100 mL de água e agitou-se com bastão de vidro até a dissolução do sólido. Se não houve dissolução total, a solução foi aquecida, cobrindo-se o béquer com um vidro de relógio. Adicionou-se 1,00 mL de ácido nítrico concentrado. À solução fria adicionou-se lentamente e com constante agitação uma solução 0.1 mol L<sup>-1</sup> de nitrato de prata (volume necessário para precipitar todo o brometo mais um excesso de 5 mL). Aqueceu-se então até quase ferver e manteve-se esta temperatura até que o precipitado ficasse coagulado e o líguido sobrenadante límpido. Então, deixou-se o béquer num local escuro durante cerca de uma hora. Filtrou-se a solução através de placa porosa previamente seca e tarada. Lavou-se o sólido com HNO<sub>3</sub> diluído. Colocou-se a placa porosa com seu conteúdo dentro de uma estufa a 130-150 °C durante duas hora. Deixou-se esfriar em dessecador sobre CaCl<sub>2</sub> anidro. Pesou-se novamente a placa porosa e, por diferença, obteve-se a quantidade de AgBr formado. Estas determinações foram realizadas por triplicata para cada amostra. Calculou-se a percentagem de brometo existente na amostra.

#### 3.4.1.2. Análise de Metal

Todos os conteúdos de metais em adutos foram determinados por titulação complexométrica usando-se solução de 0,0100 mol L<sup>-1</sup> EDTA [63].

Os íons metálicos de zinco e manganês foram titulados diretamente em solução de pH 10, usando Eriocromo T como indicador. Certa quantidade de aduto foi dissolvida em 100 mL de água. Adicionou-se 5 mL de solução tampão pH 10 e inidicador Eriocromo T, e titulou-se até a cor mudar de vermelho para azul. No caso de aduto de manganês foi adicionado ácido ascórbico devido à oxidação de manganês (II).

Cálculos dos teores de Zn e Mn:

 $1 \text{ mL } 0,01 \text{ molL}^{-1} \text{ EDTA} = 0,6537 \text{ x } 10^{-3} \text{ g de Zinco e}$ 

1 mL 0,01 molL<sup>-1</sup> EDTA = 0,5494 x  $10^{-3}$  gramas de Manganês

O Cu(II) em aduto foi titulado diretamente em solução de pH 5, usando PAN[*1-(2-Piridilazo)-2-naftol)*] como indicador. Certa quantidade de aduto foi dissolvida em 100 mL de água. Adicionou-se 50 mL de etanol, 5 mL de solução tampão de pH 5, 3-5 gotas de inidicador PAN e titulada até a cor mudar de vermelho para amarelo.

Cálculo do teor de Cu : 1 mL 0,01molL<sup>-1</sup> EDTA = 0,6354 x  $10^{-3}$  gramas de Cobre

A análise de Fe(II) no aduto foi determinado como descrita a seguir: Pesou-se de 0,080 g da amostra (aduto) e transferiu-se para um béquer de 200 mL. Foi adicionado cerca de 100 mL de água e agitou-se com bastão de vidro até a dissolução do sólido. Foi adocionado 10 mL de Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Adicionou-se 0,001 g de acetato de sódio (CH<sub>3</sub>COONa) e tiocianato de potássio (KSCN). O pH do solução foi manteve entre 2 a 3, utilizando-se HCI ou NH<sub>3</sub>. A solução foi aquecida até 50 °C e titulou-se até que a cor vermelha mudasse para amarelo ou incolor.

Cálculo do teor de Fe : 1 mL de 0.01 molL<sup>-1</sup> EDTA =  $0,5585 \times 10^{-3}$  gramas de Ferro.

As titulações do Ni e Cobalto foram feitas indiretamente pelo método conhecido como retrotitulação ou titulação de retorno. Pesou-se certa quantidade de aduto contendo Ni ou Co e transferiu-se para um béquer de 200 mL. Foi adicionado cerca de 50 mL de água e agitou-se com bastão de vidro até a dissolução do sólido. Adicionou-se uma solução de 0,01 molL<sup>-1</sup> de EDTA em excesso. Foi adicionado 5 mL de solução tampão pH 5 e 3-5 gotas de indicador (PAN). A solução foi titulada com solução de cobre (0,01 molL<sup>-1</sup>) até a cor mudar de amarelo para violeta. Adicionou-se algumas gotas de EDTA (0,01molL<sup>-1</sup>) para restabelecer a cor da solução para amarelo. As leituras foram realizadas em ambas as buretas. Foi adicionado um pouco mais de EDTA, e titulou-se de novo com uma solução de cobre (0,01 mol L<sup>-1</sup>) para a cor violeta e, em seguida, com EDTA para a cor amarelo. As leituras foram realizadas em ambas as buretas novamente. O ajuste do ponto final se repetiu várias vezes. As leituras

médias de bureta de EDTA é referido como "A" mL, e em bureta de Cu é referido como "B" mL.

Cálculo do teor de Ni e Co:

(A x concentração de solução de EDTA – B x concentração de solução de Cu) x 58,71x 10<sup>-3</sup> = gramas de Níquel

(A x concentração de solução de EDTA – B x concentração de solução de Cu) x  $58,9313 \times 10^{-3}$  = gramas de Cobalto

3.4.1.3. Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio:

A porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos adutos sintetizados, foi determinada no laboratório do CHN por procedimento de microanálise.

## 3.4.2. Determinações dos Pontos de Fusão

Estas medidas foram feitas colocando-se as amostras em tubos capilares, usando-se o aparelho de ponto de fusão modelo Unimelt Capillary Melting Point Aparatus. Como os adutos são sensíveis à umidade atmosférica, as manipulações foram realizadas em câmara seca.

## 3.4.3. Análise Térmica

Medições das curvas do TG/DTG e DSC foram obtidas em atmosfera de Argônio em um equipamento Du Pont 951TG [64]. As amostras variando em massa de 3 a 12 mg (TG/DTG) e de 2 a 9 mg (DSC), e uma taxa de aquecimento de 10 K min<sup>-1</sup> nas faixas de temperatura de 293–513K (DSC) e de 298–1243K (TG/DTG) . As calibrações de temperatura para o equipamento de TG foram realizadas com alumínio metálico como padrão (p.f. = 660,37 °C).

A calibração o equipamento de DSC foi realizada com Indio metálico como padrão. (p.f. = 165,73 °C,  $\Delta H^{0} = 28,40 \text{ J g}^{-1}$ ).

## 3.4.4. Espectros na Região do Infravermelho

Os espectros infravermelhos dos adutos foram obtidos na região de 4000-600 cm<sup>-1</sup> em um espectrofotômetro Perkin Elmer, Modelo 1600. Utilizou-se janelas de KBr para todos os adutos e para os ligantes, 3-cianopirdina e piperazina.

No caso do ligante líquido (piperidina), usou-se uma cela para líquidos de cloreto de sódio na região de 4000-600 cm<sup>-1</sup>.

## 3.4.5. Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos dos adutos sólidos foram obtidos na região de 5000-50000 cm<sup>-1</sup> em um espectrofotômetro Varian cary 5G. Utilizou-se um dispositivo de reflectância para obter o espectro dos adutos sólidos

## 3.5 Medidas Calorimétricas em Solução

As medidas dos efeitos térmicos referentes à dissolução foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1. O diagrama da figura 9 mostra o esquema do aparelho usado.

O vaso calorimétrico de vidro <u>1</u> (vidro de borossilicato), com capacidade de 100 mL, contendo um termistor <u>2</u> e um resistor de aquecimento de 50  $\Omega$ , <u>3</u>, que é ligado ao calorímetro através da tampa do cilindro de bronze cromado <u>4</u>. No interior do vaso calorimétrico há um agitador de ouro <u>5</u>, cujas hélices <u>6</u> possibilitam o encaixe de uma ampola de vidro de forma cilíndrica contendo a substância. Para que ocorra o processo inicial é necessário que o equilíbrio térmico entre o solvente e a ampola no interior do vaso e seus arredores seja estabelecido. Para que a dissolução possa ser realizada, pressiona-se a ampola contra a extremidade da safira <u>7</u>, ligada ao fundo do vaso, podendo ser efetuado manualmente ou automaticamente, usando o dispositivo especial <u>8</u> para abaixar o agitador. O vaso de reação está envolvido por uma camada de ar contida pelo vaso exterior <u>4</u>.



Figura 9. Sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1

O vaso calorimétrico encontra-se num recipiente de bronze cromado <u>4</u>, este por sua vez, é mergulhado num banho termostatizado <u>9</u>, contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante até 0,01 K [65]. Esta temperatura é mantida constante pelo controlador proporcional <u>10</u>, e também através de outro termostato externo <u>10</u><sup>a</sup> (Heto, modelo Hetoterm) que funciona por uma regulagem de 297 K, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por outro termostato <u>10<sup>b</sup></u>, unidade de refrigeração Braun, modelo Frigomix, mantido a 291 K.

O termistor <u>2</u> de 2.200 ohms (coeficiente de temperatura -80  $\Omega$ K<sup>-1</sup> a 298K) é ligado a um dos braços da ponte de wheatstone <u>11</u> de deis decadas (0,01 a 6111,11 ohms) e esta por sua vez, liga-se a um galvanômetro eletrônico <u>12</u> Hawlett Packard 419 A, capaz de detectar uma variação de temperatura da ordem de 5 x 10<sup>-5</sup> K, estando acoplado a um registrador potenciométrico <u>13</u>, (Goerz electro, modelo Servogor S 13).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio de uma resistência de calibração (resistor) <u>3</u>, ligada a um cronômetro eletrônico <u>14</u> e uma fonte de corrente <u>15</u> com estabilidade maior que 1:50.000, tendo uma potência de saída regulável entre 20 e 500 mW. Esta resistência é controlada pelo cronômetro eletrônico <u>14</u> e o potenciômetro <u>16</u> com faixa de medida entre 0,99000 a 1,01199 V, com precisão de 1:50.000. Esta corrente é calibrada com o auxílio de resistores e pilha padrão.

#### 3.5.1. Calibração Elétrica do Calorímetro

As medidas calorimétricas no sistema LKB 8700-1 são calibradas eletricamente. Estas calibrações são obtidas fazendo-se passar corrente elétrica através da resistência de calibração <u>3</u> produzindo trabalho e aquecendo as soluções aumentado suas temperaturas padrão [65]. Como vimos anteriormente, a resistência <u>3</u> apresenta uma resistência de 50 ohms.

Para se calcular o trabalho, devemos empregar primeiramente a lei de ohms (eq. 3.1),

A potência elétrica ( $\zeta$ ) pode ser calculada por meio da equação 3.2.

$$\zeta = V^2 / R$$
 eq. (3.2)

Em que R é a resistência elétrica em ohms, enquanto que V é a diferença de potencial em volts. O trabalho elétrico pode ser cálculado por meio da equação 3.3.

$$W_{elet.} = \zeta t$$
 eq. (3.3)

Em que  $\zeta$  é a energia dissipada ao longo do tempo (potência) representada em unidades de watts, enquanto que t é o tempo em segundos. Combinando-se as equações 3.2 e 3.3, pode ser obtida a equação 3.4.

$$W_{elet.} = V^2 x t / R$$
 eq. (3.4)

Colocando-se os valores de equação 3.1 na equação 3.4, obtemos equação 3.5.



Para se calcular o trabalho elétrico, é necessário que se conheça, sua resistência. Portanto, a resistência padrão de 50 ohms é conectada em série no circuito como mostra a figura 10. Liga-se um potenciômetro <u>16</u> nos pontos "a" e "b" e ajustando-se a corrente de maneira que o potencial sobre a resistência padrão seja de 1,0000 V. O potenciômetro <u>16</u> é ligado nos pontos "b" e "c" para medir a voltagem sobre a resistência de calibração (aquecedor), o que permite calcular a sua resistência.



Figura 10. Circuito de aquecedor do calorímetro LKB 8700-

Quando ocorrem variações de temperatura no vaso de reação devido à passagem de corrente através da resistência de calibração ou por uma reação química, estas são detectadas pelo termistor (B) que se encontra montado numa ponte de wheatstone como mostra a figura 11. Quando há variação de temperatura no vaso de reação, a resistência do termistor desequilibra a ponte, fazendo variar a tensão entre as pontes "a" e "b". Esta variação é detectada pelo galvanômetro, ampliada e registrada graficamente. Por exemplo, no caso de uma reação química obtêm-se deslocamentos positivos para os processos exotérmicos e negativos para os processos endotérmicos, (segundo o eixo X do registrador).

Para uma reação qualquer, durante a qual a temperatura varia de  $T_1$  para  $T_2$ , o trabalho elétrico W envolvido na passagem da temperatura de  $T_1$  para  $T_2$  produz uma variação de energia interna. Se na reação, a calibração realiza se à pressão e volume praticamente constantes no calorímetro, o fluxo de calor é constante (calorímetro isoperibólico), então se tem:





Figura 11. Circuito de sensor da temperatura do calorimétro

Deste modo os deslocamentos observados nos registros gráficos, são proporcionais às variações de temperaturas ocasionadas pelos efeitos térmicos da reação ficando calibrados diretamente em unidade de entalpia ( $\Delta_i H^{0}$ ) [66]. Como a capacidade calorífica do vaso de reação é praticamente constante, não há necessidade de refriar o calorímetro antes de calibrar. A calibração é feita antes ou logo após a reação, e do seguinte modo: passa-se uma corrente "I" em um intervalo de tempo "t", na resistência "R" de calibração. O calor dissipado pela mesma, devido ao efeito joule, é dao por:

$$Q_{\text{calib.}} = RI^2 t$$
 eq. (3.7)

# 3.5.2. Determinação da Variação Entalpica Padrão de Dissolução (Δ<sub>i</sub>H<sup>θ</sup>)

Para a medida da variação de entalpia padrão produzida pela dissolução de uma substância, num determinado solvente ou misturas de solventes, colocamos as substância em ampolas de vidro de parede finas [67].

As substâncias sólidas foram introduzidas nas ampolas através de pequenos funis de vidro. Em caso de substâncias higroscópicas, sua manipulação deu-se em câmara seca. Os reagentes líquidos foram introduzidos nas ampolas através de microseringas. Após a pesagem, estas ampolas foram colocadas no dispositivo de selagem, refrigeradas por circulação de água gelada e seladas à fogo na parte inferior do gargalo [67]. No caso de substâncias líquidas, empregamos também o nitrogênio líquido como pré-refrigerante.

Preparadas as ampolas, estas foram quebradas mediante o dispositivo <u>8</u> do vaso de reação no solvente após o equilíbrio térmico. O solvente utilizado no presente trabalho foi HCl 1,2 molL<sup>-1</sup>.

O valor do efeito calorífico resultante de uma reação ou processo de dissolução (Q <sub>obs</sub>) é determinado comparando-se os sinais de variação de entalpia padrão de

dissolução com aqueles obtidos através de calibração elétrica no registrador. Para estes cálculos utilizou-se o método de Dickinson [68]. A calibração poderá ser feita antes ou depois da dissolução, devido a que a variação de capacidade calorífica do sistema é praticamente desprezível.

Os processos de dissolução estudados no sistema LKB 8700-1, foram:

(a)	$MBr_2(s) + solvente$	→	MBr <sub>2</sub> (sol.)
(b)	MBr <sub>2</sub> (sol.) + nL (s ou l)	<i>-</i>	MBr <sub>2</sub> .nL (sol.)
(C)	MBr <sub>2</sub> .nL (s) + solvente	→	MBr <sub>2</sub> .nL (sol.)

Para que pudesse ocorrer a reação (a), uma ampola contendo uma massa conhecida do brometo metálico (MBr<sub>2</sub>) foi quebrada em 100 mL de solução de HCl 1,2 mol L<sup>-1</sup>. Para a ocorrência da reação (b) outra ampola contendo a ligante (L) foi quebrada em meio à solução obtida em (a), numa quantidade que satisfaça a estequiometria do aduto (MBr<sub>2</sub> .nL). Para o processo (c) foi quebrada outra ampola contendo uma massa conhecida de aduto, em 100 mL de HCl 1,2 molL<sup>-1</sup>.

Como ilustração, consideremos o processo de dissolução do aduto  $NiBr_2$  .(3cianopi)<sub>4</sub> em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup>(figura 12), dissolução de NiBr<sub>2</sub> (s) em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> (figura 13) e 3-cianopiridina em solução de NiBr<sub>2</sub> (figura 14). os trechos X, Y e Z na figuras correspondem às linhas bases.

X - antes da quebra da ampola

Y - após a dissolução da ampola

Z- após a calibração elétrica

 $Q_{obs} = (ab/cd) RI^{2}t = (ab/cd) . Q_{calibração}$  eq. (3.4)

Para cada processo de dissolução foi obtido um conjunto de medidas, mudando--se a quantidade de amostra. Construindo-se um gráfico dos efeitos caloríficos observados, contra a quantidade (número de mol) da substância dissolvida, obtém-se uma reta, cujo coeficinete angular é numericamente igual ao valor médio de ( $\Delta_i H^{\theta}$ ). Estes procidementos já são bastante conhecidos [69-73].



Figura 12. Entalpograma da dissolução de NiBr<sub>2</sub> .(3-cianopi)<sub>4</sub> (24,7 mg em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> a 298,15 K). Pot. = 20 mW, galv. = 200 mV,  $I^2 = 0.4 \times 10^{-3} A^2$ , t = 100 seg., ab = 4,71 cm, E = 1,016400 V, reg. = 1 mV, R = 50 ohms, cd = 4,75 cm



Figura 13. Entalpograma da dissolução de NiBr<sub>2</sub> (27,4 mg em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> a 298,15 K). Pot. = 100 mW, galv. = 500 mV,  $I^2 = 2 \times 10^{-3} A^2$ , t = 75 seg., ab = 6,40 cm, E = 1,0150660 V, reg. = 1 mV, R = 50 ohms, cd = 6,75 cm.



Figura 14. Entalpograma da dissolução de 3-cianopiridina (51,7 mg) em solução de NiBr<sub>2</sub> (27,4 mg em HCl 1,2 molL<sup>-1</sup> a 298,15 K). Pot. = 50 mW, galv. = 500 mV,  $I^2 = 1 \times 10^{-3} A^2$ , t = 70 seg., ab = 3,78 cm, E = 1,0150660 V, reg. = 1 mV, R = 50 ohms, cd = 3,30 cm.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÂO

Neste capítulo são apresentados todos os métodos usados e os cálculos empregados, bem como os resultados obtidos e discussões resultantes desses dados.

4.1. Estimativas e Combinações de Erros.

Na estimativa das médias e dos desvios padrões das médias das grandezas determinadas neste trabalho fez-se uso de o método de mínimos quadrados.

4.1.1 Método de Mínimos Quadrados:

Para um conjunto de <u>n</u> medidas cujo comportamento pode ser traduzido por uma equação do tipo

$$y = mx \qquad (eq. 4.1)$$

o coefficiente angular (m), tomado como representativo da média das medidas, e o desvio padrão da média (S<sub>m</sub>) foram calculados pelas expressões [74]:

 $m = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}$  eq. (4.2)

$$(S_m)^2 = \frac{1}{\Sigma x_i^2} \times \frac{\Sigma d_i^2}{(n-1)}$$
 eq. (4.3)

Onde,  $d_i = yi - mx_i$ 

Todos os cálculos das entalpias molares obtidas através das medidas calorimétricas, em solução, foram feitos usando este método.

#### 4.1.2 Combinação de Erros

Quando o valor de uma dada grandeza foi obtido a partir de uma soma ou diferença de outos valores, tendo cada um destes valores uma incerteza, como na equação 4.4:

$$Y = (x \pm \Delta x) + (z \pm \Delta z) + \dots$$
 eq. (4.4)

A incerteza no valor de y ( $\Delta$ y) pode ser obtida pela expressão 4.5:

$$(\Delta y)^2 = (\Delta x)^2 + (\Delta z)^2 + \dots + eq. (4.5)$$

Já para resultados obtidos através de produto de valores, como por exemplo,

$$Y = (x \pm \Delta z) (z \pm \Delta z) eq. (4.6)$$

Obteve-se a incerteza em y pela expressão 4.7:

$$\left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2 = \left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z}{z}\right)^2 \qquad \text{eq. (4.7)}$$

#### 3.2 Análise elementar

Foram feitas as análises de conteúdo de metal e brometo para os sais e adutos sintetizados, enquanto que para os adutos dos brometos metálicos foram determinados os teores de metal e dos brometos, como descrito nos parágrafos (3.4.1.1 e 3.4.1.2) Os resultados encotram-se na tabela 4.

Os conteúdos de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) dos adutos foram determinados por procedimento de microanálise. Os resultados destas análises são apresentados na tabela 5 e concordantes com as estequiometrias propostas para os compostos estudados.

Composto	% Metal	% Br
	Calc. (exp.)	Calc. (exp.)
MnBr <sub>2</sub> (ros.)	25,58 (25,49)	74,42 (74,31)
FeBr <sub>2</sub> (ma.)	25,90 (25,68)	74,10 (74,01)
CoBr <sub>2</sub> (v.)	26,94(27,01)	73,06 (73,01)
NiBr <sub>2</sub> (am.)	26,86 (26,81)	73,14 (73,11)
CuBr <sub>2</sub> (c.e.)	28,45 (28,36)	71,54 (71,51)
ZnBr <sub>2</sub> (br.)	29,03 (29,01)	70,96 (70,81)
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (br.)	8,70 (8,55)	25,31 (25,16)
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (ma.)	8,83 (8,74)	25,28 (25,02)
[CoBr <sub>2</sub> .(3-cianopi) <sub>4</sub> ] (ros.)	9,28 (9,23)	25,03 (24,91)
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (az.)	9,25 (8,87)	25,17 (25,16)
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ] (v.)	14,72 (14,30)	37,02 (36,90)
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ] (br.)	15,08 (14,91)	36,87 (36,71)
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (m.e.)	21,35 (20,58)	62,10 (61,13)
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (ma.)	21,63 ( 20,91)	61,88 (60,90)
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (ve.)	20,85 (21,54)	56,55 (55,24)
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (v.)	21,38 (21,52)	56,59 (55,05)
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)] (ma.)	20,60 (23,16)	51,79 (50,42)
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ] (br.)	16,61 (17,31)	40,40 (39,64)
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (ma.)	15,97 (14,25)	46,46 (45,23)
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (ma.)	16,19 (15,80)	46,33 (46,95)
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (az.)	19,33 (18,62)	52,41 (51,39)
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (v.)	16,88 (16,50)	45,95 (45,04)
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)] (v.)	20,51 (20,12)	51,62 (51,54)
[ZnBr <sub>2</sub> .(pipzn)] (br.)	20,99 (21,08)	51,32 (51,28)

Tabela 4. Os resultados de teores de Metal e brometo dos brometos metálicos e adutos

ros.= rosa; ma.= marrom; v.= verde; am. = amarelo; c.e.= cinza escuro; m.e. = marrom escuro; br. = branco; az. = azul;

Aduto	% C	% H	%N
	Calc. (Exp.)	Calc. (Exp.)	Calc. (Exp.)
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	45,62 (45,33)	2,55 (2,31)	17,74 (17,40)
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	45,56 (45,28)	2,55 (2,16)	17,71 (17,49)
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	45,34 (45,50)	2,53 (2,30)	17,63 (17,10)
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	45,35 (44,46)	2,53 (2,63)	17,64 (17,06)
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	33,36 (33,36)	1,86 (1,73)	12,97 (12,73)
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	33,26 (32,99)	1,86 (1,94)	12,93 (12,63)
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	11,66 (12,12)	2,15 (2,31)	2,72 (2,65)
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	11,62 (11,24)	2,15 (2,40)	2,71 (2,54)
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	15,92 (16,19)	2,94 (3,32)	3,71 (3,41)
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	15,93 (16,29)	2,94 (3,33)	3,72 (3,54)
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	19,44 (20,04)	3,59 (4,08)	5,04 (4,53)
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	30,34 (29,53)	5,60 (5,43)	7,08 (6,82)
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	20,93 (21,25)	4,40 (4,99)	12,21 (12,29)
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	20,87 (20,91)	4,38 (4,84)	12,17 (11,51)
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	15,75 (15,40)	3,30 (3,88)	19,18 (19,78)
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	20,71 (20,68)	4,35 (5,21)	12,07 (11,80)
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	15,51 (15,39)	3,25 (3,25)	9,04 (8,68)
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	16,42 (16,20)	3,23 (2,76)	8,99 (9,10)

Tabela 5. Resultados de análises de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos adutos.

## 4.3 Pontos de Fusão

Na tabela 6 são apresentados os pontos de fusão dos sais e ligantes com objetivo de serem comparados com os intervalos de fusão dos adutos. São apresentadas também, nesta tabela, outras propriedades concernentes ao comportamento frente à umidade do ar.

Composto	P.F/K	referência	
MnBr <sub>2</sub>	971	ref.[75]	Higroscópico
Fe Br <sub>2</sub>	957	ref.[75]	Higroscópico
Co Br <sub>2</sub>	951	ref.[75]	Higroscópico
Ni Br <sub>2</sub>	1236	ref.[75]	Higroscópico
Cu Br <sub>2</sub>	771	ref.[75]	Deliquescente
Zn Br <sub>2</sub>	667	ref.[54]	Higroscópico
3-cianopi	321 – 324	ref.[76]	pouco higroscópico
Pipd	-264	ref.[77]	-
Pipz	379	ref.[78]	Higroscópico

Tabela 6. Pontos de fusão de brometos metálicos e os ligantes.

Na tabela 7 apresentam-se os pontos de fusão dos adutos sintetizados. Todos os adutos sofreram decomposição por aquecimento. Após a resfriamento havia formação de uma massa escura que, submetida a novo aquecimento, não mais reproduzia o ponto de fusão inicial.

Tabela 7. Pontos de fusão observados nos adutos.

Aduto	Ponto de fusão (K)	Aduto	Ponto de fusão (K)
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	414-415	[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	493-498
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	463-465	[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	404-407
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	455	[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	478-481
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	503-505	[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	442-444
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	472	[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	455-458
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	468-469	[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	608-610
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	508-512	[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	451-453
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	488-493	[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	401-403
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	463-465	[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	603-606

## 4.4 Análises Térmicas

## 4.4.1 Análise Termogravimetricas (TGA/DTG) dos adutos

As curvas termogravimétricas dos adutos foram obtidas numa faixa de temperatura 25 – 970 °C. Estas curvas termogravimétricas têm como objetivo confirmar a estequiometria dos adutos e tirar informações relativas à estabilidade térmica dos compostos através da perda de massa observada no aquecimento.

Os dados termogravimétricos relacionados com os adutos do ligante 3cianopiridina estão indicados na tabela 8. As figuras 15, 17, 19, 21, 23 e 25 mostram os termogramas dos adutos de 3cianopiridina com MnBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, CuBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> respectivamente. O termograma de aduto [MnBr<sub>2</sub> (3-cianop)<sub>4</sub>] mostra quatro etapas de perda de massa: a primeira referente à perda de 2 mols de ligante 3cianopiridina; na segunda a perda de mais 1 mol de ligante; na terceira etapa a perda de fração restante de 3-cianopiridina (1 mol) e na guarta etapa ocorre a perda de 1,5 mols de brometo, 0,5 mols de brometo e 1 mols de Mn estão presente como residuo. Os termogramas dos adutos de FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> e NiBr<sub>2</sub> são semelhantes ao aduto de MnBr<sub>2</sub>. Os termogramas para esses adutos indicam que há perda do ligante ao longo das três etapas, havendo perda de parte de conteúdo de brometo em uma guarta etapa. No caso do aduto do Cu(II) se observa que há perda de todo o ligante, assim como parte do brometo, na primeira etapa de perda de massa. Na segunda etapa, ocorre a perda de restante do brometo e parte do metal. Com relação ao aduto com Zn(II), todo o ligante é perdido ao longo das duas primeiras etapas de perda de massa. Em uma terceira etapa, todos os brometos assim como a parte do metal são removidos. Os resíduos nos adutos, são constituídos por parte do metal (CuBr<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>) ou metal e o conteúdo de mais parte do brometo (MnBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> e NiBr<sub>2</sub>).

Aduto	Intervalo de	Perda de massa (%)		Atribução
	temperatura (K)	Calc.	Obs.	
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	386-431	32,98	33,87	-2L,
	431-450	16,49	15,82	-L,
	450-520	16,49	15,98	-L,
	800-903	18,79	18,83	-1,5Br
			15,50 <sup>a</sup>	
[FeBr₂ (3-cianopi)₄]	393-432	32.94	34.57	-2L,
[	432-454	16.47	20.78	-L,
	454-575	16.47	10.64	-L,
	847-984	18.96	18.20	-1,5Br
		,	15.81 <sup>a</sup>	
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]				
	393-436	32.82	33.42	-2L,
	436-453	16,41	15,72	-L,
	453-522	16,41	15,84	-L,
	81-879	18,89	19,62	-1,5Br
		,	15,40 <sup>a</sup>	
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	412-460	32 79	34 59	-2L,
	460-478	16.39	15 15	-L,
	478-544	16.39	16.04	-L,
	819-907	18 87	20.98	-1,5Br⁻
		10,07	13,24 <sup>a</sup>	
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	435-474	66,91	64,38	-2L, -Br
	764-831	28,64	29,98	-Br, -0,62 Cu
		5,64 <sup>a</sup>		
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	435-498	24,03	22,65	-L,
	498-523	24,03	19,01	-L,
	523-741	47,43	53,54	-2 Br <sup>-</sup> , -0,72 Zn
			4,90 <sup>a</sup>	

Tabela 8. Resultados de análises termogravimétricas para os adutos de 3-cianopiridina

<sup>a</sup> resido na 1243 K

Os dados das análises térmicas dos adutos da piperidina estão indicados na tabela 9. Os termogramas estão indicadas nas figuras 27, 29, 31, 33, 35 e 37 para os adutos [MnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0.5</sub>], [FeBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0.5</sub>], [CoBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0.75</sub>], [NiBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0.75</sub>], [CuBr<sub>2</sub> (pipd)] e ZnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>2</sub>] respectivamente. O termograma do aduto de MnBr<sub>2</sub> mostra três etapas de perda de massa, sendo que na primeira etapa ocorre a perda de todo o ligante e 0,3 mols do brometo. Na segunda e terceira etapas ocorrem perda de 0,45 e 1,1 moles de brometo respectivamente. A curva termogravimétrica de aduto de FeBr<sub>2</sub> apresenta compartamento similar ao aduto de MnBr<sub>2</sub>. O termograma do aduto de CoBr<sub>2</sub> mostra guatro etapas de perda de massa: a primeira referente à perda de 0,47 mols de ligante piperidina; na segunda a perda de mais 0,28 moles de ligante e 1,1 mols de brometo; nas terceira e quarta etapas ocorre a perda de 0.4 e 0.35 mols de brometo respectivamente. A curva termogravimétrica do aduto de NiBr<sub>2</sub>, mostra cinco etapas de perda de massa. Na primeira e na segunda etapa é perdido todo o liagnte. Nas terceira, quarta e quinta etapas ocorrem a perda de a fração de brometos. O aduto de CuBr<sub>2</sub> mostra três etapas de perda de massa. Na primeira etapa ocorre a perda de 0,2 mols de liagante, na segunda etapa ocorre a perda do restante de ligante e 0,5 mols de brometo. Na etapa final de perda de massa o restante brometo e uma parte do conteúdo de metal são removidos. A curva termogravimétrica do aduto de ZnBr<sub>2</sub> apresenta o compartamento similar ao do aduto de CuBr<sub>2</sub>, mas a diferença é que todo conteúdo de brometo é removido na segunda etapa de perda de massa. Os resíduos originados pelos adutos de MnBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> e NiBr<sub>2</sub> contêm uma fração do conteúdo de brometo mais todo o conteúdo de metal, enquanto que o resíduo dos adutos de CuBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> contêm apenas parte do conteúdo de metal.

Os dados relacionados com a análise térmica dos adutos da piperazina estão indicados na tabela 10. Os termogramas estão indicadas nas figuras 39, 41, 43, 45, 47 e 49 para os adutos [MnBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>], [FeBr<sub>2</sub>(pipzn)<sub>1,5</sub>], [CoBr<sub>2</sub> (pipzn)], [NiBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>], [CuBr<sub>2</sub> (pipzn)] e ZnBr<sub>2</sub> (pipzn)] respectivamente. O termograma do aduto de MnBr<sub>2</sub> mostra três etapas de perda de massa, sendo que na primeira etapa ocorre perda de 0,5 mols de ligante. Na segunda etapa ocorre perda de 0,25 mols de ligante e na terceira etapa ocorre a perda de restante 0,75 mols de ligante. O resíduo contém todo o conteúdo do brometo e do metal. O termograma do aduto de FeBr<sub>2</sub> mostra duas

etapas de perda de massa. Na primeira etapa ocorre a perda de 0,75 mols de ligante, e na segunda etapa ocorre a perda de mais 0,60 mols de ligante. O resíduo contém 0,15 mols de ligante, 2 mols de brometos e 1 mols do metal. Os dados termogravimétricos para o aduto de CoBr<sub>2</sub> apresenta cinco etapas de perda de massa. A primeira e a segunda etapa de perda de massa estão relacionadas com a perda de parte do ligante e na terceira etapa, há perda da fração restante do ligante e 0,1 mols de brometo respectivamente. Na guarta e guinta etapas ocorrem a perda de 0,1 e 1,1 mols de brometos. A curva termograviétrica do aduto de NiBr<sub>2</sub> mostra três etapas de perda de massa. Na primeira etapa ocorre a perda de 1,0 mols de ligante. Na segunda etapa ocorre a perda de mais 0,5 mols de ligante. Ultima etapa está relacionado com a perda de 1,2 mols de brometo. O resíduo contém 0,8 mols de brometo e 1,0 mols do metal. Os termogramas dos aduto de CuBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> mostram três etapas de perda de massa. Na primeira etapa de perda de massa no aduto de CuBr<sub>2</sub> ocorre a perda de 0,5 mols de ligante, na segunda etapa 0,5 mols de ligante e 0,35 mols de brometo são removidos e na terceira etapa o restante do brometo e a uma fração do conteúdo de Cu estão removidos. Na primeira etapa de perda de massa do aduto de ZnBr<sub>2</sub> é eliminado do ligante e uma fração de brometo. Na segunda etapa ocorre a perda do restante de brometo e uma fração do conteúdo de Zn. Na última etapa há perda de mais uma fração do conteúdo de metal e o resíduo contém 0,25 mols de Zn.

Aduto	Intervalo de	Perda de massa (%)		Atribuição
	(K)	Calc.	Obs.	
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	415-468	25,85	26,79	-0,5L, -0,3Br
	468-618	13,97	13,92	-0,45Br
	618-901	34,15	33,80	-1,1Br
			25,49 <sup>a</sup>	
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	409-457	28,87	29,11	-0,5L, -0,4Br
	457-553	6,19	5,02	-0,2Br
	553-799	37,13	38,68	-1,2Br
			27,19 <sup>a</sup>	
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	409-451	14,40	13,59	-0,47L
	619-656	38,07	39,03	-0,2L, -1,1Br
	656-909	11,60	11,33	-0,4Br
	909-998	10,15	9,73	-0,35Br
			26,32 <sup>a</sup>	
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	306-338	3,09	3,79	-0,10L
	338-437	20,43	20,94	-0,57L
	437-597	8,71	9,15	-0,3Br
	597-618	11,61	11,10	-0,4Br
	618-863	31,93	31,24	-1,1Br
			23,78 <sup>a</sup>	
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	353-388	5,52	5,78	-0,2L
	388-636	35,03	35,38	-0,8L,-0,5Br
	636-974	57,80	57,18	-1,5Br,-92Cu
			1,64 <sup>a</sup>	
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	405-631	21,53	22,94	-L
	631-711	61,95	60,57	-L, -2Br
	711-909	9,92	10,03	-0,6Zn
			6,46 <sup>a</sup>	

Tabela 9. Resultados de análises termogravimétricas para os adutos de piperidina

<sup>a</sup> resíduo na 1243K
Aduto	Intervalo de	Perda de massa (%)		Atribu	
	temperatura (K)	Calc.	Obs.		
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	397-422 422-535 705-754	12,52 6,26 18,78 63,66 <sup>a</sup>	11,83 5,85 18,66	-0, 5 L -0,25 L -0,75 L	
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	374-449 632-715	18,73 14,98	18,51 14,79 66,70 <sup>a</sup>	-0,75 L -0,6 L	
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	364-391 441-467 537-582 811-893 1102-1126	16,95 7,53 6,87 28,82 2,62	17,51 8,89 7,64 29,24 2,23 34,49 <sup>a</sup>	-0,60 L -0,25 L -0,15L, 0,1Br - 1,1Br -0,1 Br	
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	382-416 416-546 755-822	24,77 12,38 27,57	24,89 12,64 26,94 35,53 <sup>a</sup>	-1L -0,5L -1,2Br	
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	378-420 582-659 834- 974	13,91 22,94 61,08	13,52 22,53 61,11 2,84ª	-0,5 L -0,5 L, -0,35 Br -1,65 Br, 0,9 Cu	
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	414- 495 663- 721 926-1042	34,03 57,41 3,14	33,70 56,98 2,65 6,67 <sup>a</sup>	-1L,-0,25Br -1,75Br, -0,6Zn -0,15 Zn	

Tabela 10. Resultados de análises termogravimétricas para os adutos de piperazina

<sup>a</sup> resíduo na 1243K

## 4.4.2. Análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos adutos

A técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC) determina a diferença nas quantidades de calor necessárias para aumentar a temperatura de uma amostra e de uma referência. A partir dos dados obtidos, é possível identificar transições de fases no material como determinar seu ponto de fusão, transições vítreas e decomposições endo ou exotérmicas. Neste trabalho, a técnica de DSC foi utilizada com a intenção de caracterizar as respectivas mudanças no comportamento térmico dos adutos.

A tabela 11 mostra os dados relacionados com as curvas DSC dos adutos de ligante 3-cianopiridina. As figuras 16, 18, 20, 22, 24 e 26 mostram as curvas DSC dos adutos [MnBr<sub>2</sub> (3-cionopi)<sub>4</sub>], [FeBr<sub>2</sub> (3-cionopi)<sub>4</sub>], [CoBr<sub>2</sub> (3-cionopi)<sub>4</sub>], [NiBr<sub>2</sub> (3-cionopi)<sub>4</sub>], [CuBr<sub>2</sub> (3-cionopi)<sub>2</sub>] e ZnBr<sub>2</sub>(3-cionopi)<sub>2</sub>] respectivamente. A curva DSC obtida para o aduto de MnBr<sub>2</sub> mostra quatro picos endotérmicos (351, 419, 470 e 514K). O pico observado a 146 °C (419K) atribuído à fusão com decomposição e os picos na temperatura 470 e 514 K são atribuídos à eliminação do ligante em correspondência com a segunda e terceira etapas de perda de massa observadas nas curvas termográvimetricas. Quatro picos endotérmicos são observados para os adutos de FeBr<sub>2</sub> (391, 454, 481 e 517K) e CoBr<sub>2</sub> (342, 454, 481e 525K). A curva DSC do aduto de NiBr<sub>2</sub> mostra pico endotérmico de fusão com decomposição na temperatura de 471K e pico endotérmico de decomposição em 530K. A curva DSC apresenta três picos para o aduto de CuBr<sub>2</sub>. O primeiro pico é atribuido á fusão do aduto e segundo pico está relacionado com eliminação do ligante. O terceiro pico exotérmico (522K) pode ser relacionado com a decomposição redox de alguns compostos intermediários [79]. A curva do aduto de ZnBr<sub>2</sub> mostra um pico endotérmico (470 K) devido a fusão com decomposição do aduto.

A tabela 12 mostra os dados relacionados com as curvas DSC dos adutos de ligante piperidina. A curva DSC obtida para o aduto de MnBr<sub>2</sub> mostra dois picos endotérmicos. O pico observado na temperatura 165 °C (438 K) atribuído à eliminação do ligante e brometos, em concordância com a primeira etapa de perda de massa

45

observada na curva termogravimétrica. A curva DSC do aduto de FeBr<sub>2</sub> mostra um pico endotérmico na temperatura de 108°C (381 K) atribuído à decomposição do aduto. A curva DSC de aduto de CoBr<sub>2</sub> mostra três picos endotérmicos (408, 432 e 481 K) atribuídos à decomposição do aduto. Para o aduto de NiBr<sub>2</sub>, são observados três picos endotérmicos (359, 434 e 480 K) atribuídos à decomposição do aduto. A curva DSC apresenta dois picos para o aduto de CuBr<sub>2</sub> na temperatura de 394 e 423 K, atribuídos à fusão com decomposição do aduto. A curva DSC do aduto de ZnBr<sub>2</sub> mostra pico endotérmico de fusão na temperatura de 480 K e pico endotérmico de decomposição em 376 K.

Aduto	Temperatura de pico (K)	Entalpia (∆H)
		kJmol <sup>-1</sup>
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	351	1,75
	419	58,98
	470	60,79
	514	76,57
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	391	11,57
	454	51,50
	481	32,43
	517	42,38
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	342	2,50
	454	71,65
	481	20,64
	525	79,24
[NiBr2 (3-cianopi)4]	471	153,35
	530	85,34
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	467	9,76
	514	55,76
	522	-50,19
[ZnBr2 (3-cianopi)2]	470	37,85

Tabela 11. Dados de curvas DSC dos adutos do ligante 3-cianopiridina

As figuras 28, 30, 32, 34, 36 e 38 indicam as curvas DSC dos adutos [MnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>], [FeBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>], [CoBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>], [NiBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>], [CuBr<sub>2</sub> (pipd)] e [ZnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>2</sub>] respectivamente.

Aduto	Temperatura de pico (K)	Entalpia (∆H)
		kJmol <sup>-1</sup>
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	338	3,44
	438	20,75
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	381	41,53
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	408	6,11
	432	21,62
	481	3,89
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	359	12,24
	434	3,79
	480	19,22
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	394	-22,55
	423	-32,33
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	480	26,28
	376	20,10

Tabela 12. Dados de curvas DSC dos adutos do ligante piperidina

Os dados relacionados com as curvas DSC dos adutos de ligante piperazina são apresentados na tabela 13. As figuras 40, 42, 44, 46, 48 e 50 indicam as curvas DSC dos adutos [MnBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>], [FeBr<sub>2</sub>(pipzn)<sub>1,5</sub>], [CoBr<sub>2</sub>(pipzn)], [NiBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]], [CuBr<sub>2</sub> (pipzn)] e [ZnBr<sub>2</sub> (pipzn)] respectivamente.

A curva do aduto de MnBr<sub>2</sub> mostra três picos endotérmicos na temperatura de 344, 442 e 514 K. O pico endotérmico na temperatura de 344 K relacionado com decomposição do aduto. O pico na temperatura de 442 K atribuído à fusão com decomposição do aduto. O pico endotérmico de decomposição é observado em 514K.

A curva DSC do aduto de FeBr<sub>2</sub> apresenta picos endotérmico de decomposição na temperatura 331 K e pico endotérmico de fusão com decomposição do aduto em 459 K. A curva DSC do aduro de CoBr<sub>2</sub> mostra dois picos endotérmicos (40 e 455K) relacionados com decomposição do aduto. A curva DSC do aduto de CuBr<sub>2</sub> apresenta um pico endotérmico (405 K) devido a decomposição do aduto e segundo pico exotérmico (414 K) relacionado com decomposição. A curva DSC do aduto de ZnBr<sub>2</sub> mostra dois picos endotérmicos devido a fusão (605 K) e decomposção (639 K) do aduto respectivamente.

Aduto	Temperatura de pico (K)	Entalpia (∆H)
		kJmol <sup>-1</sup>
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	344	3,75
	442	44,61
	514	21,62
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	331	20,86
	459	29,59
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	401	12,88
	455	21,77
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	366	14,89
	436	26,58
	465	10,45
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	405	13,02
	414	-64,03
	519	1,59
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	605	1,68
	639	123,01

Tabela 13. Dados de curvas DSC dos adutos do ligante piperazina



Figura 15. Curva de TG do aduto [MnBr<sub>2</sub> (3- cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 16. Curvas DSC do aduto [MnBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 17. Curva de TG do aduto [FeBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 18. Curva DSC do aduto [FeBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 19. Curva de TG do aduto [CoBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 20. Curva DSC do aduto [CoBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 21. Curva de TG do aduto [NiBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 22. Curva DSC do aduto [NiBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 23. Curva de TG do aduto [CuBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 24. Curva de DSC do aduto [CuBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 25. Curva de TG do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 26. Curva DSC do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 27. Curva de TG do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>]



Figura 28. Curva DSC do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>]



Figura 29. Curva de TG do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>]



Figura 30. Curva DSC do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>]



Figura 31. Curva de TG do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>]



Figura 32. Curva DSC do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>]



Figura 33. Curva de TG do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>]



Figura 34. Curva DSC do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>]



Figura 35. Curva de TG do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipd)]



Figura 36. Curva DSC do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipd)]



Figura 37. Curva de TG do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>2</sub>]



Figura 38. Curva DSC do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>2</sub>]



Figura 39. Curva de TG do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 40. Curva DSC do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 41. Curva de TG do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 42. Curva DSC do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 43. Curva de TG do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipzn)]



Figura 44. Curva DSC do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipzn)]



Figura 45. Curva de TG do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 46. Curva DSC do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 47. Curva de TG do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipzn)]



Figura 48. Curva DSC do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipzn)]



Figura 49. Curva de TG do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (pipzn)]



Figura 50. Curva DSC do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (pipzn)]

## 4.5. Espectro de absorção na região do infravermelho dos adutos

Os dados espectroscópicos na região do infravermelho, para os adutos, indicam a presença de um mesmo padrão de bandas em comparação com os respectivos ligantes. No entanto, alguns deslocamentos das bandas são evidentes devido à coordenação dos ligantes aos íons metálicos.

Os dados espectroscópicos para a 3-cianopiridina e de seus adutos estão listados na tabela 14. Como já foi discutido anteriormente na introdução, que a coordenação do nitrogênio do anel com os íons metálicos podem ser explicadas pelas estruturas ressonantes da 3-cianopiridina. A figura 51 mostra a densidade de elétrons localizada no nitrogênio do anel hetrocíclico com a contribuição de estruturas ressonantes (1a, 1b e 1c). A coordenação do nitrogênio do anel com os íons metálicos relocaliza a densidade de elétrons no átomo de nitrogênio do anel e a frequência de estiramento do CN desloca-se para valores mais altos do que no ligante livre.

A banda relacionada com o estiramento C–N do grupo nitrila no ligante livre (2231 cm<sup>-1</sup>) aumenta pouco em termos da frequência, diminuindo de intensidade após a coordenação. Tal fato exclui a possibilidade de coordenação do átomo de nitrogênio do grupo nitrilo ao átomo metálico. Portanto, os espectros dos adutos na região do infravermelho podem ser interpretados em termos da coordenação do ligante ao íon metálico bivalente, através do átomo de nitrogênio heterocíclico [80-81]. Os espectros na região do infravermelho para o ligante 3-cianopiridina e seus adutos estão apresentados nas figuras 52-58.



Figura 51. Esquema de demonstração de ressonância na molécula de 3-cianopiridina

Os dados espectrais na região do infravermelho para a piperidina e seus adutos estão presentes na tabela 15. Os espectros na região do infravermelho para o ligante piperidina e seus adutos estão apresentadas nas figuras 59 – 65. As bandas relacionadas com o estiramento de NH dos adutos de CuBr2 e ZnBr2 são observadas nas freqüências mais baixas (3210, 3218 cm<sup>-1</sup>) em comparação com o ligante livre(3294 cm<sup>-1</sup>), devido à coordenação do átomo de nitrogênio do ligante com o íon metálico. As bandas relacionadas com estiramento da ligação N-H para os adutos de MnBr<sub>2</sub>, FeBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> e NiBr<sub>2</sub> também são observadas nas frequências mais baixas em comparação com o ligante livre. Uma banda de grande importância na piperidina se relaciona com a deformação das ligações N-H-C (762 cm<sup>-1</sup>) no ligante livre. Esta banda se encontra ligeiramente deslocada, mas o aumento da intensidade da banda em adutos confirma a ocorrência da coordenação do nitrogênio nos adutos [82-83].

As bandas principais dos espectros na região do infravermelho dos adutos da piperazina são apresentadas na tabela 15. Os espectros na região do infravermelho para o ligante 3-piperazina e seus adutos estão apresentados nas figuras 66 – 72. A banda correspondente ao estiramento N-H para o ligante livre piperazina ocorre a 3328 cm<sup>-1</sup>. As bandas correspondentes ao estiramento da ligação N-H para os adutos são deslocadas para frequências mais baixas (3172 cm<sup>-1</sup> para o aduto de MnBr<sub>2</sub>, 3173cm<sup>-1</sup> para o aduto de FeBr<sub>2</sub>, 3173cm<sup>-1</sup> para o aduto de NiBr<sub>2</sub>, 3174 cm<sup>-1</sup> para o aduto de CuBr<sub>2</sub> e 3198cm<sup>-1</sup> para o aduto de ZnBr<sub>2</sub>). Para aduto de CoBr<sub>2</sub> é 3247 cm<sup>-1</sup> em comparação com o ligante livre. O modo da deformação do grupo N-H-C se encontra ligeiramente deslocado, apresentando aumento na intensidade.

Composto	υ(CN)	Anel	υ(C-C)
3-cianopi	2231f	1214f	1588f, 1563f
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	2241f	1189m	1595
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	2241f	1209m	1596f
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	2242f	1210m	1597f
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	2242f	1210m	1598f
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	2238f	1208 m	1598f
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	2242f	1211 m	1605f

Tabela 14. Espectros na região do infravermelho do ligante 3-cianopiridina e seus adutos

Intensidade de bandas, f = forte; m = médio

Tabela 15. Espectros na região do infravermelho dos adutos do ligante piperazina e piperidina

Composto	υ(N-H)	υ(C-C)	δ (H-N-C)
Piperidina	3294m	1443m	861 m, 802 f
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0.5</sub> ]	2950m	1457m	862 f
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0.5</sub> ]	2949m	1454m	-
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0.75</sub> ]	2949m	1456m	861 f
NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0.75</sub> ]	2950m	1457m	855 f
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	3218f	1451m	874 f , 810 m
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	3210f	1446 m	867 f , 807m
Piperazina	3328m	1425f	860m, 816m
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1.5</sub> ]	3172f, 3251fr.	1455m	852m, 817m
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1.5</sub> ]	3173m	1435m	853m, 817m
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	3247m	1440m	871m
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1.5</sub> ]	3173f	1455m	853f, 818m
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	3174f	1445 m	883f , 810m
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	3198f	1439 m	870f , 807m

Intensidade de bandas: f = forte; m = médio, fr. fraca



Figura 52. Espectro de infravermelho do ligante 3-cianopiridina



Figura 53. Espectro de infravermelho do aduto [MnBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 54. Espectro de infravermelho do aduto [FeBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 55. Espectro de infravermelho do aduto [CoBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 56. Espectro de infravermelho do aduto [NiBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub>]



Figura 57. Espectro de infravermelho do aduto [CuBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 58. Espectro de infravermelho do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>2</sub>]



Figura 59. Espectro de infravermelho do ligante piperidina



Figura 60. Espectro de infravermelho do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>]



Figura 61. Espectro de infravermelho do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,5</sub>]



Figura 62. Espectro de infravermelho do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>]



Figura 63. Espectro de infravermelho do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>]



Figura 64. Espectro de infravermelho do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipd)]



Figura 65. Espectro de infravermelho do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>2</sub>]



Figura 66. Espectro de infravermelho do ligante piperazina



Figura 67. Espectro de infravermelho do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 68. Espectro de infravermelho do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 69. Espectro de infravermelho do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipzn)]



Figura 70. Espectro de infravermelho do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>]



Figura 71. Espectro de infravermelho do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipzn)]


Figura 72. Espectro de infravermelho do aduto [ZnBr<sub>2</sub> (pipzn)]

#### 4.6. Espectros Eletrônicos

#### 4.6.1. Espectros eletrônicos dos adutos do ligante 3-cianopiridina.

A Tabela 16, contém as atribuições de banda máxima e parâmetros de campo ligante calculados para os adutos de 3-cianopiridina. Os espectros eletrônicos dos adutos do ligante 3-cianopiridina são apresentados nas figuras 73 – 77. Os parâmetros de campo ligante para o aduto de Co(II) foram calculados de acordo com Lever[84]. Considerando o número e a posição das bandas [85-86], e de acordo com a magnitude dos parâmetros de campo cristalino, em comparação com os obtidos por Bolster [87], conclui-se que guatro átomos de nitrogênio de guatro moléculas de ligante e dois íons brometos formam um pseudo-octaédrico ao redor do íon Co (II). Os parâmetros de campo ligante para o aduto de Ni(II) foram calculados de acordo com Reedijk et al. [88] e Lever [84]. De acordo com o número e posição das bandas observadas e considerando a magnitude dos parâmetros de campo cristalino, em comparação com com os obtidos por Bolster [87], conclui-se que o íon de níquel (II) é rodeado por quatro átomos de nitrogênio de quatro moléculas de ligante e por dois íons brometos formando um pseudo-octaédro. Para o aduto de Cu (II), o espectro electrônico demonstra uma banda relativamente larga e assimétrica com máximo em 14510 cm<sup>-1</sup>. A sua intensidade e posição correspondem com aqueles observados para os compostos pseudo-octaédricos [87], o Cu(II) é rodeado por dois átomos de nitrogênio de duas moléculas de ligante e quatro íons de brometos em uma estrutura polimérica de pontes de íon brometos.

Os parâmetros de campo ligante para o aduto de Fe (II), foram calculados de acordo com a Bolster [87], conclui-se que o Fe (II) encontra-se em pseudo-octaédros formados por quatro átomos de nitrogênio de quatro moléculas de ligante e de dois íons brometo. Para o aduto de Mn(II), é impossível determinar com precisão os parâmetros de campo ligante, porque apenas as bandas proibidas podem ser observadas nos espectros eletrônicos de compostos de Mn(II) de spin alto. No entanto, é possível deduzir a simetria local, que é pseudo-octaédrica. O Mn(II) está sendo

81

rodeado por quatro átomos de nitrogênio de quatro moléculas de ligante e por dois íons brometo.

#### 4.6.2. Espectros eletrônicos dos adutos do ligante piperidina.

A Tabela 17, contém as atribuições de absorção máxima e os parâmetros do campo ligante calculados para os adutos de piperidina. Os espectros eletrônicos dos adutos do ligante piperidina são apresentados nas figuras 78 – 82. Adutos de Mn (II) e Fe são pseudo-octaedraes com uma unidade em que o íon metálico é rodeado por cinco íons brometo e um átomo de nitrogênio de uma molécula de ligante para cada unidade em que um átomo de metal é rodeada por seis íons brometo, em uma estrutura polimérica com pontes de íons brometo. Para o aduto de Mn (II), não foi possível determinar os parâmetros de campo ligante, uma vez que, apenas bandas proibidas por spin foram observadas mas a simetria local foi deduzida [86,89]. Para o aduto de Fe (II), os parâmetros de campo ligante foram calculados de acordo com Bolster [87].

Os parâmetros de campo ligante para o aduto de Co (II), foram calculados de acordo com Lever [84]. O número e posição das bandas de absorção [86, 89], e magnitude dos parâmetros de campo cristalino calculados determinam a simetria local do Co(II). Os parâmetros de campo ligante do aduto de Ni (II), foram estimados de acordo com Reedijk et al. [88] e Lever [84]. A posição e número de bandas de absorção, bem como a magnitude dos parâmetros de campo ligante calculados [87], determinou a simetria local de Ni(II). Co(II) e Ni(II) são pseudo-tetraedraes com três unidades nas quais um íon metálico e rodeando por três íons brometo e um átomo de nitrogênio proveniente de uma molécula de ligante, para cada unidade na qual um íon metálico é rodeado por quatro íons brometo, em uma estrutura polimérica de pontes de íons brometo.

O aduto de Cu (II) é pseudo-tetraédrico com unidades, em que três íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico, em uma estrutura polimérica com pontes de íons brometo.

82

#### 4.6.3. Espectros eletrônicos dos adutos do ligante piperazina.

A Tabela 18, contém as atribuições de absorções máximas e parâmetros de campo ligante calculados para os adutos de piperazina. Os espectros eletrônicos dos adutos do ligante 3-cianopiridina são apresentados nas figuras 83 – 87. Adutos de Mn (II), Fe(II), e Ni(II) são pseudo-tetraédricos nas estruturas diméricas em que, uma unidade é constituída por um íon metálico cercado por dois átomos de nitrogênio de duas moléculas de ligante e dois íons brometo na outra unidade, o íon metálico é rodeado por um átomo de nitrogênio de um ligante e três íons brometo sendo que um íon brometo faz a ponte entre as duas unidades. O aduto de Co(II) é pseudo-tetraédrico com unidades, em que três íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico, em uma estrutura polimérica com pontes de íons brometo. O aduto de Cu(II) é pseudo-octaédrico com unidades, em que cinco íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico, em uma estrutura polimérica com pontes de íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico, em uma estrutura polimérica com pontes de íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico com unidades, em que cinco íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico com unidades de ligante, estão em torno do íon metálico com unidades de ligante, estão em torno do íon metálico da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico com unidades de ligante, estão em torno do íon metálico com unidades, em que cinco íons brometo e um átomo de nitrogênio da uma molécula de ligante, estão em torno do íon metálico, em uma estrutura polimérica com pontes de íons brometo.

Absorção maxima									
Aduto				Transiç	ão d-d				TC
[MnBr <sub>2</sub> (3- cianopi) <sub>4</sub> ]	17.360, 19.240, 20.670, 22.420				37.600				
· / -									24.570
[CuBr <sub>2</sub> (3-		14.510							
cianopi)2]									
	υ <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	υ <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	₀4 (cm⁻¹)	0₃ (cm⁻¹)	Dq (cm⁻¹)	B (cm <sup>-1</sup> )	Dq/B	β(B/B <sub>o</sub> )	
CoBr <sub>2</sub> (3- cianopi) <sub>4</sub> ]	8.750	12.690		19.350	394	1.113	0,354	1,145	24.810
[NiBr <sub>2</sub> (3- cianopi) <sub>4</sub> ]	8.120	10.740	15.490	25.160	812	248	3,277	0,241	33.930
[FeBr <sub>2</sub> (3- cianopi) <sub>4</sub> ]	8.010				801				

Tabela 16. Absorção máxima e parámetros de campo ligante dos adutos de 3-cianopiridina.

 $B_o = 972 \text{ cm}^{-1}$  (Co),  $B_o = 1.030 \text{ cm}^{-1}$  (Ni)

Aduto	١r	ansição (d	l-d)				
					Absorçâ	io maxim	a
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]					26	5.200	
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)] 12.858							
	υ <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	υ <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	υ <sub>3</sub> (cm⁻¹)	Dq (cm <sup>-1</sup> )	B (cm⁻¹)	Dq/B	$\beta(B/B_o)$
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]		7.477 <sup>b</sup>	16.300 <sup>c</sup>	435	715	0,608	0,736
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]		8.634 <sup>d</sup>	14.863 <sup>e</sup>	409	657	0,622	0,638
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	10.495 <sup>a</sup>			1.050			

		A I ~		/ .			
	<b>-</b> /	Aboorooo	maxima	noromotroo	Laopto	doo odutoo	do piporidipo
		Anemian		naramenner	Invanie	nne annne	
Labola		70301040	IIIa AIIIIa C	Daramonos	nuance	uuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuuu	
		•		-	-		

$$\begin{array}{rcl} B_{o} = 971 \ cm^{-1}(Co) \\ B_{o} = 1.030 \ cm^{-1}(Ni) \ ref. \ [88] \\ \end{array} \\ \begin{array}{rcl} a & \upsilon_{1} = & {}^{5}E_{g} & \leftarrow & {}^{5}T_{2g} \\ b & \upsilon_{2} = & {}^{4}T_{1}(F) \ \leftarrow & {}^{4}A_{2} \\ c & \upsilon_{3} = & {}^{4}T_{1}(P) \ \leftarrow & {}^{4}A_{2} \\ d & \upsilon_{2} = & {}^{3}A_{2} \ \leftarrow & {}^{3}T_{1}(F) \\ e & \upsilon_{3} = & {}^{3}T_{1}(P) \ \leftarrow & {}^{3}T_{1}(F) \end{array}$$

Aduto	Tra	nsição (	d-d)					
				Ab	sorção m	naxima(c	m <sup>-1</sup> )	T.C
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]					27.500			
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]				11.680				25.000
	υ <sub>1</sub> (cm <sup>-1</sup> )	υ <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	ს <sub>3</sub> (cm⁻¹)	Dq (cm⁻¹)	B (cm⁻¹)	Dq/B	$\beta(B/B_o)$	
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]		8.200 <sup>ª</sup>	16.300 <sup>b</sup>	284	1065	0,267	1,097	18.800
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]		8.200 <sup>c</sup>	14.790 <sup>d</sup>	504	901	0,559	0,875	26.000
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	11.300 <sup>e</sup>			1.130				26.600
$B_{o} = 971 \text{ cm}^{-1}(\text{Co})$								

Tabela 18. Absorção maxima e parámetros de campo ligante dos adutos de piperazina

$$\begin{array}{rcl} B_{o}=1.030\ cm^{-1}(Ni)\ ref.\ [88]\\ & u_{2}=&{}^{4}T_{1}(F)\ \leftarrow &{}^{4}A_{2}\\ & \upsilon_{3}=&{}^{4}T_{1}(P)\ \leftarrow &{}^{4}A_{2}\\ & \upsilon_{2}=&{}^{3}T_{1}(P)\ \leftarrow &{}^{3}T_{1}(F)\\ & \upsilon_{3}=&{}^{3}A_{2}\ \leftarrow &{}^{3}T_{1}(F)\\ & e\ \upsilon_{1}=&{}^{5}T_{2g}\ \leftarrow &{}^{5}E_{g} \end{array}$$



Figura 73. Espectro eletrônico do aduto de [CuBr<sub>2</sub> (3-cianopi.)<sub>2</sub>]



Figura 74. Espectro eletrônico do aduto de [MnBr<sub>2</sub> (3-cianopi.)<sub>4</sub>]



Figura 75. Espectro eletrônico do aduto de [FeBr<sub>2</sub> (3-cianopi.)<sub>2</sub>]



Figura 76. Espectro eletrônico do aduto de [CoBr<sub>2</sub> (3-cianopi.)<sub>4</sub>].



Figura 77. Espectro eletrônico do aduto [NiBr<sub>2</sub> (3-cianopi.)<sub>4</sub>].



Figura 78. Espectro eletrônico do aduto [FeBr<sub>2.</sub>(pipd)<sub>0,5</sub>].



Figura 79. Espectro eletrônico do aduto [MnBr<sub>2.</sub>(pipd)<sub>0,5</sub>].



Figura 80. Espectro eletrônico do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>].



Figura 81. Espectro eletrônico do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>0,75</sub>].



Figura 82. Espectro eletrônico do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipd)].



Figura 83. Espectro eletrônico do aduto [CoBr<sub>2</sub> (pipzn)].



Figura 84. Espectro eletrônico do aduto [CuBr<sub>2</sub> (pipzn)].



Figura 85. Espectro eletrônico do aduto [NiBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>].



Figura 86. Espectro eletrônico do aduto [MnBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>].



Figura 87. Espectro eletrônico do aduto [FeBr<sub>2</sub> (pipzn)<sub>1,5</sub>].

### 4.7. TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS

### 4.7.1. Entalpia Padrão de Dissolução dos Adutos $(\Delta_i H^{\theta})$ .

A entalpia padrão de dissolução ( $\Delta_i H^{\theta}$ ) é definida como a variação de entalpia produzida pela dissolução de um dado soluto num solvente, nas condições padrão de pressão e a temperatura ( $P^{\theta} = 101325$  Pa e  $T^{\theta} = 298,15$ K) [90]. As varições de entalpia padrão de dissolução de adutos, brometos metálicos e o ligante 3-cianopiridina, encontram-se na tabela 19. Nesta tabela apresentam-se as variações de entalpia padrão de dissolução dos brometos metálicos ( $\Delta_1 H^{\theta}$ ) no solvente calorimétrico; as variações de entalpia padrão de dissolução dos ligantes nas soluções dos brometos metálicos ( $\Delta_2 H^{\theta}$ ) e as variações de entalpia padrão de dissolução dos adutos no solvente calorimétrico ( $\Delta_3 H^{\theta}$ ).

 $MBr_{2}(s) + 1,2 M aq. HCI \rightarrow Solução A \qquad (\Delta_{1}H^{\theta}) \qquad (4.8)$ 

nL(s) + Solução A1 ---- Solução B  $(\Delta_2 H^{\theta})$  (4.9)

MBr <sub>2</sub> .nL(s) + HCl(1,2 M aq.) -→Solução C	$(\Delta_3 H^{\theta})$	(4.10)
Solução B -→ Solução C	$(\Delta_4 H^{\Theta})$	(4.11)

Foi empregado uma solução de HCI com concentração igual a 1,2 molL<sup>-1</sup> como o solvente calorimétrico. Os valores de variação entálpica relacionados com o processo de dissolução dos brometos dos metais estudados do ligante na solução anterior e dos adutos sintetizados com o ligante 3-cianopiridina, estão listados na tabela 19. Torna-se evidente a partir dessa tabela que o processo de dissolução dos brometos dos metais em solução de HCI com concentração igual a 1,2 M é exotérmico ( $\Delta_i H^{\theta} < 0$ ), enquanto que os processos de dissolução do ligante 3-cianopiridina e dos adutos, são endotérmicos ( $\Delta_i H^{\theta} > 0$ ), com excepção do aduto CuBr<sub>2</sub>. (3-ciaopi)<sub>2</sub>, cujo respectivo processo é exotérmico.

A tabela 20 lista os valores das variações entálpicas de dissolução para os adutos da piperidina. Os valores relacionados com a variação entálpica de dissolução de: os brometos dos metais estudados, da piperidina em brometos de metais e dos adutos, são negativos (processos exotérmicos).

A lista com os valores das variações de entalpia padrão de dissolução dos adutos da piperazina na tabela 21. Os processos de dissolução dos brometos metálicos, piperazina em solução dos brometos metálicos e dos adutos de piperazina são exotérmicos. Os intervalos de incerteza indicados nas tabelas são iguais a duas vêzes os valores dos desvios padrão das médias de três a sete medidas em replicata.

Reação calorimétrica	Número de	I	(Δ <sub>і</sub> Н <sup>ө</sup> )
	experimentos		kJ/m
MnBr2(s) + 1,2 M aq.HCl = Solução A1	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	$-30,02 \pm 0,87$
3-cianopi(s) + Solução A1 = Solução B1	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	31,15 ± 0,56
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (s) + 1,2 M HCl = Solução	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	$25,69 \pm 0,56$
C1			
FeBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M aq.HCl = Solução A2	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	−74,55 ± 0,55
3-cianopi(s) + Solução A2 = Solução B2	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	32,52 ± 1,2
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (s) 1,2 M HCI = Solução	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	$33,36 \pm 0,57$
C3			
CoBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M aq.HCl = Solução A3	3	$\Delta_1 H^{\theta}$	-49,62 ± 0,86
3-cianopi(s) + Solução A3 = Solução B3	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	32,96 ± 0,81
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (s) + 1,2 M HCl = Solução	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	51,18 ± 0,26
C3			
NiBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M aq.HCl = Solução A4	3	$\Delta_1 H^{\theta}$	$-58,02 \pm 0,52$
3-cianopi(s) + Solução A4 = Solução B4	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	$32,86 \pm 0,49$
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (s) + 1,2 M HCl = solução	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	$54,69 \pm 0,96$
C4			
CuBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A5	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-17,32 ± 0,73
3-cianopi(s) + Solução A5= Solução B5	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	$16,92 \pm 0,35$
$[CuBr_2 (3-cianopi)_2] (s) + 1,2 M HCI = solução$	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	-44,86 ± 1,2
C5			
ZnBr <sub>2</sub> (s) + HCl (1,2 M) = Solução A6	3	$\Delta_1 H^{\theta}$	-45,30 ± 1,5
3-cianopi(s) + Solução A6 = Solução B6	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	45,59 ± 0,31
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cinopi) <sub>2</sub> ] (s) + 1,2 M HCl = solução	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	$49,49 \pm 3,0$
C6			

Tabela 19. Entalpia Padrão de dissolução  $(\Delta_i H^0)$  dos brometos metálicos, ligante 3cianopiridina e seus adutos.

Reação Calorimétrica	Número de	I	$(\Delta_{\rm i} H^{\theta})$
	experimentos		kJ/mol
MnBr <sub>2</sub> (s) +1,2 M HCI = Solução A1	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-29,53 ± 0,68
Solução A + pipd(I) = Solução B1	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-29,72 ± 2,38
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (s) + 1,2 M HCI =Solução C1	5	$\Delta_3 H^{\theta}$	-46,45 ± 1,30
FeBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCI = Solução A2	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-75,10 ± 0,47
Solução A + pipd(I) = Solução B2	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-34,19 ± 2,19
$[FeBr_2 (pipd)_{0,5}] (s) + 1,2 M HCI = Solução C2$	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	-60,05 ± 6,55
CoBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A3	6	$\Delta_1 H^{\theta}$	-74,22 ± 1,87
Solução A + pipd(I) = Solução B3	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-54,72 ± 1,73
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (s) + 1,2 M HCl= Solução C3	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	- 73,39 ± 2,87
NiBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A4	5	$\Delta_1 H^{\theta}$	$-70,47 \pm 0,47$
Solução A + pipd(I) = Solução B4	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-50,50 ± 1,85
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (s) + 1,2 M HCl =Solução C4	5	$\Delta_3 H^{\theta}$	-88,32 ± 1,91
CuBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A5	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-23,84 ± 1,17
Solução A + pipd(I) = Solução B5	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-82,21 ± 2,67
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)](s) + 1,2 M HCl = Solução C5	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	-4,78 ± 0,33
ZnBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A6	7	$\Delta_1 H^{\theta}$	-43,53 ± 0,70
Solução A + pipd(I) = Solução B6	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-129,60 ± 0,99
$[ZnBr_2(pipd)_2](s) + 1,2 M HCI = Solução C6$	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	-46,58 ± 0,87

Tabela 20. Entalpia Padrão de dissolução ( $\Delta_i H^{\theta}$ ) dos brometos metálicos, ligante piperidina e seus adutos.

Reação Calorimétrica	Número de	Ι	$(\Delta_{i}H^{\theta})$
	experimentos		(kJ/mol)
MnBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A1	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-39,85 ± 1,46
Solução A + pipzn(s) = Solução B1	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	-84,08 ± 2,57
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (s) + 1,2 M HCl =Solução C1	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	-34,65 ± 0,52
FeBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A2	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-70,81±1,34
Solução A + pipzn(s) = Solução B	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	-123,77±4,15
$[FeBr_2 (pipzn)_{1,5}]$ (s) + 1,2 M HCl = Solução C2	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	-81,10 ± 0,73
CoBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A3	3	$\Delta_1 H^{\theta}$	-66,91±0,46
Solução A + pipzn(s) = Solução B3	3	$\Delta_2 H^{\theta}$	-98,36 ± 0,85
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (s) + 1,2 M HCl = Solução C3	3	$\Delta_3 H^{\theta}$	-80,58 ± 0,66
NiBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A4	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-72,50 ± 0,69
Solução A + pipzn(s) = Solução B4	4	$\Delta_2 H^{\theta}$	-108,17±2,45
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (s) + 1,2 M HCl =Solução C4	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	-113,55±2,45
CuBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A5	3	$\Delta_1 H^{\theta}$	-22,87 ± 1,87
Solução A + pipzn(s) = Solução B5	6	$\Delta_2 H^{\theta}$	-88,15 ± 1,68
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)] (s) + 1,2 M HCl = Solução C5	4	$\Delta_3 H^{\theta}$	-14,88 ± 1,00
ZnBr <sub>2</sub> (s) + 1,2 M HCl = Solução A6	4	$\Delta_1 H^{\theta}$	-39,85 ± 1,46
Solução A + pipzn(s) = Solução B6	5	$\Delta_2 H^{\theta}$	-84,08 ± 2,57
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)](s) + 1,2 M HCl = Solução C6	5	$\Delta_3 H^{\theta}$	-34,65 ± 0,5

Tabela 21. Entalpia Padrão de dissolução  $(\Delta_i H^{\theta})$  dos brometos metálicos, ligante piperazina e seus adutos.

## 4.7.2 Variação entálpica padrão da reação ácido-base ( $\Delta_r H^{\theta}$ )

A aplicação da lei de Hess para a série de reações de 4.8 a 4.11 permite os cálculos das variações entálpicas padrão de reação ( $\Delta_r H^{\theta}$ ), de acordo com o seguinte ciclo termoquímico (Ciclo I) [90].:

Ciclo I



A variação entálpica da reação ácido-base é determinada da seguinte forma:

$$MBr_{2(s)} + nL_{(s, l)} \rightarrow MX_2. nL_{(s)} \qquad \Delta_r H^{\theta}$$
(4.12)

$$\Delta_{\rm r} H^{\theta} = \Delta_1 H^{\theta} + \Delta_2 H^{\theta} - \Delta_3 H^{\theta} \tag{4.13}$$

O cálculo do  $\Delta_r H^{\theta}$  é realizado se considerando que os estados finais relacionados com as reações 4.10 e 4.11 são iguais e não há variação entálpica relacionada com a diluição da solução B na solução C.

Portanto,  $\Delta_4 H^{\theta} = 0$ ,

A lista com os valores de variação entálpica padrão de reação dos adutos está indica na forma da tabela 22. A variação entálpica padrão de reação pode ser usada para determinar a acidez relativa das espécies aceptoras de elétrons (íons metálicos de brometos metálicos) e a basicidade relativa das espécies doadoras (ligantes). O caráter ácido relativo dos íos metálicos de brometos metálicos é avaliado ao se comparar os valores do parâmetro  $\Delta_r H^{\theta}$  ao longo de uma série constituída pelos adutos com mesma estequiometria com relação a um ligante.

A tabela 22, indica que a ordem de acidez para os sais com o ligante 3-cianopiridina é a seguinte:  $NiBr_2 > FeBr_2 > CoBr_2 > MnBr_2 e ZnBr_2 > CuBr_2$ , enquanto que a ordem de acidez para os adutos da piperidina é:  $FeBr_2 > MnBr_2 e CoBr_2 > NiBr_2$ . No caso dos

adutos dos brometos metálicos da piperazina, a ordem da acidez é a seguinte:  $FeBr_2 > MnBr_2 > NiBr_2 e CuBr_2 > ZnBr_2 > CoBr_2$ .

A ordem de basicidade dos ligantes para os adutos de mesma estequiometria é:

piperidina > 3-cianopiridina (para os adutos de ZnBr<sub>2</sub>) e

piperidina > piperazina (para os adutos de CuBr<sub>2</sub>)

Tabela 22. Variação entálpica padrão de reação ácido-base ( $\Delta_r H^{\theta}$ ).

Adutos	∆ <sub>r</sub> H <sup>θ</sup> (kJmol⁻¹)
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-24,56 ± 1,4
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-75,39 ± 1,4
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-67,84 ± 1,2
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-79,85 ± 1,2
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	-45,26 ± 1,5
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	-49,20 ± 3,3
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-12,80 ±2,80
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-49,24 ± 6,92
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	-55,55 ± 3,84
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	-32,65 ± 2,70
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	-101,27 ± 2,93
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	-126,55 ± 1,60
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-99,4 ± 4,5
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-113,5 ±4,4
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-84,6 ± 1,2
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-67,12 ± 3,53
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-96,1 ±2,7
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-89,3 ± 3,0

# 4.7.3. Os valores de variação entálpica padrão de formação ( $\Delta_f H^{\theta}$ ) dos adutos.

A partir dos valores obtidos para as variações entálpicas padrão de reação  $(\Delta_r H^{\theta})$ , a entalpia de formação dos adutos pode ser determinada ao se considerar as variações entálpicas de formação dos brometos metálicos e as de formação dos ligantes. A variação entálpica de formação dos adutos no estado sólido pode ser determinada com base na expressão a partir da equação 4.12:

$$\Delta_{\rm f} H^{\theta} ({\rm MBr}_2. \ {\rm nL}_{\rm (s)}) = \Delta_{\rm r} H^{\theta} + \Delta_{\rm f} H^{\theta} ({\rm MBr}_2) + {\rm n} \Delta_{\rm f} H^{\theta}_{\rm (L)}$$

$$(4.14)$$

A tabela 23 expressa uma lista de valores de variação entálpica de formação dos adutos estudados. A tabela 23 mostra que para os adutos de 3-Cianopiridina a ordem de estabilidade termodinâmica é a seguinte:  $MnBr_2 > FeBr_2 > NiBr_2 > CoBr_2 e ZnBr_2 > CuBr_2$ , enquanto que para os adutos da piperidina a ordem da estabilidade termodinâmica, considerando-se uma mesma estequiometria, é:  $MnBr_2 > FeBr_2 e CoBr_2$ > NiBr\_2. Nos casos dos adutos da piperazina, a ordem de estabilidade termodinâmica é:  $MnBr_2 > FeBr_2 > NiBr_2 e ZnBr_2 > CoBr_2 > NiBr_2 > FeBr_2 > NiBr_2 e ZnBr_2 > CoBr_2 > CuBr_2. Ao se comparar a mesma estequiometria de adutos com ligantes diferentes, a ordem de estabilidade observada é: <math>[ZnBr_2 (pipd)_2] > [ZnBr_2 (3-cianopi)_2] e [CuBr_2 (pipd)] > [CuBr_2. (pipzn)].$ 

Composto	$\Delta_{\rm f} H^{\theta}$ (kJmol <sup>-1</sup> )
MnBr <sub>2s</sub> (s)	-384,19 <sup>a</sup>
FeBr <sub>2</sub> (s)	-249,8 <sup>a</sup>
CoBr <sub>2</sub> (s)	-220,9 <sup>a</sup>
NiBr <sub>2</sub> (s)	-212,1 <sup>a</sup>
CuBr <sub>2</sub> (s)	-1418 <sup>a</sup>
ZnBr <sub>2</sub> (s)	-328,65
3-cianopiridina (s)	$38,0 \pm 3,2^{b}$
Piperidina (I)	-88,0 ± 1,0 <sup>c</sup>
Piperazina (s)	-45,6 ± 1,6 <sup>c</sup>
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-257,5 ± 4,3
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-173,2 ± 13
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-136,7 ± 13
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-140,0 ± 13
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	-111,1 ± 6,9
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	-301,9 ± 7
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-441,7 ± 3,5
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-343,04 ± 7,2
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	$-342,5 \pm 4,4$
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	-310,8 ± 3,0
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	-331,1 ± 3,7
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	-631,2 ± 3,2
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-552,7 ± 5,1
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-431,7 ± 5,0
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-351,2 ± 2,0
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-347,62 ± 4,27
[CuBr₂(pipzn)]	-283,5 ± 3,1
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	$-463,5 \pm 3,4$

 Tabela 23.
 Valores de variação entálpica de formação dos adutos estudados.

<sup>a</sup> Ref. [92], <sup>b</sup> Ref. [58], <sup>c</sup> Ref. [93]

## 4.7.4 Variação entálpica padrão reticular dos adutos ( $\Delta_{\rm M} H^{\theta}$ ):

A variação entálpica padrão reticular coresponde à variação entálpica durante a formação dos adutos sólidos de brometos metálicos bivalentes, considerando-se que o ligante e brometos metálicos estejam no estado gasoso.

$$MBr_{2}(g) + nL_{(g)} = MBr_{2} \cdot nL_{(s)}$$
 (4.15)

O ciclo termoquímico (II) indica a variação entálpica padrão reticular dos adutos.



Ciclo II

Aplicando-se a lei de Hess, tem-se a seguinte expressão:

$$\Delta_{\mathsf{M}} \mathcal{H}^{\theta} = \Delta_{\mathsf{r}} \mathcal{H}^{\theta} - \Delta_{\mathsf{s}}{}^{\mathsf{g}} \mathcal{H}^{\theta} (\mathsf{MBr}_{2}) - \mathsf{n} \Delta_{\mathsf{s}}{}^{\mathsf{g}} \mathcal{H}^{\theta} (\mathsf{L})$$
(4.16)

onde,  $\Delta_s{}^g H^{\theta}(MBr2)$  é a variação entálpica de sublimação do brometo metálico, enquanto que  $n\Delta_{s,l}{}^g H^{\theta}(L)$  corresponde à variação entálpica de sublimação ou vaporização para o ligante. A tabela 24 lista valores de variação entálpica de sublimação de brometos metálicos e dos ligantes, enquanto que uma lista de valores de variação entálpica padrão retícular para os adutos é apresentada na tabela 25.

Composto	$\Delta_{s}^{g} H^{\theta} (kJmol^{-1})$
MnBr <sub>2</sub> (s)	206 <sup>a</sup>
FeBr <sub>2(</sub> s)	204 <sup>a</sup>
CoBr <sub>2</sub> (s)	183 <sup>a</sup>
NiBr <sub>2</sub> (s)	170 <sup>a</sup>
CuBr <sub>2</sub> (s)	182,4 <sup>a</sup>
ZnBr <sub>2</sub> (s)	159,7 <sup>a</sup>
3-cianopi (s)	88,96 ± 2,82 <sup>b</sup>
pipdn (l)	39,1 ± 1,8 <sup>c</sup>
pipzn (s)	$84,2 \pm 1,0^{c}$
<sup>a</sup> Ref. [92]	

Tabela 24. Variações entálpicas padrão de sublimação dos compostos.

<sup>b</sup> Ref. [58]

<sup>c</sup> Ref. [93]

Empregando-se os valores de variação entálpica padrão reticular para os adutos do ligante 3-cianopiridina, obtem-se a seguinte ordem de estabilidade termodinâmica: FeBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub>. A ordem de estabilidade para os adutos de piperidina, baseando-se em valores de  $\Delta_M H^{\theta}$  com a mesma estequiometria é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>. Para os adutos de piperazina a ordem de estabilidade dos adutos é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>.

Aduto	$\Delta_{\rm M} H^{\theta} ({\rm kJmol}^{-1})$		
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-586,3 ± 12		
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-635 ± 11		
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-607 ± 11		
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-606 ± 11		
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	$-405,6 \pm 5,9$		
ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	$-386,8 \pm 6,8$		
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	$-238 \pm 3,6$		
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-272,8 ± 7,1		
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	-267,9 ± 4,2		
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	-232,0 ± 3,2		
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	$-322,8 \pm 3,6$		
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	-364,5 ± 4,4		
MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-431,6 ± 4,6		
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	$-443,8 \pm 4,7$		
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-351,9 ± 1,5		
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-363,42 ± 3,83		
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	$-362,3 \pm 2,9$		
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-333,2 ± 3,2		

Tabele 25. Entalpia padrão reticular dos adutos ( $\Delta_M H^{\! \theta}{}_{\, )}$ 

4.7.5 Variação entálpica padrão de decomposição dos adutos  $(\Delta_D H^{\theta})$ .

A variação entálpica padrão de decomposição do aduto corresponde à quantidade de energia necessária para que possa ocorrer a decomposição do aduto em brometo de metal bivalente (MBr<sub>2</sub>), na fase sólida, e ligante (L), na fase gasosa.

Aduto	$\Delta_{\rm D} H^{\theta}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	380 ± 11
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	431 ± 11
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	424 ± 11
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	436 ± 11
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	$223,0 \pm 5,8$
[ZnBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	227,1 ± 6,5
[MnBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,5</sub> ]	$32,4 \pm 2,9$
[FeBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,5</sub> ]	$68,8 \pm 7,0$
[CoBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,75</sub> ]	89,4 ± 4,1
[NiBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,75</sub> ]	$62,0 \pm 3,0$
[CuBr <sub>2</sub> . (pipd)]	140,4 ±3,4
[ZnBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>2</sub> ]	$204,8 \pm 4,0$
[MnBr <sub>2</sub> . (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	$225,7 \pm 4,8$
[FeBr <sub>2</sub> . (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	$239,8 \pm 4,7$
[CoBr <sub>2</sub> . (pipzn)]	168,9 ±1,5
[NiBr <sub>2</sub> . (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	193,42 ± 3,67
[CuBr <sub>2</sub> . (pipzn)]	$180,3 \pm 2,9$
[ZnBr <sub>2</sub> . (pipzn)]	173,5 ± 3,2

Tabela 26. Variação entálpica padrão de decomposição dos adutos ( $\Delta_D H^{\theta}$ ).

Os valores de variação entálpica padrão de decomposição são obtidos se considerando o ciclo termoquímico (III):

Ciclo III



Ao se aplicando a lei de Hess ao ciclo acima, obtemos:

$$\Delta_{\rm D} \, {\rm H}^{\theta} = {\rm n} \Delta_{\rm s,l} \,{}^{g} {\rm H}^{\theta} \, ({\rm L}) - \Delta_{\rm r} {\rm H}^{\theta} \tag{4.17}$$

Os valores de variação entálpica padrão de decomposição dos adutos estão indicados na tabela 26. A ordem de estabilidade para os adutos do ligante 3-cianopiridina, considerando-se os valores da variação entálpica padrão de decomposição ( $\Delta_D H^{\theta}$ ), são: NiBr<sub>2</sub> > FeBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> > CuBr<sub>2</sub>. A ordem de estabilidade para os adutos do ligante piperidina é a seguinte: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>, enquanto que a ordem de estabilidade para os adutos da piperazina é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub>.

### 4.7.6 Variação entálpica padrão de reação em fase gasosa ( $\Delta_r H^{\theta}_{(g)}$ ).

A variação entálpica padrão de reação na fase gasosa é determinada por meio da seguinte reação:

 $MBr_{2}(g) + nL_{(g)} = MBr_{2} nL_{(g)} \Delta r H^{\theta}_{(g)}$ (4.18)

O ciclo termoquímico IV pode ser empregado para se determinar a variação entálpica padrão de reação em fase gasosa:

Ciclo IV

Aplicando-se a lei de Hess, tem-se:

$$\Delta_{\rm r} H^{\theta}_{(\rm g)} = \Delta_{\rm r} H^{\theta} + \Delta_{\rm s}^{g} H^{\theta}_{(\rm Adduct)} - \Delta_{\rm s}^{g} H^{\theta}_{(\rm MBr2)} - n \Delta_{\rm s}^{g} H^{\theta}_{(\rm L)}$$
(4.19)

onde,  $\Delta_s{}^gH_{(MBr2)}$  é a variação entálpica de sublimação do brometo metálico,  $\Delta_s{}^gH_{(L)}$  é a variação entálpica de sublimação do ligante, enquanto que  $\Delta_s{}^gH_{(aduto)}$  corresponde à variação entálpica de sublimação do aduto.

Não é possível se determinar a variação entálpica de sublimação dos adutos devido à que eles se decompõem por aquecimento [94]. Foi considerada a aproximação em que a variação entálpica de sublimação do aduto é igual à média das variações entálpicas de sublimação dos brometos metálicos e do ligante [93,95].

Os valores de variação entálpica padrão de sublimação e de variação entálpica padrão de reação em fase gasosa para os adutos estão expressos nas tabelas 27 e 28, respectivamente.

107

Aduto	$\Delta_{s}^{g} H^{\theta}(kJ mol^{-1})$
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	148 ± 18
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	146 ± 16
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	136 ± 16
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	129 ± 16
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	135,7 ± 16
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	124,3 ± 15
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	224 ± 11
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	222 ± 11
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	202 ± 11
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	188 ± 11
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	201 ± 11
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	178 ± 11
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	145,0 ±15,5
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	144,1 ± 15,4
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	133,6 ± 14,3
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	127,1 ± 12,7
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	133,3 ±14,3
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	121,9 ± 13,2

Tabela 27. Entalpia padrão de sublimação dos adutos ( $\Delta_s^{g} H^{\theta}$ ).

Aduto	$\Delta_{\rm r} H^{\theta}({\rm g})({\rm kJ mol}^{-1})$
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-438 ± 21
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-489 ± 18
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-471 ± 20
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	-477 ± 20
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	-270 ± 17
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	-263 ± 17
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-14,3 ± 11,6
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ]	-50,8 ± 13,1
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	-66,9 ± 11,8
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ]	$-44,0 \pm 11,5$
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)]	-121,8 ± 11,6
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ]	-186,5 ± 11,9
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-286,57 ± 16,2
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-299,7 ± 14,9
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-218,3 ± 13,4
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	-236,32 ± 14,18
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-229,4 ± 13,6
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)]	-211,2 ± 12,6

Tabela 28. Valores de variação entálpica padrão de reação em fase gasosa dos adutos  $(\Delta_r H^{\theta}_{(g)})$ 

## 4.7.7 Valores de variação entálpica padrão média para a ligação metal-nitrogênio [D(M–N)].

A variação entálpica padrão média para a ligação metal – nitrogênio (M–N) é calculada a partir da variação entálpica padrão de reação do aduto, em fase gasosa equação 4.19.

$$\overline{D}(M-N) = -\Delta_r H^{\theta}(g) / n \qquad (4.20)$$

onde, "n" corresponde ao número de mols do ligante no aduto.

Tabela 20. Entalpia padrao medio de metal- Niliogenio E	
Aduto	$\overline{D}(M-N) (kJmol^{-1})$

Tabela 29. Entalpia padrão médio de metal– Nitrogênio  $\overline{D}(M-N)$ 

[MnBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	110 ± 5
[FeBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	122 ± 5
[CoBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	118 ± 5
[NiBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>4</sub> ]	119 ± 5
[CuBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	135,0 ± 8,7
[ZnBr <sub>2</sub> . (3-cianopi) <sub>2</sub> ]	131,3 ± 8
[MnBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,5</sub> ]	28,6 ± 23,2
[FeBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,5</sub> ]	101,6 ± 26,2
[CoBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,75</sub> ]	89,2 ± 15,7
[NiBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>0,75</sub> ]	58,7 ± 15,3
[CuBr <sub>2</sub> . (pipd)]	121,8 ± 11,6
[ZnBr <sub>2</sub> . (pipd) <sub>2</sub> ]	93,3 ± 6,0
[MnBr <sub>2</sub> . (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	191,0 ±10,8
[FeBr <sub>2</sub> . (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	$199,8 \pm 9,9$
[CoBr <sub>2</sub> . (pipzn)]	218,3 ± 13,4
[NiBr <sub>2</sub> . (pipzn) <sub>1,5</sub> ]	157,54 ± 9,45
[CuBr <sub>2</sub> . (pipzn)]	229,4 ± 13,6
[ZnBr <sub>2</sub> . (pipzn)]	211,2 ± 12,6

A tabela 29 lista os valores da variação entálpica padrão média para a ligação metal-nitrogênio  $\overline{D}(M-N)$ . Empregando-se esses valores, a ordem de acidez é estabelecida para os adutos de mesma estequiometria. A ordem para os adutos do ligante 3-cianopiridina, é a seguinte:  $[FeBr_2(3-cianopi)_4] > [NiBr_2. (3- cianopi)_4] > CoBr_2$  (3- cianopi)<sub>4</sub>] >  $[MnBr_2 (3- cianopi)_4] = [CuBr_2 (3- cianopi)_2] > ZnBr_2 (3- cianopi)_2], enquanto que para os adutos da piperidina, a ordem é: <math>[FeBr_2 (pipd)_{0,5}] > [MnBr_2 (3- cianopi)_2]$ 

 $(pipd)_{0,5}] e [CoBr_2 (pipd)_{0,75}] > [NiBr_2 (pipd)_{0,75}].$  A ordem para as adutos da piperazina é:  $[FeBr_2 (pipzn)_{1.5}] > [MnBr_2 (pipzn)_{1.5}] > [NiBr_2 (pipzn)_{1.5}] e [CuBr_2 (pipzn)] > [CoBr_2 (pipzn)] > [ZnBr_2(pipzn)].$  Empregando-se os valores de variação entálpica padrão média para a ligação metal— nitrogênio  $\overline{D}(M-N)$ , a ordem de acidez e basicidade para os adutos dos diferentes ligantes com mesma estequiometria. A ordem de basicidade dos ligantes para o aduto de CuBr\_2 com mesma estequiometria é: piperidina > piperazina. A ordem de basicidade dos ligantes para aduto de SuBr\_2 com mesma estequiometria é setequiometria é : 3-cianopiridina > piperidina. A caráter ácido de brometo metálico em aduto com mesma estequiometria e diferente ligantes e: CuBr\_2 tem mais carátar ácido para o ligante piperazina do que o ligante piperidina.

# 4.7.8. Variação de entalpia de formação do complexo iônico no estado gasoso ( $\Delta_{fl}H^{\theta}$ ).

A variação entálpica padrão de formação do complexo iônico no estado gasoso pode ser expressa atravé da reação 4.21.

$$M^{2+}_{(g)} + 2Br_{(g)} + nL_{(g)} = MBr_2.nL_{(g)} \Delta_{fl}H^{\theta}$$
 (4.21)

Os valores de variação entálpica para o processo de formação de complexos iônicos no estado gasoso a partir de íons de metais bivalentes, brometos e os ligantes, todos no estado gasoso podem ser determinados com base na empressão 4.22.

$$\Delta_{\rm fl} \mathcal{H}^{\theta} = \Delta_{\rm f} \mathcal{H}^{\theta}_{\rm (adduct (g))} - \Delta_{\rm f} \mathcal{H}^{\theta}_{\rm (M+2 (g))} - 2 \Delta_{\rm f} \mathcal{H}^{\theta}_{\rm (Br - (g))} - n \Delta_{\rm f} \mathcal{H}^{\theta}_{\rm (L (g))}$$
(4.22)

Em que,  $\Delta_{f} H^{\theta}_{(aduto (g))}$  é a entalpia de formação do aduto em fase gasosa. A variação entálpica de formação do aduto em fase gasosa pode ser determinada com base na expressão proveniente da equação 4.19:

$$\Delta_{f} \mathcal{H}^{\theta}_{(adduct (g))} = \Delta_{r} \mathcal{H}^{\theta}_{(g)} + \Delta_{f} \mathcal{H}^{\theta} (MBr_{2(g)}) + \Delta_{f} \mathcal{H}^{\theta}_{(L(g))}$$

$$(4.23)$$

Tabela 30. Entalpia de formação dos compostos em fase gasosa  $\Delta_f H^{\theta}_{(g)}$ 

Aduto	$\Delta_{\rm f} H^{\theta} ({\rm g}) ({\rm kJmol}^{-1})$
Br <sup>-</sup> (g)	219,07 <sup>a</sup>
Mn <sup>2+</sup> (g)	$2522,0 \pm 0,127^{a}$
Fe <sup>2+</sup> (g)	2751,6 ± 2,327 <sup>a</sup>
Co <sup>2+</sup> (g)	2841,7 ± 3,427 <sup>a</sup>
Ni <sup>2+</sup> (g)	2930,5 ± 1,527 <sup>a</sup>
Cu <sup>2+</sup> (g)	3054,5 ± 2,127 <sup>a</sup>
$Zn^{2+}(g)$	$2781,0 \pm 0,427^{a}$
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (g)	-109 ± 21
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (g)	-27 ± 25
$[CoBr_2 (3-cianopi)_4] (g)$	-1 ± 20
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (g)	-11 ± 26
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ] (g)	-24,7 ± 19
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ] (g)	-177,5 ± 19
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (g)	-217,8 ± 11,7
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (g)	-121,1 ± 13,3
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (g)	-141,6 ± 11,9
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (g)	-122,7 ± 11,6
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)] (g)	-130,1 ± 11,8
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ] (g)	-453,3 ± 12,2
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (g)	-418,2 ± 16,3
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (g)	-502,1 ± 16,2
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (g)	-224,7 ± 14,5
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (g)	-230,92 ± 14,49
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)] (g)	-157,2 ± 14,7
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)] (g)	-348,6 ± 13,7

<sup>a</sup> = [ref.92]

A tabela 30 lista os valores de variação entálpica de formação do aduto na fase gasosa,  $\Delta_f H^{\theta}_{(aduto (g))}$ , enquanto que na tabela 31 há valores relacionados com o processo de formação de complexos iônicos de adutos, no estado gasoso ( $\Delta_{fl} H^{\theta}$ ).

Aduto	$\Delta_{\rm fl} H^{\theta}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
[MnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ](g)	-2701 ± 27
[FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (g)	-3052 ± 30
[CoBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (g)	-2913 ± 27
[NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> ] (g)	-3011 ± 31
[CuBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ] (g)	-2846 ± 20
[ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> ] (g)	-2774 ± 21
[MnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (g)	-2277,2 ± 11,9
[FeBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,5</sub> ] (g)	-2410,1 ± 13,7
[CoBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (g)	-2508,5 ± 12,6
[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (g)	-2578 ± 11,9
[CuBr <sub>2</sub> (pipd)] (g)	-2697,6 ± 12,2
[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ] (g)	-2698,4 ± 12,6
[MnBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (g)	-2549,4 ± 16,4
[FeBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (g)	-2862,9 ± 16,4
[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (g)	-2659,9 ± 14,1
[NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub> ] (g)	-2,770,68 ± 14,87
[CuBr <sub>2</sub> (pipzn)] (g)	-2805,2 ± 15,0
[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)] (g)	-2769,0 ± 13,9

Tabela 31. Valores de variação entálpica padrão de formação do complexo iônico, na fase gasos ( $\Delta_{fl} H^{\theta}$ )

As correlações dos valores de  $\Delta_{fl}H^{\theta}$  com o números atômicos dos metais para os adutos com mesmo estequiometria permite a determinação dos valores de energia de estabilização termodinâmica. As correlações entre as variações entálpicas de formação dos adutos na fase gasosa ( $\Delta_{fl}H^{\theta}$ ) do ligante 3-cianopiridina são indicadas em figura 87. As valores de piperidina e da piperazina em fase gasosa em função do números

atômicos dos metais de mesma estequiometria são indicadas nas figuras 88 e 89, respectivamente.



Figura 88. Gráfico das variações entálpicas de formação dos complexos em fase gasosa, constituídos pelos componentes iônicos dos adutos com o ligante 3-Cianopiridina em função da configuração eletrônica d.



Figura 89. Gráfico das variações entálpicas de formação de complexos em fase gasosa constituídos por componentes iônicos e pelo ligante piperidina, em função da configuração eletrônica d



Figura 90. Gráfico das variações entálpicas de formação dos complexos em fase gasosa, consituídos por componentes iônicos e pelo ligante piperazina, em função da configuração eletrônica d.
## 5. CONCLUSÕES

 As interações dos brometos de metais bivalentes com os ligantes: 3cianopiridina, piperidina e piperazina, resultaram na formação de seus respectivos adutos. A análise elementar dos adutos confirmou a seguinte estequiometria geral:

Os adutos [MBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>n</sub>] (em que, M = Mn(II), Fe, Co(II), Ni(II), Cu(II) ou Zn(II); 3 cianopi = 3-cianopiridina e n = 4 para adutos de: Mn(II), Fe, Co(II) e Ni(II) e n = 2 para adutos de:Cu(II) e Zn(II). Os adutos [MBr<sub>2</sub> (pipd)<sub>n</sub>] (em que, pipd = piperidina; n = 0,5 para os adutos do Mn(II) e do Fe; n = 0,75 para os adutos do Co(II) e do Ni(II); n = 1 para os adutos do Cu(II) e n = 2 para aduto do Zn(II));Os adutos MBr<sub>2</sub>. (pipzn)n (em que, pipzn = piperazina; n = 1,5 para os adutos do: Mn(II), Fe e Ni(II) e n = 1 para adutos de Co(II), Cu(II) e Zn(II)).

- Os espectros na região do infravermelho para os adutos revelam que todos os adutos são formados pela coordenação do nitrogênio dos anéis dos ligantes com os íons metálicos.
- As detereminações dos pontos de fusão e os estudos térmicos do adutos mostram que todos os adutos sintetizados se decompõem com o aquecimento, não sendo encontrados no estado líquido.
- 4. Os valores obtidos para as variações entálpicas padrão de reação (Δ<sub>r</sub>H<sup>θ</sup>) dos adutos mostram que a ordem de acidez dos brometos metálicos é a seguinte: NiBr<sub>2</sub> > FeBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> > CuBr<sub>2</sub>, para os adutos da 3-cianopiridina, enquanto que no caso dos adutos da piperidina é a seguinte: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub>, CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>. Por fim, a ordem de acidez para os adutos de piperazina é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub>. A ordem de basicidade dos ligantes para os adutos de mesma estequiometria é: piperidina > 3-cianopiridina (para os adutos de ZnBr<sub>2</sub>) e piperidina > Piperazina (para os adutos de CuBr<sub>2</sub>)
- 5. Os valores obtidos para as variações entálpicas padrão de formação dos adutos  $(\Delta_f H^{\theta})$  indicam que a ordem de estabilidade dos adutos com mesma estequiometria é: MnBr<sub>2</sub> > FeBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> > CuBr<sub>2</sub>, no caso dos

adutos da 3-cianopiridina, enquanto que é: MnBr<sub>2</sub> > FeBr<sub>2</sub> e CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>, nos casos dos adutos da piperidina. No caso da piperazina tem-se a seguinte ordem: MnBr<sub>2</sub> > FeBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > CuBr<sub>2</sub>;

- 6. Os valores da variação entálpica padrão de decomposição dos adutos ( $\Delta_D H^{\theta}$ ) indicam que a ordem de estabilidade termodinâmica é a seguinte: NiBr<sub>2</sub> > FeBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e ZnBr<sub>2</sub> > CuBr<sub>2</sub>, nos casos dos adutos da 3-cianpiridina, enquanto que nos casos dos adutos do pipiridina, tem-se: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>. Finalmente, ordem de estabilidade para adutos de piperazina é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub>;
- 7. Os valores de variação entálpica padrão retícular ( $\Delta_M H^{\theta}$ ) dos adutos da 3cianopiridina obedecem à ordem de estabilidade como seguinte: FeBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub>. A ordem de estabilidade para os adutos de pipiridina com mesma estequiometria é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>, enquanto que nos casos dos adutos da piperazina a ordem de estabilidade dos adutos é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub>;
- 8. Empregando-se os valores médios das variações entálpicas padrão para as ligações metal-nitrogênio  $\overline{D}(M-N)$ , tem-se a seguinte ordem estabilidade termodinâmica: FeBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> > CoBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub>, considerando-se os adutos com mesma estequiometria para o ligante 3-cinopiridina, enquanto que nos casos dos adutos da piperidina a ordem é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> e CoBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub>. Por fim, a ordem para os adutos de piperazina é: FeBr<sub>2</sub> > MnBr<sub>2</sub> > NiBr<sub>2</sub> e CuBr<sub>2</sub> > ZnBr<sub>2</sub>.

## 6. REFERÊNCIAS

- 1) Dias, A. R.; Simões, J. A.; Teixeira, C.; Airoldi, C.; Chagas, A. P. Estimation of standard enthalpies of formation of crystalline inorganic and organometallic complexes. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *335*, 71-83.
- Dias, A. R.; Simões, J. A.; Teixeira, C.; Airoldi, C.; Chagas, A. P. Estimation of standard enthalpies of formation of inorganic and organometallic compounds. II. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, 319-334.
- 3) Izatt, R. M.; Redd, E. H.; Christensen, J. Applications of solution reaction calorimetry to a wide range of chemical and physical problems. *Thermochim. Acta* **1983**, *64*, 335-372.
- 4) Dunstan, P. O. Thermochemistry of adducts of some bivalent transition metal bromides with aniline. *Thermochimica Acta* **2006**, *441*,1–7.
- 5) Dunstan, P. O. Thermochemical parameters of adducts of cadmium(II) halide with bidentate N- and O- ligands. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *106(2)*, 327–331.
- 6) Liu, M.; Rieser, O. A Copper(I) Isonitrile Complex as a Heterogeneous Catalyst for Azide–Alkyne Cycloaddition in Water. *Org. Lett.* **2011** *13*, 1102–1105
- 7) Ran, X.; Wang, L.; Lin, Y.; Hao, J.; Cao D. Synthesis, characterization and biological studies of Zn(II), Cu(II) and Co(II) complexes with schiff base ligands derived from 2-hydroxy-1-naphthaldehyde and selenomethionine. *Appl. Organometal. Chem.* **2010**, *24*(*10*), 741–747
- 8) Sun, R. W.; Ma, D-L.; Wong, E. L.; Che, C. Some uses of transition metal complexes as anti-cancer and anti-HIV agents. *Dalton Transactions* **2007**,*43*, 4884–4892
- 9) Drago, R. S.; Matwiyoff, N. A. " Acids and Bases" *D. C. Health and Co.* **1968**.
- 10) Lindqvist, I.; Inorganic adduct molecules of oxo-compounds. *Springer Verlag: Berlin* **1963**
- 11) Airoldi C.; Chagas, A. P. Some features of the thermochemistry of coordination compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 29-65.
- 12) Airoldi, C.; Chagas, A. P. A química dos adutos no Brasil: de 1934 a 1981. *Química Nova*, **1983**, *6*, 13-19..
- 13) Jensen, W.B. The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview, *Wiley-Interscience, New York*, **1980**.
- 14) Gutmann, V. ; "The donor-acceptor approach to molecular interation" *Plenum Press: New York*, **1978**.
- 15) Chagas, A. P.; Airoldi, C. Enthalpy of sublimation of adducts an evaluation involving MX<sub>2</sub> .nL (M= Zn, Cd, Hg; X= Cl, Br, I; n= 1, 2, 3; L = organic base containing CO or PO group) adducts. *Polyhedron* **1989**, *8*, 1093-1097.

- 16) Berkinshaw, P. M.; Mortimer C. T. Thermochemistry of gaseous transition metal complexes of group V and VI ligands. *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 101-155.
- 17) Silva, M. A. V. R. da. "Thermochemistry and its applications to chemical and biochemical systems". D. *Reidal Publishing Co.Dordrecht, Holland*, **1984**.
- 18) Hosmane, R. S.; Lim, B. B.; Summers, M. F. Rearrangements in heterocyclic synthesi. 2. Novel transformation of 2-aminonicotinonitrile and anthranilonitrile. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5309-5315.
- 19) Kumar, N.; Singh, G.; Yadav, A. K. Synthesis of some new pyrido[2,3-d] pyrimidines and their ribofuranosides as possible microbial agents. *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 52–56.
- 20) Murata, T.; Shimada, M.; Kadono, H.; Sakakibara, S.; Yoshino, T.; Masuda, T.; Shimazaki, M.; Shintani, T.; Fuchikami, K.; Bacon, K. B.; Ziegelbauer, K. B.; Lowinger, T. B. synthesis and structure - activity relationships of novel IKK-β inhibitors. Part 2. Improvement of in vitro activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004, 14, 4013 - 4017.
- 21) Languist, J. K. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, vol 1, Pergamon Press, Oxford, England, **1984**, 155.
- 22) Alyoubi, A. O., Ageometric features and spectral characteristics of pentaamineruthenium(II) complexes. *Spectrochim. Acta,* **2000**, *A56*, 2397-2404.
- 23) Bajju, G. D. Synthesis and characterization of Copper(II) and Nickle(II) arylcarboxylate complexes with cyanopyridines. *Ind. J. Chem.* **2002**, *41A*, 767-770.
- 24) Dong, Y.; Smith, M. D.; Layland, R. C. Loyelnorg, H. C. Reactions of Cu(hfacac)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (hfacac = Hexafluoroacetylacetonate) with Bidentate Ligands. Preparation, Characterization, and X-ray Structures of the Molecular Complexes Cu(hfacac)<sub>2</sub>(pyrazine)<sub>2</sub> and Cu(hfacac)<sub>2</sub>(3-cyanopyridine)<sub>2</sub> and the One-Dimensional Coordination Polymers Cu(hfacac)<sub>2</sub>(1,2-bis(4-pyridyl)ethane) and Cu(hfacac)<sub>2</sub>(4,4'-trimethylenebipyridine). *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5027-5033.
- 25) Farha, F. Jr.; Iwamoto, R. T. The Preparation and Infrared Examination of the 2-,
  3-, and 4-Cyanopyridine Complexes of Copper(I), Silver(I), and Gold (I)
  Perchlorates. *Inorg. Chem.* 1965, 4, 844-848.
- 26) Finke, P. E.; Oates, B.; Mills, S. G.; MacCoss, M.; Malkowitz, L.; Springer, M. S.; Gould, S. L.; Demartino, J. A.; Carella, A.; Carver, G.; Holmes, K.; Danzeisen, R.; Hazuda, D.; Kessler, J.; Lineberger, J.; Miller, M.; Schleif, W. A.; Emini, E. A. Antagonists of the human CCR5 receptor as anti-HIV-1 agents. Part 4: synthesis and structure–Activity relationships for 1-[N-(Methyl)-N-(phenylsulfonyl)amino]-2-(phenyl)-4-(4-(N-(alkyl)-N-(benzyloxycarbonyl)amino)piperidin-1-yl)butanes. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2001**, *11*, 2475-2479.
- 27) Trabanco, A. A.; Aerts, N.; Alvarez, R. M.; Andres, J. I.; Boeckx, I.; Fernandez, J.; Gomez, A.; Janssens, F. E.; Leenaerts. J. E.; Lucas, A. I. D.; Matesanz, E.;

Steckler, T.; Pullan, S. 4-Phenyl-4-[1H-imidazol-2-yl]-piperidine derivatives as non-peptidic selective δ-opioid agonists with potential anxiolytic/antidepressant properties. Part 2. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 3860-3863.

- 28) Kobayashi, J.; Ishibashi, M. Sphingosine-related marine alkaloids: Cyclic amino alcohols. *Heterocycles. 42*, **1996**, 943-970.
- Boswell, R. F.; Welstead, W. J.; Duncan, R. L.; Johnson, D. N.; Funderburk, W. H. [1-[3-(Phenothiazin-10-yl)propyl]-4-piperidinyl]phenylmethanones, a novel class of long-acting neuroleptic agents. *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 136-139.
- 30) Blackburne, I.D.; Katritzky, A.R.; Takeuchi, Y. Conformation of piperidine and of derivatives with additional ring hetero atoms *Acc. Chem. Res* **1975**, *8*, 300-306.
- 31) Carballeira, L.; Pérez–Juste, I. Influence of calculation level and effect of methylation on axial/equatorial equilibria in piperidines. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 961–976.
- 32) Marcotrigiano, G.; Battistuzzi, R.; Pellacani, G. C. Adducts of Piperidine, Piperazine, Methylpiperazine, and Morpholine with Bis(β-Ketoenolates) of Nickel(II). *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2557-2560.
- 33) Din, S. U.; Umar, M. Thermal stability of bis-piperidine benzoylacetonate of some transition metals. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1999**, *58*, 61-66.
- 34) Ciccarese, A.; Clemente, D. A.; Fanizzi, F. P.; Marzotto, A.; Valle, G. Platinum(II) Complexes of Piperazine (and Derivatives): cis-Diiodo(N-methylpiperazine-N,N')platinum(II). *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1779-1781.
- 35) Niemeyer, H.M. Conformational equilibria in six-membered rings *J. Mol. Struct.* **1979**, *57*, *241*.
- 36) Smekal, Z.; Travnycek, Z.; Mrozimski, J.; Marek, J. Synthesis, structure and magnetic properties of a trinuclear cyano-bridged complex [Cu(bappz)(I-NC)Ni(CN)<sub>2</sub>(I-CN)Cu(bappz)](ClO4)<sub>2</sub> {bappz<sup>1</sup>/<sub>4</sub>1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine} *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 1395-1399.
- 37) Bera, M.; Ribas, J.; Wong, W.T; Ray, D. A chair-piperazine bridged N,Ndimethylformamide coordinated dicopper(II/II) complex obtained via solution transformation of heterocyclic imidazolidine spacer of a new ligand. *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1242-1245.
- 38) Johnstone, N. C.; Aazam, E. S.; Hitchcock, P. B.; Fulton J. R. Synthesis of aluminium complexes bearing a piperazine-based ligand system. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695(2)*, 170–176.
- 39) Marzotto, A.; Clemente, D. A.; Valle, G. Platinum(II) Complexes of Piperazine (and Derivatives): trans-Dichlorobis(N-methylpiperazine-N')platinum(II). *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 27-29.
- 40) Khalaj A, Adibpour N, Shahverdi A. R., Daneshtalab, M. Synthesis and antibacterial activity of 2-(4-substituted phenyl)-3(2H)-isothiazolones. *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 699–705.

- 41) Bali A.; Sharma K.; Bhalla A.;Bala S.; Reddy, D.; Singh, A.; Kumar, A. Synthesis, evaluation and computational studies on a series of acetophenone based 1-(aryloxypropyl)-4-(chloroaryl) piperazines as potential atypical antipsychotics. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 2656-2662.
- 42) Aytemir, M. D.; Calis, U.; Ozalp, M. Synthesis and Evaluation of Anticonvulsant and Antimicrobial Activities of 3-Hydroxy-6-methyl-2-substituted 4H-Pyran-4-one Derivatives. *Arch. Pharm. (Weinheim)* **2004**, *337*, 281-288.
- 43) Sapa, J.; Filipek, B.; Nowinski, L. Antiarrhythmic and hypotensive activities of 1-[2-hydroxy-3-(4-phenyl-1- piperazinyl)propyl]-pyrrolidin-2-one (MG-1(R,S)) and its enantiomers. *Pharmacological Reports* **2011**, 63, 455-463.
- 44) Patel, I. J.; Parmar, S. J. Synthesis and Studies of Novel Optically Active Schiff's Base Derivatives and their Antimicrobial Activities. *E- Journal of Chemistry* **2010**, *7*, 617-623.
- 45) Pietrzycka, A.; Stepniewski, M.; Waskielewicz, A. M.; Marona, H.; Preliminary evaluation of antioxidant activity of some 1-(phenoxyethyl)-piperazine derivatives;ry evaluation of antioxidant activity of some 1-(phenoxyethyl)-piperazine derivatives; Acta Polon. Pharm. *Drug Res.* **2006**, *63*, 19-24.
- 46) Rajabalian, S.; Foroumadi, A.; Shafiee, A.; Emami, S. Functionalized N-(2oxyiminoethyl) piperazinyl quinolones as new cytotoxic agents. *J Pharm. Pharmaceut. Sci.* **2007**, *10*, 153-158.
- 47) Yatsimirskii, K. B., Thermochemistry of Complex Compounds [in Russian], Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow (**1951**).
- 48) Vasil'ev, V. P., Thermochemistry of complex compunds. *Theo. Exp. Chem.* **1991**, *27*, 242-246.
- 49) Ashcroft, S. Z.; Mortimer, C. T., Thermochemistry of Transition Metal Complexes, London-New York (**1970**).
- 50) Christensen, F. F.; Izatt, R. M. Handbook of Metal-Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities, Marcel Dekker, New York (**1970**).
- 51) Ashcroft, S. J. The thermochemistry of complexes of N-substituted thioureas with cobalt(II) and nickel(II) chlorides. *J. Chem. Thermodynamics* **1971**, *3*, 853–859.
- 52) Skinner H. A.; Connor, J. A. Metal—ligand bond-energies in organometallic compounds. Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 1, pp. 79—88, 1985.
- 53) Kon'kova, T.S. Matyushin, Y. N. Miroshnichenko, E. A. Vorob'ev, A.B. The thermochemical properties of transition metal complex salts with 1,5-diaminotetrazole. Russian *Journal of Physical Chemistry B*, **2009**, *3*, 987–989.
- 54) Dunstan, P. O. Thermochemistry of adducts of some transition metals(II)bromides with pyridine N-oxide. *Thermochim. Acta* **2004**, *409*, 19-24.
- 55) MacQuarrie, D. A.; Simon, J. D. Molecular Thermodynamics, University Science Books, **1999**, pp. 208, Sausalito.
- 56) Mortimer, C. T., "Reaction Heats and Bond Strengths" *Pergamon press*, (**1962**).

- 57) Drago, R. S.; Matmiyoff, N. A., "Acids and Basis" *Rayton education Company* 1958.
- 58) Dunstan, P. O.; Khan, A. M. Thermochemistry of 3-Cyanopyridine Adducts of Some Bivalent Transition Metal Bromides. *J. Chem. Eng. Data.* **2012**, 57, 1653-1658.
- 59) Dunstan, P. O. Thermochemistry of some adducts of Indium(III) chloride with neutral donors. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *97*, 755–760.
- 60) Pombeiro, A. J.L. O., "Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial", Fundação Calouste Gul Benkin, Lisboa, **1980**, 278.
- 61) Dunstan, P. O. Thermochemistry of adducts of tin(IV) chloride with heterocyclic bases. *Thermochimica Acta* **2003**, *398*, 1-7.
- 62) Vogel, A. I. A textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Oxford Pergamon Press **1973**, pp. 322.
- 63) Faschka, H. A. "EDTA Titration : An introduction to theory and practice" Pergamon Press, **1964**.
- 64) Operator's manual, 951, thermogravimtric Analyzer(TGA), Thermal Analyzers (Dupont), **1982**, 18.
- 65) Wadso, Science Tools: the LKB Instrument Journal **1966**, *13*, 33.
- 66) Gunn, S. R. On the calculation of the corrected temperature rise in isoperibol calorimetry. Modifications of the Dickinson extrapolation method and treatment of thermistor- thermometer resistance values. *J. Chem. Thermodynamic* **1971**, *3*, 19-34.
- 67) Sunner, S.; Wadso, I. On the Design and Efficiency of Isothermal Reaction Calorimeters. *Acta. Chem. Scand.* **1959**, *13*, 97-108.
- 68) Dickinson, H. C. Combustion Calorimetry and the heats of combustion of cane sugar, benzoic acid and naphthalene. *Bulletin of the Bureau of Standards* **1914**, *11*, pp.223
- 69) Gonçalves, A. S. Síntese e caracterizção de compostos de adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil) acetamida. Tese de Mestrado, IQ, **1976**.
- 70) Jorge, R. A., "Termoquímica dos adutos entre trifenilfosfinóxido e cloreto de Zinc, Cádmio, e Mercúrio(II)", Tese de mestrado IQ-UNICAMP, **1976**.
- 71) Assunção, F. P. "Sínthese, catactarezição e térmoquimica dos adutos entre Metil, N-N-dimetil, tetrametiluréia com haletos de Zn, Cd e Hg(II), Tese de doutorado, IQ-UNICAMP, **1980**.
- 72) Santos, M. R. M. C. "Estudo termoquímico de adutos de uréia com haletos de Zn, Cd e Hg(II)", Tese de metrado IQ-UNICAMP, **1978**.
- 73) Silva, M. L. C. P. "Termoquímica de adutos de ligantes heterocíclicos com cloretos de Zn, Cd e Hg", Tese de doutorado, IQ-UNICAMP, **1985**.

- 74) Assunção, F. P., Síntese, caracterização e termoquímica de adutos entre metil, N,N'-dimetil e tetrametilureia com haletos de zinco, cadmio e mercúrio-II. Tese de doutorado, IQ, unicamp, **1980** pp. 41.
- 75) Perry, D. L., Handbook of Inorganic Compounds, Second Edition CRC Press; 2011.
- 76) Luying, S.; Zhitand, H., Aromatic and heterocyclic nitriles and their polymers XVII. The polymerization kinetics of cyanopyridines and characterization of the former polymer. *Chinese journal of polymer sciences*, **1990**, *8*, 371-376.
- 77) Rubiralta, M.; Giralt, E.; Díez, A., Piperidine: structure, preparation, reactivity, and synthetic applications of piperidine and its derivative, Elsevier, Amsterdam, **1991**, pp.2.
- 78) Sharma, S.; Anand, A., Approaches to design and synthesis of antiparasitic drugs. Elsevier amsterdam, **1997**, pp.154.
- 79) Dunstan, P. O. Thermochemistry of Morpholine adducts of some bivalent transition metal Bromides. *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 842-846.
- Brown, T. L.; Kubota, M. Molecular addition compounds of tin(IV) chloride. I.
   Interaction with benzonitriles in benzene solution. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, *83*, 331.
- 81) Dunstan P. O. Thermochemistry of 4-Cyanopyridine adducts of some bivalent transition bromides. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1554-1557.
- 82) Marcotrigiano, G.; Battistuzzi, R.; Pellacani, G. C.; Adducts of Piperidine, Piperazine, Methylpiperazine, , and Morpholine with Bis(b-Ketoenolates) of Nickel(II).*Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2557-2560.
- 83) Dunstan, P. O.; Thermochemical parameters of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline adducts of some divalent transition metal bromides. *Natural Science* **2011**, *3*, 535-541.
- 84) Lever, A. B. P. Electronic spectra of some transition metal complexes. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 711–712.
- West, D. X.; Severns, J. C.; Pannell, L. K. Cobalt(II) complexes of the 2aminopicoline N-oxides and 2-amino-4, 6-lutidine N-oxide. *Transition Met. Chem.* 1988, 13, 45–49.
- 86) Brown, D. H.; Kenyon, D.; Sharp, D. W. A. The thermal decomposition of some pyridine N-oxide and substituted pyridine Noxide complexes of manganese(II), cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) halides. *J. Chem. Soc.(A)* **1969**, 1474–1477.
- 87) Bolster, M. W. G. The coordination chemistry of aminophosphinoxid and related compounds. Ph.D. Thesis, Leiden University, Leiden, **1972**; pp 88, 89, 95, 98, 100.
- 88) Reedijk, J.; Van Leeuwem, P. W. N. M.; Groenveld, W. L. A semiempirical energy-level diagram for octahedral nickel(II) complexes. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1968**, *87*, 129–14.

- 89) West, D. X.; Severns, J. C. Cobalt(II) complexes of the 2-aminopicoline N-oxide and 2-amino-4,6-lutidine N-oxide. Transit. Met. Chem. **1988**, *13*, 45–49.
- 90) Herington, E. F. G., Pure Appl. Chem., **1974**, *40*, 391-472.
- 91) Dunstan P. O. Thermochemistry of adducts of some bivalent transition metal bromides with triphenylphosphine. *Thermochimica Acta* **2005**, *437*, 100–105.
- Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Bailey, S. M.; Churney, K. L.; Nutall, R. L. NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1982**, *11*, Suppl. 2.
- 93) Dunstan, P. O. Thermochemistry of adducts of Co (II) acetylacetonate with heterocyclic bases. *Thermochimica Acta* **1997**, *303*, 209-218.
- 94) Airoldi, C.; Chagas, A. P.; Assunção, F. P.; Thermochemical study of adducts of methylurea with zinc, cadmium, and mercury halides. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2132-2136.
- 95) Dunstan, P. O.; Thermochemical parameters of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline adducts of some divalent transition metal bromides. *Natural Science* **2011**, *3*, 535-541.

## APÊNDICE

(Dados experimentais obtidos nas determinações calorimétricos)

Tabela 32. Variação da entalpia do processo:

MnBr <sub>2</sub> (s)	+ HCI $(1,2 \text{ molL}^{-1})$ = MnBr <sub>2</sub> (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
10,50	4,89 x 10 <sup>-4</sup>	-1,23
20,9	9,73 x 10 <sup>-4</sup>	-2,91
23,6	10,99 x 10 <sup>-4</sup>	-3,09
39,6	18,44 x 10 <sup>-4</sup>	-5,72
	$\Delta_1 H^{\theta} = -30,01 \pm 0,78 \text{ kJmol}1^{-1}$	

3 1 1

Tabela 33. Variação da entalpia do processo:

3-cianopiridina (s) + MnBr<sub>2</sub> (sol.) = [MnBr<sub>2</sub> (3-cianopi.)<sub>4</sub>] (sol.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
20,60	4,89 x 10 <sup>-5</sup>	+1,63
31,02	7,45 x 10⁻⁵	+2,40
45,77	10,99 x 10⁻⁵	+3,56
	$\Lambda_2 H^{\theta} = 32.49 \pm 0.25 \text{ kJmc}$	bl1 <sup>-1</sup>

Tabela 34. Variação da entalpia do processo:

 $MnBr_2(3-cianopi)_4(s) + HCI(1,2 molL^{-1}) = MnBr_2(3-cianopi)_4(sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
3,50	0,59	0,14
5,30	0,84	0,23
13,00	2,06	0,52
	$\Delta_3 H^{\theta} = 25,69 \pm 0,56 \text{ kJmol}$	-1

Tabela 35. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)	
25,6	11,82	-8,81	
24,0	11,13	-8,39	
19,6	9,09	-6,72	
7,8	3,62	-2,55	
	$\Delta_1 H^0 = -74,55 \pm 0,5$	5 kJmol1 <sup>-1</sup>	

 $FeBr_2(s) + HCl (1,2 molL^{-1}) = FeBr_2(sol.)$ 

Tabela 36. Variação da entalpia do processo:

3-cianopiridina (s) +  $FeBr_2$  (sol.) =  $FeBr_2$  (3-cianopi)<sub>4</sub> (sol.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
46,3	11,13	3,77
37,9	9,09	2,89
49,2	11,82	3,75
	$\Delta_2 H^{\theta} = 32,52 \pm 1,18 \text{ km}$	Jmol1 <sup>-1</sup>

Tabela 37. Variação da entalpia do processo:

FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> (s)	+ HCl $(1,2 \text{ molL}^{-1})$ =	FeBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> (sol.)
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
17,5	2,76859308	0,95
13,8	2,18323340	0,74
6,8	1,07579617	0,36
	$\Delta_3 H^{\theta} = 33,36 \pm 0,57$	kJmol <sup>-1</sup>

Tabela 38. Variação da entalpia do processo:

CoBr <sub>2</sub> (s) + HCl (1,2 m	$rolL^{-1}$ ) = CoBr <sub>2</sub> (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
15,4 mg	7,04	-3,71
19,8 mg	9,05	-4,41
35.1 mg	16,05	-7,91

 $\Delta_1 H^{\theta} = -49,61 \pm 0,86 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 39. Variação da entalpia do processo:

3-cianopiridina (s) + CoBr<sub>2</sub> (sol.) = CoBr<sub>2</sub> (3-cianopi)<sub>4</sub> (sol.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
29,3	7,04	2,24
51,8	12,43	4,00
45,3	10,88	3,75

Tabela 40. Variação da entalpia do processo:

 $CoBr_2(3-cianopi)_4$  (s) + HCl (1,2 molL<sup>-1</sup>) =  $CoBr_2(3-cianopi)_4$  (sol.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
10,6	1,67	0,84
8,9	1,40	0,73
22,1	3,48	1,78

 $\Delta_3 H^{\theta} = 51,18 \pm 0,26 \text{ kJmol}^{-1}$ 

$NiBr_2(s) + HCI(1,2 molL^{-1})$	= $NiBr_2$ (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
18,1	8,28	-4,64
27,4	12,54	-7,22
47,5	21,74	-12,71

Tabela 41. Variação da entalpia do processo:

 $\Delta_1 H^{\theta}$ = -58,02 ± 0,52 kJmol1<sup>-1</sup>

Tabela 42. Variação da entalpia do processo:

3-cianopiridina (s) + NiBr <sub>2</sub> (sol.) = NiBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>4</sub> (sol.)			
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)	
13,3	3,20	1,04	
30,3	7,26	2,48	
52,2	12,54	4,07	

 $\Delta_2 H^{\theta} = 32.86 \pm 0.49 \text{ kJmol1}^{-1}$ 

Tabela 43. Variação da entalpia do processo:

 $NiBr_2(3-cianopi)_4(s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = NiBr_2(3-cianopi)_4(sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
7,6	1,20	0,62
15,4	2,42	1,37
20,9	3,29	1,78

 $\Delta_3 H^{\theta} = 54,69 \pm 0,96 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 44. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
32,3	14,46	-2,41
21,1	9,45	-1,56
10,07	4,79	-1,00
18,5	8,28	-1,58

 $CuBr_2(s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = CuBr_2(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta}$ = -17,32 ± 0,73 kJmol1<sup>-1</sup>

Tabela 45. Variação da entalpia do processo:

3-cianopiridina (s)	+ $CuBr_2(sol.) = CuBr_2(3-ciano)$	pi) <sub>2</sub> (sol.)
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
17,2	8,28	1,28
30,1	14,46	2,40
10,0	4,79	0,78
41,1	19,74	3,43

 $\Delta_2 H^{\theta} = 16,92 \pm 0,35 \text{ kJmol1}^{-1}$ 

Tabela 46. Variação da entalpia do processo:

 $CuBr_2(3-cianopi)_2(s) + HCI(1,2 molL^{-1}) = CuBr_2(3-cianopi)_2(sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
14,9	3,45	1,58
11,6g	2,69	1,26
9,0	2,09	0,86
8,4	1,95	0,82

 $\Delta_3 H^{\theta} = 44,86 \pm 1,24 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 47. Variação da entalpia do processo:

$ZnBr_{2}(s) + HCI(1,2 molL^{-1})$	$= ZnBr_2(sol.)$	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
57,4	25,49	-11,48
39,8	17,71	-8,52
34,6	15,37	-6,47

 $\Delta_1 H^{\theta} = -48,78 \pm 1,19 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 48. Variação da entalpia do processo:

3-cianopiridina (s)	$ZnBr_2(sol.) = ZnBr_2(3-cianopi)_2(sol.)$		
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)	
23,25	11,17	5,14	
36,8	17,67	8,16	
53,1	25,49	11,53	
	$\Delta_2 H^{\theta} = 45.59 \pm 0.31 \text{ kJmol}1^{-1}$		

Tabela 49. Variação da entalpia do processo:

ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> (s)	+ HCI (1,2 molL <sup>-1</sup> ) =	=	ZnBr <sub>2</sub> (3-cianopi) <sub>2</sub> (so	l.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
31,2	7,20	3,50
17,0	3,92	1,81
11,7	2,70	1,67
	$\Delta_3 H^{\theta} = 49,49 \pm 2,97 \text{ kJmol}^{-1}$	

Tabela 50. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
64,5	30,03	-8,43
98,1	45,73	-13,87
48,5	22,58	-6,23
47,1	21,93	-6,63

 $MnBr_{2}(s) + HCI(1,2 molL^{-1}) = MnBr_{2}(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta}$ = -29,53 ± 0,68 kJmol1<sup>-1</sup>

Tabela 51. Variação da entalpia do processo:

Piperidina (I)	+ $MnBr_2(sol.) = [MnBr_2(pipd)_0]$	<sub>0,5</sub> ] (sol.)
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
19,4	45,73	-1,39
7,3	17,26	-4,89
12,8	30,03	-8,93
9,6	22,58	-8,60
9,3	21,93	-4,08
	$\Delta_2 H^{\theta} = -29.72 \pm 2.38  \mathrm{k}_{\mathrm{s}}$	Jmol1 <sup>-1</sup>

Tabela 52. Variação da entalpia do processo:

 $[MnBr_2(pipd)_{0,5}] (s) + HCl (1,2 molL^{-1}) = [MnBr_2(pipd)_{0,5}] (sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
19,7	7,65	-3,68
18,1	7,03	-3,13
14,9	5,79	-2,81
9,8	3,81	-1,59

 $\Delta_3 H^{\theta} = -46,45 \pm 1,30 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 53. Variação da entalpia do processo:

$m (mg)$ $n (10^5 mol)$ $Q_r (joules)$ 44,120,45-15,7690,942,15-31,5235,516,46-12,3848,922,67-16,90	- ( )	, ,	
44,120,45-15,7690,942,15-31,5235,516,46-12,3848,922,67-16,90	m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
90,942,15-31,5235,516,46-12,3848,922,67-16,90	44,1	20,45	-15,76
35,5       16,46       -12,38         48,9       22,67       -16,90	90,9	42,15	-31,52
48,9 22,67 -16,90	35,5	16,46	-12,38
	48,9	22,67	-16,90

 $FeBr_2(s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = FeBr_2(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta}$ = -75,10 ± 0,47 kJmol1<sup>-1</sup>

Tabela 54. Variação da entalpia do processo:

Piperidina (I)	+	FeBr <sub>2</sub> (sol.)	=	$[FeBr_2(pipd)_{0,5}](sol.)$	
m (mg)				n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
7,0				16,55	-5,19
8,7				20,45	-6,10
9,6				22,67	-8,20
7,0				16,46	-6,59
		0		1	

 $\Delta_2 H^{\theta} = -34,19 \pm 2,19 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 55. Variação da entalpia do processo:

 $[FeBr_2(pipd)_{0,5}](s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = [FeBr_2(pipd)_{0,5}](sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
37,1	14,40	-10,03
12,4	4,80	-1,96
25,3	9,80	-5,52
21,0	8,13	-3,41
	$\Delta_3 H^{\theta} = -60,05 \pm 6,55 \text{ kJm}$	ol <sup>-1</sup>

Tabela 56. Variação da entalpia do processo:

	E	
m (mg)	n (10⁻⁵ mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
37,3	17,05	-12,44
46,2	21,12	-15,63
29,6	13,53	-9,79
64,0	29,26	-22,28
21,1	9,65	-8,64
42,9	19,61	-13,40
	$\Delta_1 H^{\theta} = -74,22 \pm 1,87 \text{ kJmol}^{-1}$	

 $CoBr_2(s) + HCI(1,2 molL^{-1}) = CoBr_2(sol.)$ 

Tabela 57. Variação da entalpia do processo:

Piperidina (I) + CoBr <sub>2</sub> (so	ol.) = $[CoBr_2 (pipd)_{0,75}]$ (sol.)	)
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
10,9	17,05	-9,33
6,2	9,64	-4,43
14,4	21,11	-11,69
8,9	13,53	-7,82

 $\Delta_2 H^{\theta} = -54,72 \pm 1,73 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela58. Variação da entalpia do processo:

 $[CoBr_2 (pipd)_{0,75}]$  (s) + HCl (1,2 molL<sup>-1</sup>) =  $[CoBr_2 (pipd)_{0,75}]$  (sol.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
8,2	2,90	-2,24
33,1	11,71	-8,99
14,5	5,13	-3,68
21,0	7,43	-4,84
	$\Delta_3 H^{\theta} = -73,39 \pm 2,87 \text{ kJmc}$	l <sup>−1</sup>

Tabela 59. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
16,8	7,69	-2,60
20,2	9,24	-3,37
45,1	20,64	-7,54
14,2	6,50	- 2,97
29,5	13,50	- 4,39

 $NiBr_2(s) + HCI(1,2 molL^{-1}) = NiBr_2(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta} = -35,88 \pm 1,44 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 60. Variação da entalpia do processo:

Piperidina (I)	+	NiBr <sub>2</sub> (sol.)	=	$[NiBr_2 (pipd)_{0,75}] (sol.)$	
m (mg)				n (10 <sup>-5</sup> mol)	Qr (joules)
8,3				13,50	-6,10
7,7				15,01	-7,54
12,2				20,64	-10,90
4,8				6,50	-3,32
		$\Lambda_2 H^0$	= -	50.50 + 1.85 kJmol1 <sup>-1</sup>	

Tabela 61. Variação da entalpia do processo:

$[NiBr_2(pipd)_{0,75}](s)$	+ HCl (1,2 molL <sup>-1</sup> ) =	[NiBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>0,75</sub> ] (sol.)
----------------------------	-----------------------------------	--

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
9,0	3,19	-2,98
8,5	3,02	-2,76
13,6	4,83	-4,50
18,6	6,60	-6,07
28,1	9,97	-8,45
	$\Delta_3 H^{\theta} = -88,32 \pm 1,91 \text{ kJm}$	ol <sup>-1</sup>

Tabela 62. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
37,8	16,92	-4,26
32,4	14,51	-3,43
19,0	8,51	-2,25
26,7	11,95	-2,41

 $CuBr_{2}(s) + HCl (1,2 molL^{-1}) = CuBr_{2}(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta} = -23,84 \pm 1,17 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 63. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
10,9	11,95	-9,13
16,5	16,92	-14,04
28,9	31,25	-26,19
11,8	14,99	-10,63

Piperidina (I) +  $CuBr_2$  (sol.) = [ $CuBr_2$  (pipd)] (sol.)

 $\Delta_2 H^{\theta} = -82,21 \pm 2,67 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 64. Variação da entalpia do processo:

 $[CuBr_2(pipd)]$  (s) + HCl (1,2 molL<sup>-1</sup>) =  $[CuBr_2(pipd)]$  (sol.)

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
12,2	3,95	-0,18
24,9	8,07	-0,38
40,2	13,03	-0,67
21,7	7,03	-0,25
	$\Delta_3 H^{\theta} = -4,78 \pm 0,33 \text{ kJmc}$	bl <sup>-1</sup>

Tabela 65. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10⁻⁵ mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
17,1	7,59	-3,20
21,6	9,59	-4,04
35,9	15,94	-7,21
11,6	5,15	-2,14
16,7	7,42	-3,12
17,0	7,55	-3,29
9,9	4,40	-1,70

 $ZnBr_2(s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = ZnBr_2(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta} = -43,53 \pm 0,70 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 66. Variação da entalpia do processo:

Piperidina (I)	+ $ZnBr_2(sol.) =$	[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ] (sol.)	
m (mg)		n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
27,1		15,94	-20,71
12,6		7,42	-9,88
20,0		11,77	-15,00
7,5		4,40	-5,74

 $\Delta_2 H^{\theta}$ = -129,60 ± 0,99 kJmol1<sup>-1</sup>

$[ZnBr_2(pipd)_2](s)$	+ HCI (1,2 molL <sup>-1</sup> ) =	[ZnBr <sub>2</sub> (pipd) <sub>2</sub> ] (sol.)
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
10,1	2,55	-1,25
16,3	4,12	-1,82
11,7	2,96	-1,30
31,8	8,04	-3,80

Tabela 67. Variação da entalpia do processo:

 $\Delta_3 H^{\theta} = -46,58 \pm 0,87 \text{kJmol}^{-1}$ 

Tabela 68. Variação da entalpia do processo:

$MnBr_{2}(s) + HCI (1,2 molL^{-1})$	= MnBr <sub>2</sub> (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
44,8	20,86	-6,34
13,6	6,33	-1,83
15,5	7,22	-2,06
16,7	7,78	-2,25
18,3	8,52	-2,44

 $\Delta_1 H^{\theta} = -29,46 \pm 0,43 \text{ kJmol1}^{-1}$ 

Tabela 69. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
10,4	7,22	-9,38
7,6	6,61	-7,47
9,6	7,78	-8,83
11,1	8,52	-9,32

Piperazina (s) +  $MnBr_2$  (sol.) =  $[MnBr_2(pipzn)_{1.5}]$  (sol.)

 $\Delta_2 H^{\theta}$ = -115,86 ± 4,51 kJmol1<sup>-1</sup>

Tabela 70. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
18,1	5,26	-2,48
23,6	6,86	-3,14
25,4	7,38	-3,42
36,1	10,49	-4,77

 $[MnBr_2(pipzn)_{1,5}]$  (s) + HCl (1,2 molL<sup>-1</sup>) =  $[MnBr_2(pipzn)_{1,5}]$  (sol.)

 $\Delta_3 H^{\theta} = -45,90 \pm 0,34 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 71. Variação da entalpia do processo:

-

$FeBr_2(s) + HCI(1,2 r)$	$molL^{-1}$ ) = FeBr <sub>2</sub> (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
20,5	9,50	-6,21
24,1	11,17	-7,97
27,8	12,89	-9,45
38,1	17,67	-12,51
	$\Delta_1 H^{\theta} = -70,81 \pm 1,34 \text{ kJmol}1$	-1

Tabela 72. Variação da entalpia do processo:

 $Piperazina (s) + FeBr_{2} (sol.) = [FeBr_{2} (pipzn)_{1,5}] (sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
12,6	9,50	-12,02
20,6	16,46	-20,59
13,0	11,17	-12,26
16,5	12,89	-16,84

 $\Delta_2 H^{\theta} = -123,77 \pm 4,15 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 73. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
7,3	2,12	-1,78
12,5	3,62	-2,92
21,0	6,09	-4,89
15,9	4,61	-3,85
17,6	5,10	-4,09
	<u>^</u>	

 $[FeBr_2(pipzn)_{1,5}](s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = [FeBr_2(pipzn)_{1,5}](sol.)$ 

 $\Delta_3 H^{\theta} = -81,10 \pm 0,73 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 74. Variação da entalpia do processo:

$CoBr_2(s) + HCI(1,2 mc)$	$olL^{-1}$ ) = CoBr <sub>2</sub> (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q, (joules)
23,5	10,74	-7,09
5,1	2,33	-1,42
20,1	9,19	-6,26
15,7	7,18	-4,86
37,2	17,01	-11,37

 $\Delta_1 H^0 = -66,91 \pm 0,46 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 75. Variação da entalpia do processo:

Piperazina (s)	+	$CoBr_2(sol.) =$	[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (sol.)		
m (mg)			n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)	
11,3			10,74	-10,68	
8,6			8,46	-8,30	
6,6			7,18	-6,91	

 $\Delta_2 H^{\theta} = -98,36 \pm 0,85 \text{ kJmol1}^{-1}$ 

Tabela 76. Variação da entalpia do processo:

[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (s)	+ HCI (1,2 molL <sup>-1</sup> )	=	[CoBr <sub>2</sub> (pipzn)] (sol.)
---------------------------------	---------------------------------	---	------------------------------------

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
7,4	2,43	-1,88
9,4	3,08	-2,47
17,6	5,77	-4,71
20,8	6,82	-5,38
24,7	8,10	-6,61

 $\Delta_3 H^{\theta} = -80,58 \pm 0,66 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 77. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
40,5	18,57	-13,38
46,5	21,28	-14,91
57,6	26,36	-19,88
25,8	11,80	-8,58
	$\Delta_1 H^{\theta} = 72,50 \pm 0,69 \text{ kJmol}1^{-1}$	

 $NiBr_2(s) + HCl (1,2 molL^{-1}) = NiBr_2(sol.)$ 

Piperazina (s) + NiBr <sub>2</sub> (sol.)	= $NiBr_2(pipzn)_{1,5}]$ (sol.)	
m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
27,5	18,57	-20,14
19,6	14,46	-15,56
16,1	12,58	-12,86
14,1	10,34	-12,14

Tabela 78. Variação da entalpia do processo:

 $\Delta_2 H^{\theta} = -108,17 \pm 2,45 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 79. Variação da entalpia do processo:

$[NiBr_2(pipzn)_{1,5}]$ (s)	+ HCI (1,2 molL <sup>-1</sup> )	=	NiBr <sub>2</sub> (pipzn) <sub>1,5</sub>	] (sol.)
-----------------------------	---------------------------------	---	--	----------

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
4,5	1,29	-1,40
11,7	3,36	-3,74
14,1	4,05	-4,18
16,8	4,83	-5,52
26,1	7,51	-8,78
		. 1

 $\Delta_3 H^0 = -113,55 \pm 2,45 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 80. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10⁻⁵ mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
15,3	6,85	-1,99
16,0	7,16	-1,92
42,6	19,07	-4,10
	$\Delta_1 H^{\circ} = -22,87 \pm 1,87 \text{ kJmol}1^{-1}$	

 $CuBr_2(s) + HCl (1,2 molL^{-1}) = CuBr_2(sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
7,4	8,99	-7,37
23,7	25,29	-22,62
6,1	7,16	-5,97
6,8	6,85	-6,39
18,0	19,07	-17,68
19,7	21,04	-17,62
- )	; • -	,

Tabela 81. Variação da entalpia do processo:

Piperazina (s) +  $CuBr_2$  (sol.) =  $[CuBr_2(pipzn)]$  (sol.)

 $\Delta_2 H^{\theta} = -88,15 \pm 1,68 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 82. Variação da entalpia do processo:

 $[CuBr_2(pipzn)](s) + HCl(1,2 molL^{-1}) = [CuBr_2(pipzn)](sol.)$ 

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
8,1	2,62	-0,58
24,2	7,82	-1,01
19,4	6,27	-0,92
32,2	10,47	-1,63
	0	_

 $\Delta_3 H^{\theta} = -14,88 \pm 1,00 \text{ kJmol}^{-1}$ 

Tabela 83. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
11,4	5,06	-1,96
26,6	11,81	-4,94
19,3	8,57	-3,66
54,2	24,07	-10,22

 $ZnBr_{2}(s) + HCI(1,2 molL^{-1}) = ZnBr_{2}(sol.)$ 

 $\Delta_1 H^{\theta} = -39,85 \pm 1,46 \text{ kJmol}1^{-1}$ 

Tabela 85. Variação da entalpia do processo:

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
11,4	12,21	-9,89
5,2	5,06	-5,05
10,3	11,81	-9,89
10,9	12,03	-8,89
22,9	24,07	-20,90

 $Piperazina (s) + ZnBr_2 (sol.) = [ZnBr_2 (pipzn)] (sol.)$ 

 $\Delta_2 H^{\theta}$ = -84,08 ± 2,57 kJmol1<sup>-1</sup>

Tabela 86. Variação da entalpia do processo:

[ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)] (s)	+ HCI (1,2 molL <sup>-1</sup> )	= [ZnBr <sub>2</sub> (pipzn)] (sol.)
---------------------------------	---------------------------------	--------------------------------------

m (mg)	n (10 <sup>-5</sup> mol)	Q <sub>r</sub> (joules)
22,5	7,23	-2,42
19,6	6,30	-2,14
7,6	2,44	-0,85
18,2	5,85	-2,10
21,1	6,78	-2,42

 $\Delta_3 H^{\theta} = -34,65 \pm 0,52 \text{ kJmol}^{-1}$