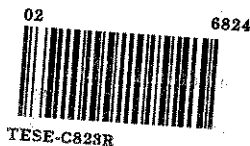


"Este exemplar com a redação final da Tese defendida por Creusa Maieru Macedo Costa e aprovada pelas Comissões Julgadoras"

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química



"Reação de Quelatos N-Aciltiourêias De Ni(II), Zn(II) e Cd(II) com Algumas Bases Nitrogenadas"

Creusa Maieru Macedo Costa

Tese de Doutorado

Orientador: Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem

Campinas - 1985

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Ao José Luiz.
Aos meus filhos, Gustavo
e Gabriel.*

Agradeço,

Ao Prof.Dr. Yoshitaka Gushikem pela orientação segura, pelas discussões e constante interesse pelo desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Estadual de Maringá e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos CAPES-PICD.

À Direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas condições oferecidas para a execução deste trabalho.

À Direção do Centro de Pesquisas da RHODIA S/A - Paulínia, pelas análises elementares obtidas.

À Profa.Dra. Anita Jocelyne Marsaioli e ao Sr. Carlos Kaiser, pela obtenção dos espectros de RMN-¹³C.

A todos os professores, colegas e funcionários que auxiliaram direta ou indiretamente na realização deste trabalho, em especial ao aluno de Iniciação Científica, Helder Pantarotto.

Ao Prof.Dr. Yoshio Kawano, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela obtenção dos espectros Raman.

ÍNDICE

RESUMO	01
ABSTRACT	03
I. <u>INTRODUÇÃO</u>	05
1. <u>Considerações Gerais</u>	05
2. <u>Objetivos do Trabalho</u>	07
II. <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	09
1. <u>Preparação dos Compostos</u>	09
1.a) Benzoilisotiocianato	09
1.b) Aril e Acil-tiouréias	09
1.c) Quelatos	10
1.d) Adutos	11
2. <u>Procedimento Analítico e Pontos de Fusão</u>	12
2.a) Determinação Quantitativa dos Metais	12
2.b) Análises Elementares de C, N e H	12
2.c) Pontos de Fusão	12
3. <u>Medidas Espectrofotométricas</u>	13
4. <u>Medidas Calorimétricas</u>	13
4.a) Medidas Calorimétricas dos Adutos de Ni(debt) ₂ e Ni(ppbt) ₂ com Piridina, β- e γ-picolina, Piperi dina e Pirazol	13
4.b) Medidas Calorimétricas dos Adutos de Zn(dfbt) ₂ e Cd(dfbt) ₂ com Piridina, β- e γ-picolina e Piperi dina	14

5. <u>Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Car-</u> <u>bono-13</u>	15
6. <u>Espectros Infra-vermelho e Raman</u>	15
7. <u>Termogravimetria</u>	16
III. <u>RESULTADOS, CÁLCULOS E DISCUSSÃO</u>	17
1. <u>Resultados Analíticos</u>	17
2. <u>Constantes de Equilíbrio e Dados Termoquímicos</u>	17
2.a) Adutos de Ni(debt) ₂ e Ni(ppbt) ₂ com as Bases Ni- trogenadas	17
2.b) Adutos de Zn(dfbt) ₂ e Cd(dfbt) ₂ com as Bases Ni- trogenadas	31
3. <u>Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de</u> <u>Carbono-13</u>	48
4. <u>Espectroscopia Vibracional</u>	57
5. <u>Termogravimetria</u>	66
IV. <u>CONCLUSÕES</u>	70
V. <u>APÊNDICES</u>	71
<u>Apêndice - A</u>	72
<u>Apêndice - B</u>	81
<u>Apêndice - C</u>	91
<u>Apêndice - D</u>	102
<u>Apêndice - E</u>	113
<u>Apêndice - F</u>	127
<u>Apêndice - G</u>	135

Apêndice - H

143

Apêndice - I

144

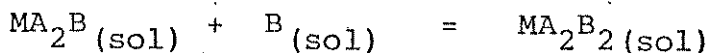
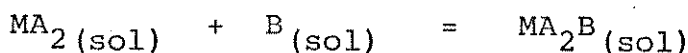
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

158..

RESUMO

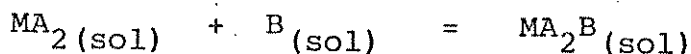
Sintetizamos os bis-quelatos metálicos (N,N -dietil - N'-benzoiltiouréia) Ni(II), (piperidil-N'-benzoiltiouréia)Ni(II), (N,N-difenil-N'-benzoiltiouréia) Zn(II) e Cd(II) e a partir daí obtivemos uma série de adutos com algumas bases nitrogenadas.

Através dos métodos calorimétrico (quebra de ampola) e espectrofotométrico, determinamos os dados termoquímicos e as constantes de estabilidade para a formação dos adutos de níquel, em solução de 1,2-dicloroetano, considerando os equilíbrios:



onde M = Ni(II), A = dietil- e piperidil-N'-benzoiltiouréia e B = bases nitrogenadas: piridina, β-picolina, γ-picolina, piperidina e pirazol.

Para os adutos de zinco e cádmio, essas determinações foram feitas por titulação calorimétrica, em solução de tolueno, considerando-se o equilíbrio:



sendo M = Zn(II) e Cd(II), A = difenil-N'-benzoiltiouréia e B = piridina, β-picolina, γ-picolina e piperidina.

Os valores de log β (constantes de estabilidade globais) variaram entre 0,25 e 1,73 para os adutos de níquel e en-

tre 1,31 e 2,72 para os adutos de zinco. Para o cádmio esses valores são bem mais altos, variando de 2,91 a 3,52.

Os valores de $-\Delta H$ (variação de entalpia molar) estão entre 14,4 e 77,8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para todos os compostos.

Esses resultados sugerem que os adutos de níquel são os menos estáveis. Através da termogravimetria verificamos que no estado sólido, esses adutos apresentam também uma estabilidade térmica pequena, com a perda das bases ocorrendo abaixo de 100°C , enquanto que para os adutos de zinco e cádmio a perda das bases ocorre ao redor de 120°C .

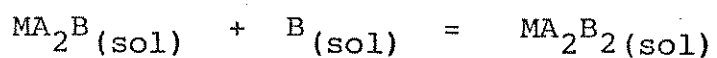
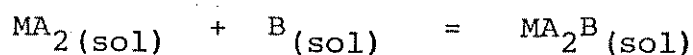
Os espectros de RMN- ^{13}C registrados para os adutos de zinco, mostraram-se praticamente inalterados com as variações de ligação e de número de coordenação do metal. Os de níquel não foram feitos por serem esses adutos paramagnéticos, e os de cádmio por serem pouco solúveis.

Foram estudados também os espectros vibracionais dos complexos na região entre $4000 - 180 \text{ cm}^{-1}$. Foi feita uma tentativa de atribuição das bandas de esqueleto dos quelatos e adutos. i.e. ν_{MO} , ν_{MS} e ν_{MN} .

ABSTRACT

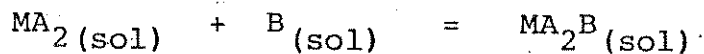
Metal chelates of N,N-diethyl-N'-benzoylthiourea, piperidil-N'-benzoylthiourea e N,N-diphenyl-N'-benzoylthiourea and their adducts were prepared with Ni(II), Zn(II) and Cd(II) and some nitrogen bases.

Through calorimetric and spectrophotometric study, the stability constants and the ΔH of the reactions were determined in 1,2-dichloroethane:



where M = Ni(II); A = diethyl- and piperidil-N'-benzoylthiourea and B = pyridine, β - and γ -picoline, piperidine and pyrazole.

Through calorimetric titrations, the stability constants and the enthalpy change of the reactions were determined in toluene:



where M = Zn(II) and Cd(II); A = diphenyl-N'-benzoylthiourea and B = pyridine, β - and γ -picoline and piperidine.

The values of $\log \beta$ (stability constants) changed between 0.25 - 1.73 for Ni(II) adducts and between 1.31 - 2.72 for Zn(II). For Cd(II) the stability constants are much more high ,

changing between 2.91 - 3.52.

The enthalpies of reactions, $-\Delta H$, changed between 14.4 and 77.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in all adducts.

The results show that Ni (II) adducts are the less stable. Through thermogravimetric analysis of these adducts (Ni (II)), we have observed that the adducts are few stable, the bases been lost below 100°C , in comparison with Zn(II) and Cd(II) adducts where the bases are lost at temperature around 120°C .

NMR- ^{13}C recorded for Zn(II) adducts have shown that the spectra of the adducts are nearly the same in comparison with that of the free chelate. The spectra were not obtained for adducts of Ni(II) (paramagnetic) and for adducts of Cd(II) (few soluble in almost all solvents).

The vibrational spectra of the complexes were also studied between $4000 - 180 \text{ cm}^{-1}$. Tentative assignments were made for the skeleton bands i.e., ν_{MO} , ν_{MS} and ν_{MN} .

INTRODUÇÃO

1. Considerações Gerais

Tiouréia e seus N- e N,N'- alquil e aril derivados têm uma forte tendência em formar complexos com íons metálicos e a coordenação normalmente se faz através do átomo de enxofre.

Os ligantes N-tiouréia com um grupo benzoil ligado ao átomo de nitrogênio, de fórmula geral $R_1R_2N-CS-NH-CO-Ph$ (abreviado como LH), formam com metais (M) um anel quelato $M(S,O)$, ocorrendo a deprotonação do ligante. Os compostos obtidos têm então a composição $ML_2^{(1,3)}$.

Quando $M = Ni(II)$, os complexos formados normalmente são planares e diamagnéticos⁽¹⁾. Esse comportamento é semelhante ao observado para complexos de Ni(II) com monotio- β -dicetonas.

Em estudos sistemáticos sobre a estereoquímica e efeitos eletrônicos em complexos contendo átomos doadores de enxofre e oxigênio, comparou-se a habilidade coordenante entre esses dois átomos doadores⁽⁴⁻¹⁴⁾. Verificou-se que no caso particular de complexos de Ni(II), os ligantes que contêm enxofre induzem uma maior estabilidade nas estruturas, estabilizando de preferência a forma planar desses complexos monoméricos. Essa maior estabilidade provavelmente se deve à formação de ligação π entre orbitais d do níquel e orbitais d vazios do enxofre⁽¹⁵⁾.

Assim, complexos de Ni(II) com monotio- β -dicetonas são diamagnéticos, preferencialmente planares e monoméricos^(4,5), ao contrário dos β -dicetônicos que são triméricos⁽¹⁶⁻¹⁷⁾, como por exemplo o bis (acetilacetato) Ni(II), com cada átomo de níquel

sendo hexacoordenado e paramagnético⁽¹⁸⁾.

Os quelatos metálicos de N-aciltiouréia podem atuar como ácidos de Lewis⁽¹⁾. Os adutos formados com esses quelatos de Ni(II) não são estáveis, se assemelhando novamente aos monotio-β-dicetonatos de níquel^(6,19,20). Neste último caso, os quelatos diamagnéticos de configuração cis⁽²¹⁻²³⁾ adicionam, com dificuldade, duas moléculas de base como piridina ou γ-picolina formando adutos paramagnéticos, presumivelmente hexacoordenados⁽²⁴⁾. Esses adutos perdem facilmente a base quando expostos ao ar e decompõem ao serem aquecidos^(20,25).

No caso do Zn(II), os quelatos tio-β-dicetônicos tetracoordenados, invariavelmente tetraédricos^(14,26,27), são menos estáveis do que os correspondentes quelatos de Ni(II)^(4,15) e mais estáveis do que os de Cd(II)⁽⁴⁾.

Em estudos de complexos tio-β-dicetonas de Cd(II), feitos por Livingstone e colaboradores constatou-se, na maioria dos casos, que a ligação do metal ao ligante se faz preferencialmente através do átomo de enxofre, ficando o oxigênio da carbonila livre, ou fracamente coordenado^(5,28). Isto pode levar os átomos de enxofre a se ligarem a mais do que um átomo metálico, fazendo com que esses compostos existam na forma polimérica^(4,28,29).

A maior afinidade do Cd(II) pelo enxofre nos quelatos tio-β-dicetônicos está relacionada com o fato de que átomos doadores que produzem pequenos desdobramentos de campo ligante, como é o caso do enxofre, tendem a formar complexos mais estáveis com cátions que são insensíveis à estabilização de campo ligante, como os íons d^{10} ⁽⁶⁾.

Em consequência do menor efeito quelato nos complexos monotio-β-dicetônicos de Cd, seu caráter ácido de Lewis é

mais acentuado, facilitando então a obtenção de adutos com bases nitrogenadas, o mesmo ocorrendo em menor intensidade, com o zinco.

2. Objetivos do Trabalho

Compostos quelatos de tio- β -dicetonas com metais de transição, principalmente Cd(II) e íons bivalentes da primeira série, Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), têm sido estudados, nos últimos anos, por vários autores. Nesses estudos, o maior interesse está no conhecimento da estrutura^(20,24, 28, 30-34) e da estabilidade^(15, 35-39) dos quelatos.

Livingstone e colaboradores têm estudado, extensivamente, as reações desses quelatos com bases aromáticas e fosfinas^(33,40), no entanto poucos trabalhos têm sido feitos para a determinação de dados termoquímicos e de constantes de estabilidade desses adutos. O mesmo ocorre com os complexos azo-análogos das tio- β -dicetonas, estudados por Beyer e colaboradores⁽⁴¹⁾.

Os únicos trabalhos sistemáticos encontrados sobre o estudo termodinâmico de formação da ligação metal-ligante envolvendo quelatos metálicos com bases nitrogenadas, são os realizados por Graddon e colaboradores⁽⁴²⁻⁴⁶⁾. Esses estudos, entretanto, se concentram mais em quelatos β -dicetônicos.

Em nosso trabalho, o principal objetivo foi sintetizar complexos metálicos de N-aciltiouréias de Ni(II), Zn(II) e Cd(II) e a partir daí obter uma série de adutos com as bases piridina, β - e γ -picolina e piperidina.

O interesse nesse estudo está principalmente relacionado com a estabilidade de tais adutos, visto que estes complexos envolvem íons metálicos bivalentes d^8 e d^{10} . Com essas configurações eletrônicas, a facilidade do metal anexar mais uma ou duas moléculas

las de base, vai depender de como o complexo é estabilizado pelas ligações do átomo central com os átomos de S e O; quando a configuração é d^9 os adutos praticamente não se formam, devido ao efeito Jahn-Teller.

II. PARTE EXPERIMENTAL

1. Preparação dos Compostos

1.a) Benzoilisotiocianato

O composto benzoilisotiocianato foi sintetizado conforme o método descrito por Ambelang e Johnson⁽⁴⁷⁾: 45,0 g (0,46 moles) de tiocianato de potássio (Ecibra - P.A.) finamente pulverizado e seco em estufa a 110°C, por dez horas, foi suspenso em 100 ml de benzeno seco, contendo 56,5 g (0,40 moles) de cloreto de benzoila (Carlo Erba - P.A.). Depois de refluxar essa mistura por seis horas, o sal foi removido por filtração. O excesso de benzeno foi evaporado num rota-vapor e o produto de reação foi purificado por destilação a vácuo numa faixa de 90-94°C. Obteve-se 44,0g (0,27 moles) de benzoilisotiocianato.

Rendimento = 67%.

1.b) N-Aciltiouréias.

N,N-difenil-N'-benzoiltiouréia (Hdfbt), piperidil-N'-benzoiltiouréia (Hppbt) e N,N-dietil-N'-benzoiltiouréia (Hdebt) foram preparadas pela adição, gota a gota, das aminas difenilamina (Carlo Erba - RPE), piperidina (Merck - P.A.) e dietilamina (Carlo Erba - P.A.), respectivamente, sobre benzoilisotiocianato em éter seco. A adição foi feita sob agitação da mistura reacional em banho de gelo⁽⁴⁸⁾. Os sólidos obtidos foram recristalizados em etanol seco. As preparações foram feitas na razão molar 1:1 de ami-

na:benzoilisotiocianato e os rendimentos dos produtos variaram entre 82 e 90%.

1.c) Quelatos.

Os quelatos foram preparados mantendo-se a razão molar metal : ligante de 1:2.

$\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ foram preparados⁽¹⁾ a partir de 0,95 mmoles de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba - R.P.) dissolvidos em 10 ml de metanol quente, misturados às soluções metanólicas quentes de 1,90 mmoles de Hdebt e Hppbt, respectivamente. Em ambos os casos a precipitação dos quelatos $\text{Ni}(\text{debt})_2$ (marrom-avermelhado) e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ (violeta) foi imediata. O primeiro foi recristalizado em etanol e o segundo em CHCl_3 /metanol. Os rendimentos foram de 92% e 88%, respectivamente.

$\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ e $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ também foram preparados mantendo-se a razão molar metal:ligante de 1:2. Partiu-se de 2,26 mmoles dos acetatos metálicos di-hidratados (Carlo-Erba - P.A.) dissolvidos em cerca de 20 ml de etanol à temperatura ambiente. Em cada caso, 4,52 mmoles de Hdfbt foram dissolvidos em aproximadamente 50 ml de etanol quente e a estas soluções juntou-se as soluções metálicas, após o resfriamento das soluções do ligante à temperatura ambiente. No caso do quelato de cádmio a precipitação não foi imediata, ocorrendo somente cerca de uma hora depois, sob agitação. No caso do zinco a precipitação do quelato foi imediata.

$\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ (branco) foi recristalizado em CHCl_3 /etanol e $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ (amarelo-claro) foi recristalizado em CHCl_3 /éter. Os rendimentos foram, respectivamente, de 86% e 94%.

1.d) Adutos

Os adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com piridina (Fisher - P.A.), β -picolina (Carlo-Erba - P.A.), γ -picolina (Aldrich-P.A.), piperidina e pirazol (ambos Merck-P.A.) foram preparados dissolvendo-se 0,28 mmoles dos quelatos em cerca de 10 ml de clorofórmio e adicionando-se às soluções resultantes um excesso (cerca de 0,60 mmoles) das bases nitrogenadas. As soluções foram esfriadas num banho de gelo e os adutos foram precipitados adicionando-se metanol. Os cristais verdes obtidos em todos os casos foram filtrados à baixa temperatura, lavados com metanol gelado e secos em dessecador sobre cloreto de cálcio. O aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com γ -picolina foi preparado em n-hexano e não em clorofórmio.

Os adutos de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ e $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com piridina, β - e γ -picolina e piperidina foram preparados dissolvendo-se cerca de 0,41 mmoles dos quelatos em clorofórmio e adicionando-se a estas soluções um excesso (cerca de 1,20 mmoles) das bases nitrogenadas. As misturas foram levadas à linha de vácuo, sob agitação, até a evaporação completa do solvente. Os sólidos branco-amarelados obtidos foram lavados com éter etílico. Os adutos de piperidina com ambos os quelatos foram preparados em benzeno e não em clorofórmio.

Em alguns casos, tentamos isolar adutos de estequiometrias 1:1 e 1:2, usando exatamente as quantidades adequadas de quelato e de base, no entanto os resultados sempre foram iguais aos obtidos quando se usou as bases em excesso.

2. Procedimento Analítico e Pontos de Fusão

2.a) Determinação Quantitativa dos Metais

Os íons metálicos Zn(II) e Cd(II) foram determinados nos quelatos e em todos os adutos, através de titulação complexométrica direta com solução padronizada de EDTA, sal dissódico.

Inicialmente, fez-se a calcinação de cerca de $100 \pm 0,1$ mg das amostras em cadinho de platina numa mufla a ~ 700 °C, por duas horas. Depois de pesado, o resíduo da calcinação (óxido ou sulfeto metálico) foi tratado com HCl concentrado, evaporado em banho-maria e transferido quantitativamente com água bidestilada para um balão volumétrico de 25 ml. As soluções assim obtidas dos cloretos metálicos foram empregadas nas titulações com EDTA, usando-se eriocromo T como indicador, num pH igual a 10⁽⁴⁹⁾.

2.b) Análises Elementares de C, N e H

Foram feitas no laboratório de microanálises do Centro de Pesquisas da Rhodia, através da combustão de $1,000 \pm 0,002$ mg das amostras pulverizadas com WO_3 num Analisador Elementar Perkin-Elmer, modelo 240. As porcentagens de C, N e H são obtidas na forma de CO_2 , N_2 e H_2O , respectivamente.

2.c) Pontos de Fusão

Essas medidas foram feitas colocando-se pequenas quantidades dos compostos entre lamínulas de vidro, usando-se os aparelhos Mettler modelo FP-52 e Reichert.

3. Medidas Espectrofotométricas

As constantes de estabilidade dos adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com piridina, β - e γ -picolina, piperidina e pirazol foram determinadas pelo método espectrofotométrico.

Os espectros de absorção na região do visível (800 - 375 nm) foram feitos num espectrofotômetro Zeiss, modelo DMR-21 com registrador, empregando-se celas de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. Em cada caso os espectros foram feitos com soluções 3 mM dos quelatos em 1,2-dicloroetano, variando-se as concentrações das bases. Desta maneira, escolheu-se a região entre 550-510 nm para as medidas fotométricas, as quais foram feitas a $25 \pm 1^\circ\text{C}$, num aparelho Zeiss, modelo PMQ-II.

4. Medidas Calorimétricas

Os calores de reação dos quelatos com as bases nitrogenadas foram determinados calorimetricamente num calorímetro de precisão LKB-8700-2. No caso dos quelatos $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ empregou-se o método da quebra de ampolas, enquanto que para os demais casos o método usado foi o da titulação calorimétrica^(50,52).

4.a) Medidas Calorimétricas dos Adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com Piridina, β - e γ -picolina, Piperidina e Pirazol.

As variações de entalpia de formação dos adutos em solução foram determinadas a partir de amostras pesando de 157-159mg (~0,30 mmoles) de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e 166-167 mg (~0,30 mmoles) de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ seladas em pequenas ampolas de vidro e fixadas entre as hêlices de um agitador de ouro, o

qual foi introduzido no vaso calorimétrico. Esse vaso contendo 100 ml de solução das bases nitrogenadas em 1,2-dicloroetano foi termostaticado a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Procurou-se trabalhar com as mesmas concentrações dos quelatos e dos ligantes usadas nas medidas espectrofotométricas.

A reação foi iniciada pela quebra da ampola contra uma extremidade de safira contida no fundo do vaso e a curva entalpia (ou temperatura) x tempo foi registrada pelo aparelho. Para cada medida fez-se a correspondente calibração elétrica do calorímetro ⁽⁵³⁾.

4.b) Medidas Calorimétricas dos Adutos de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ e $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com Piridina, β - e γ -picolina e Piperidina.

As constantes de equilíbrio e as variações de entalpia de reação dos adutos de zinco(II) e de cádmio(II) com as bases nitrogenadas foram determinadas através de titulação calorimétrica incremental ^(50,54).

As soluções dos quelatos aproximadamente 5 mM em tolueno, termostaticadas no vaso calorimétrico a $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$, foram tituladas com soluções das aminas em tolueno, cujas concentrações variaram entre 0,12-0,25 M. Os titulantes foram termostaticados numa serpentina e introduzidos no vaso através de uma bureta automática que permitiu a leitura até 0,05 ml. Após cada adição, registrou-se no aparelho, as curvas de entalpia (ou temperatura) x tempo e as correspondentes calibrações elétricas do calorímetro.

Para cada medida calorimétrica de quebra de ampola foi feita a correspondente dissolução do quelato no solvente puro, bem como dos quelatos e das soluções das aminas em cada titulação.

Todas essas medidas de calor de reação e de dissolução foram feitas pelo menos em duplicata.

5. Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

Foram obtidos os espectros de RMN- ^{13}C para os ligantes Hdebt, Hppbt e Hdftb, para os quelatos $\text{Ni}(\text{debt})_2$, $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$, $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ e $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ e para os adutos de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ com os ligantes piridina, β -picolina, γ -picolina e piperidina. Em todos os casos usou-se clorofórmio como solvente.

O aparelho usado para as medidas foi o Espectrofotômetro Varian-modelo XL-100, de alta resolução.

6. Espectros Infra-vermelho e Raman

Os espectros infra-vermelho para todos os ligantes, quelatos e adutos foram obtidos num espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 180. Para a maioria dos compostos os espectros na faixa de $4000 - 180 \text{ cm}^{-1}$ foram tirados em emulsão de nujol usando-se janelas de CsI. Em alguns casos usou-se emulsão de fluorolube na faixa de $4000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Alguns espectros à baixa frequência foram obtidos em emulsão de nujol usando-se janelas de polietileno, com pensando-se com nujol.

Os espectros Raman foram obtidos para os quelatos e adutos de zinco e cádmio na faixa compreendida entre $1700 - 100 \text{ cm}^{-1}$ usando-se um espectrofotômetro Jarrel-Ash modelo 25-300, e como fonte de excitação um laser de íon Ar^+ da Spectra Physics modelo 165 com linha de 514,5 nm. A técnica usada foi a da amostra sólida contida em capilar selado de vidro borossilicato com diâmetro externo de aproximadamente 3 mm.

Para os quelatos e adutos de níquel não foi possível obter os espectros Raman por não se dispor do laser adequado.

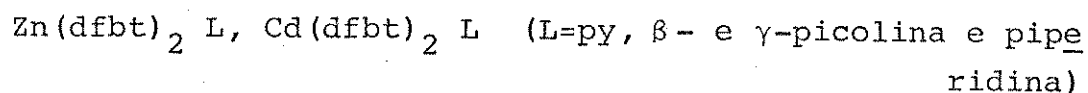
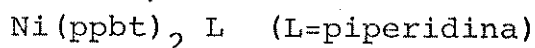
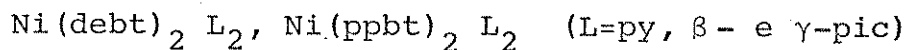
7. Termogravimetria

Para todos os compostos isolados no estado sólido, foram obtidas as curvas termogravimétricas numa termobalança Perkin-Elmer TGS-1 equipada com uma Microbalança Cahn-RG e um registrador automático Perkin-Elmer modelo 56. A velocidade de aquecimento das amostras foi de 5°C/min. As massas usadas variaram ao redor de 1mg e foram pesadas diretamente na termobalança usando-se um pratinho de platina. Manteve-se, durante a obtenção das curvas termogravimétricas, uma atmosfera de nitrogênio dentro do forno, para prevenir possíveis reações de oxidação devidas ao oxigênio do ar. Todas as temperaturas ao longo dos experimentos foram corrigidas devido à não linearidade do termopar. Essa calibração foi realizada com base nas temperaturas de Curie de vários materiais ferromagnéticos (alumel, ferro, etc) ⁽⁵⁵⁾.

III. RESULTADOS, CÁLCULOS E DISCUSSÃO

1. Resultados Analíticos

Os resultados das análises elementares de C, N e H, análises de zinco(II) e cádmio(II), coloração e intervalos de fusão dos compostos obtidos no estado sólido, estão apresentados na Tabela 1. Observamos por esses resultados que os adutos de níquel, zinco e cádmio apresentam as seguintes composições:



Os adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com pirazol e de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com piperidina não foram isolados no estado sólido⁽⁵⁶⁾.

2. Constantes de Equilíbrio e Dados Termoquímicos

2.a) Adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com Bases Nitrogenadas

Normalmente, numa titulação calorimétrica, pode-se determinar simultaneamente as constantes de equilíbrio e os calores de reação⁽⁵¹⁾. Entretanto, no caso das reações de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com as bases piridina, β - e γ -picolina, piperidina e pirazol em 1,2-dicloroetano, o método da titulação não conduziu a bons resultados devido:

1. ao calor envolvido em cada adição ser muito pequeno,
2. a solução das bases não ser estável por muito tempo, isto é,

Tabela 1 - Dados Analíticos de Hdebt, Hppbt, Hdftb, Hdft, de seus Quelatos de Ni(II), Zn(II) e Cd(II) e dos Adutos Correspondentes.

COMPOSTOS	COR	P. F. (°C)	FÓRMULA	ESPERADAS			ANÁLISES (%)			METAL
				OBSERVADAS			OBSERVADAS			
				C	H	N	C	H	N	
Hdebt	Branco	98,3 - 98,6 I	C ₁₂ H ₁₆ ON ₂ S	61,0	6,82	11,9	61,3 ± 0,2	6,80 ± 0,1	11,9 ± 0,2	-
Ni(debt) ₂	Marron-averm.	137 II	C ₂₄ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₂ Ni	54,7	5,73	10,6	54,5 ± 0,2	5,60 ± 0,1	10,5 ± 0,1	-
Ni(debt) ₂ (py) ₂	Verde	d	C ₃₄ H ₄₀ O ₂ N ₆ S ₂ Ni	59,4	5,86	12,2	59,7 ± 0,2	5,90 ± 0,1	11,9 ± 0,2	-
Ni(debt) ₂ (β-pic) ₂	Verde	d	C ₃₆ H ₄₄ O ₂ N ₆ S ₂ Ni	60,4	6,19	11,7	60,4 ± 0,2	6,00 ± 0,1	11,6 ± 0,1	-
Ni(debt) ₂ (γ-pic) ₂	Verde	d	C ₃₆ H ₄₄ O ₂ N ₆ S ₂ Ni	60,4	6,19	11,7	59,7 ± 0,2	6,00 ± 0,1	11,8 ± 0,1	-
Hppbt	Branco	116 - 117 III	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂ S	62,9	6,49	11,3	63,0 ± 0,2	6,50 ± 0,1	11,4 ± 0,1	-
Ni(ppbt) ₂	Violeta	204 - 205 IV	C ₂₆ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₂ Ni	56,4	5,46	10,1	56,6 ± 0,2	5,30 ± 0,1	10,0 ± 0,1	-
Ni(ppbt) ₂ (py) ₂	Verde	d	C ₃₆ H ₄₀ O ₂ N ₆ S ₂ Ni	60,8	5,67	11,8	60,6 ± 0,2	5,72 ± 0,1	11,6 ± 0,1	-
Ni(ppbt) ₂ (β-pic) ₂	Verde	d	C ₃₈ H ₄₄ O ₂ N ₆ S ₂ Ni	61,7	5,99	11,4	61,6 ± 0,2	5,90 ± 0,1	11,3 ± 0,1	-
Ni(ppbt) ₂ (γ-pic) ₂	Verde	d	C ₃₈ H ₄₄ O ₂ N ₆ S ₂ Ni	61,7	5,99	11,4	61,8 ± 0,2	5,90 ± 0,1	11,3 ± 0,1	-
Ni(ppbt) ₂ (pip)	Verde	d	C ₃₁ H ₄₀ O ₂ N ₅ S ₂ Ni	58,4	6,32	11,0	58,5 ± 0,2	6,60 ± 0,1	10,9 ± 0,1	-
Hdftb	Amarelo	138 - 139	C ₂₀ H ₁₆ ON ₂ S	72,3	4,85	8,43	72,2 ± 0,3	5,00 ± 0,1	8,40 ± 0,1	-
Zn(dfbt) ₂	Branco	226 - 228	C ₄₀ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₂ Zn	66,0	4,15	7,79	66,1 ± 0,2	4,30 ± 0,1	7,80 ± 0,1	9,19 ± 0,02
Zn(dfbt) ₂ (py)	Branco	> 230	C ₄₅ H ₃₅ O ₂ N ₅ S ₂ Zn	66,9	4,37	8,67	66,3 ± 0,3	4,30 ± 0,1	7,90 ± 0,1	8,10 ± 0,04
Zn(dfbt) ₂ (β-pic)	Branco	> 230	C ₄₆ H ₃₇ O ₂ N ₅ S ₂ Zn	67,3	4,54	8,53	67,3 ± 0,3	4,70 ± 0,1	8,60 ± 0,2	7,82 ± 0,04
Zn(dfbt) ₂ (γ-pic)	Branco	> 230	C ₄₆ H ₃₇ O ₂ N ₅ S ₂ Zn	67,3	4,54	8,53	67,6 ± 0,2	4,70 ± 0,1	8,60 ± 0,1	8,17 ± 0,04
Zn(dfbt) ₂ (pip)	Branco	> 230	C ₄₅ H ₄₁ O ₂ N ₅ S ₂ Zn	66,5	5,08	8,61	66,6 ± 0,2	5,20 ± 0,1	8,60 ± 0,1	7,99 ± 0,04
Cd(dfbt) ₂	Amarelo claro	189 - 190	C ₄₀ H ₃₀ O ₂ N ₄ S ₂ Cd	62,0	3,90	7,23	62,9 ± 0,2	3,90 ± 0,2	7,00 ± 0,2	14,62 ± 0,07
Cd(dfbt) ₂ (py)	Amarelo claro	117 - 119	C ₄₅ H ₃₅ O ₂ N ₅ S ₂ Cd	63,3	4,13	8,20	62,8 ± 0,2	4,10 ± 0,1	7,40 ± 0,1	12,93 ± 0,04
Cd(dfbt) ₂ (β-pic)	Amarelo claro	145 - 150	C ₄₆ H ₃₇ O ₂ N ₅ S ₂ Cd	63,6	4,29	8,06	64,3 ± 0,3	4,40 ± 0,1	7,70 ± 0,1	12,85 ± 0,04
Cd(dfbt) ₂ (γ-pic)	Amarelo claro	140 - 143	C ₄₆ H ₃₇ O ₂ N ₅ S ₂ Cd	63,6	4,29	8,06	63,1 ± 0,3	4,40 ± 0,1	7,40 ± 0,1	12,89 ± 0,04
Cd(dfbt) ₂ (pip)	Amarelo claro	144 - 146	C ₄₅ H ₄₁ O ₂ N ₅ S ₂ Cd	62,9	4,69	8,15	63,3 ± 0,2	4,80 ± 0,1	7,70 ± 0,2	13,14 ± 0,04

I: 98 - 98,5 °C; II: 139 °C; III: 126-128 °C; IV: 208 °C (ref. 1)

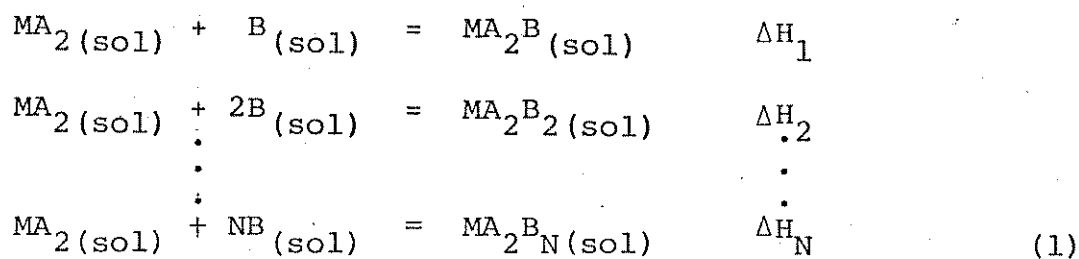
d: decompõem com aquecimento.

1,2-dicloroetano reage lentamente com as bases.

Em vista disto, as constantes de estabilidade, nestes casos, foram determinadas espectrofotometricamente, enquanto os calores de reação foram determinados pelo método da quebra de ampolas, que por ser mais rápido do que a titulação (pode ser efetuado em 1 hora ou menos), mostrou-se mais adequado.

Medidas Espectrofotométricas:

As constantes de estabilidade e os dados termoquímicos foram determinados para as reações entre os quelatos MA_2 ($M=Ni(II)$ e $A=debt\ e\ ppbt$) e os ligantes B (onde $B=py, \beta\text{-pic}, \gamma\text{-pic}, piperidina$ e $pirazol$). Essas reações podem ser representadas, genericamente, pelas equações (1):



Aplicando-se a lei de ação das massas aos equilíbrios citados, temos:

$$K_N = \frac{[MA_2B_N]}{[MA_2B_{N-1}][B]} \quad (2)$$

e

$$\beta_N = \frac{[MA_2B_N]}{[MA_2][B]^N} \quad (3)$$

onde K_N é a constante de estabilidade sucessiva da espécie MA_2B_N e β_N é a constante de estabilidade global.

$$\beta_N = \prod_{j=1}^N K_j \quad (4)$$

$\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_N$ são as variações de entalpia de reação para a formação da espécie MA_2B_j .

Verificamos que as soluções de $Ni(debt)_2$ e $Ni(ppbt)_2$ em 1,2-dicloroetano obedecem a lei de Beer; as soluções 3 mM desses quelatos mostraram, respectivamente, bandas máximas de absorção em 508 nm ($\epsilon_0 = 187 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e em 510 nm ($\epsilon_0 = 198 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Com a adição das bases, as soluções dos quelatos originalmente marrom avermelhada para $Ni(debt)_2$ e violeta para $Ni(ppbt)_2$, tornaram-se verdes e as bandas máximas de absorção a 508 e 510 nm apresentaram uma diminuição na absorbância, deslocando-se para uma região entre 610-660 nm ($\epsilon_0 = 13-23 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Na Figura 1 mostramos como variaram os espectros eletrônicos do $Ni(debt)_2$ na presença de piridina. Somente a altas concentrações da base, isto é, $[py]/[Ni(debt)_2] = 2092$, os quelatos estão totalmente na forma dos adutos (curva d). Observamos também que todos os espectros passaram através de um ponto isobéstico ao redor de 475 nm, representando claramente um equilíbrio entre duas espécies⁽⁵⁷⁾.

Os espectros de absorção na região do visível para os demais adutos estudados estão apresentados no Apêndice A.

A partir desses espectros escolhemos a região entre 510-550 nm para fazermos as medidas fotométricas. Assim, as concentrações totais de quelato livre, $[MA_2]$, foram determinadas diretamente nesta região, a partir dos valores de absorbância (A) e de absortividade molar (ϵ_0) (Apêndice B).

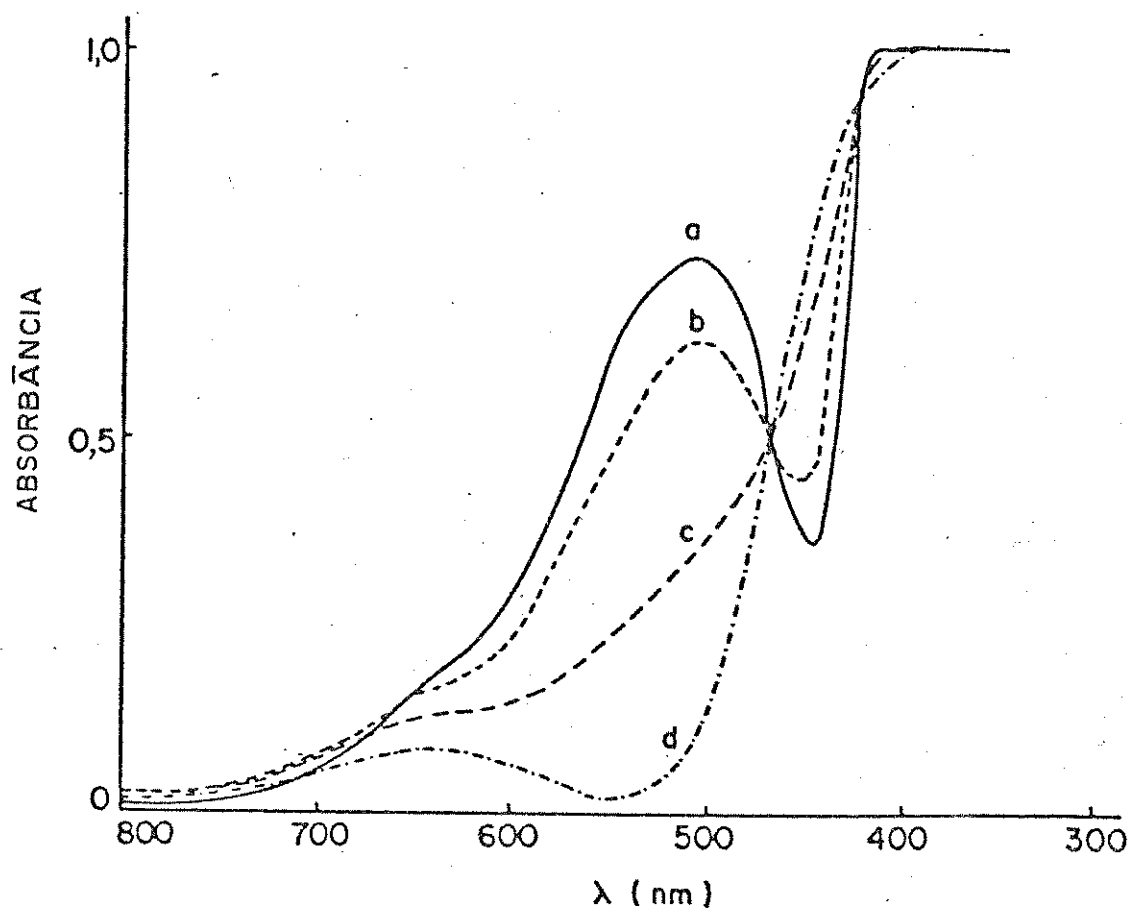


Fig.1- Influência da concentração de piridina sobre os espectros de absorção de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ em 1,2-dicloroetano. Quelato de $\text{Ni}(\text{II})$ $3,00 \times 10^{-3}$ M; piridina: (a) 0, (b) 0,08 M, (c) 0,28M e (d) 6,28 M.

As concentrações de ligante livre, $[\text{B}]$, não podem ser determinadas diretamente. Para resolver este problema, su pomos inicialmente, que a concentração de ligante livre seja igual a concentração total da base: $C_L \approx [\text{B}]$

Sabemos que as concentrações totais, ou seja, as concentrações analíticas para sistemas homogêneos em equilíbrio são da-

das por:

$$C_L = [B] + \sum_{j=1}^N j [MA_2 B_j] \quad (5)$$

$$C_M = [MA_2] + \sum_{j=1}^N [MA_2 B_j] \quad (6)$$

onde: C_L = concentração total de ligante

C_M = concentração total do quelato

Combinando as equações (3), (5) e (6) temos:

$$C_L = [B] + [MA_2] \sum_{j=1}^N j \beta_j [B]^j \quad (7)$$

$$C_M = [MA_2] \left(1 + \sum_{j=1}^N \beta_j [B]^j \right) \quad (8)$$

Para determinarmos os valores de β_j , aplicamos o método das extrapolações gráficas de Leden-Fronaeus (58);

a) definindo uma função X, tal que:

$$X = \frac{C_M}{[MA_2]} \quad (9)$$

Podemos escrever a partir das equações (8) e (9):

$$(X-1) = \sum_{j=1}^N \beta_j [B]^j \quad (10)$$

Representando graficamente $(X-1) \times [B]$ e extrapolando para $[B] = 0$, obtivemos os valores de β_1 . Substituindo β_1 na equação (10), obtivemos os valores de $[B]$.

b) Escrevendo uma nova função X', tal que

$$X' = \frac{X-1}{[B]} - \beta_1 = \sum_{j=2}^N \beta_j [B]^{j-1} \quad (11)$$

os valores de β_2 foram obtidos do mesmo modo, a partir do gráfico de $X' \times [B]$, extrapolando para $[B] = 0$. Substituindo β_2 na equação de 2º grau resultante, obtivemos os valores de $[B]$.

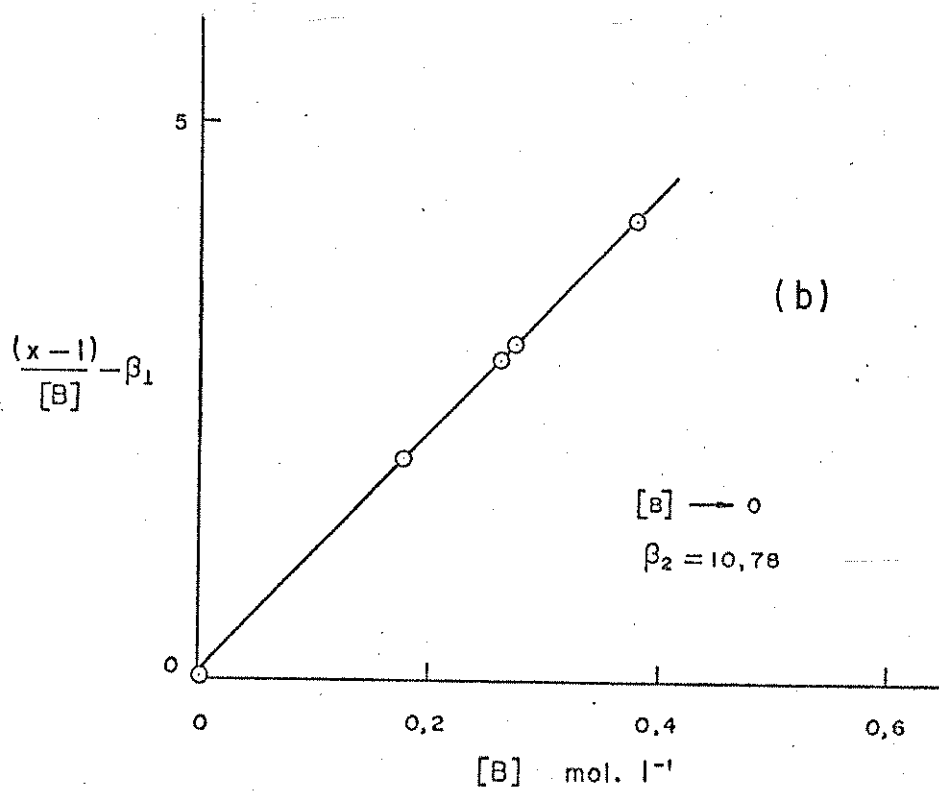
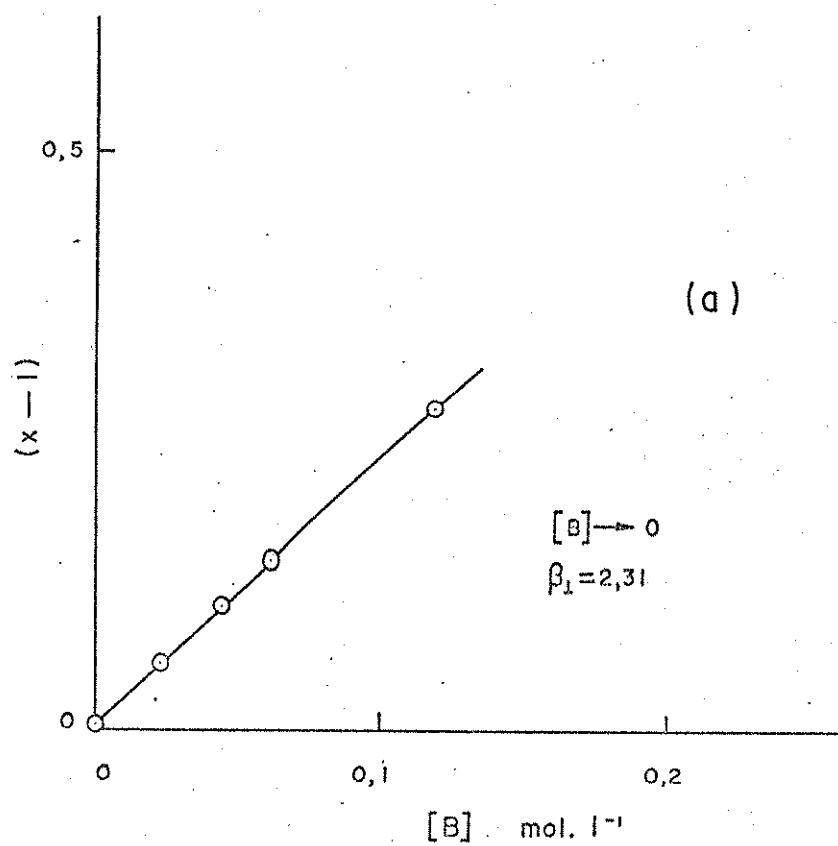


Fig.2- (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com piridina.

Na Figura 2 estão indicados os gráficos de $(X-1) \times [B]$, (a), e $X' \times [B]$, (b), para o aduto de $Ni(debt)_2$ com piridina. No Apêndice C encontram-se apresentados os gráficos para a determinação de β_1 e β_2 dos demais sistemas de níquel(II) estudados.

Medidas Calorimétricas:

As entalpias de reação podem ser determinadas experimentalmente através do calor desenvolvido nas reações descritas nas equações (1).

Como já mencionamos, as medidas calorimétricas dos adutos de $Ni(debt)_2$ e $Ni(ppbt)_2$ com as bases nitrogenadas em solução de 1,2-dicloroetano, foram determinadas pelo método da quebra de ampolas.

Para cada quebra de ampola contendo o quelato, sobre a solução de ligante, mediu-se o correspondente calor Q, a partir da variação de temperatura produzida pela reação química; determinou-se também os correspondentes calores de diluição dos quelatos no solvente puro.

As variações de entalpia para cada reação, $Q_{(reação)}$, foram calculadas a partir das correspondentes calibrações elétricas, através da passagem de uma corrente elétrica i durante um intervalo de tempo t , através do resistor de calibração, de resistência R . O calor dissipado por efeito Joule, $Q_{(calib)} = Ri^2t$, corresponde a uma variação de entalpia no sistema, praticamente igual ao $Q_{(reação)}$. Um deslocamento a para a reação, e um deslocamento a' para a calibração elétrica, são observados no registrador.

Num calorímetro isoperibólico (como é o LKB-8700), vale a relação⁽⁵³⁾:

$$\frac{Q_{(\text{reação})}}{a} = \frac{Q_{(\text{calib})}}{a'}$$

portanto,

$$Q_{(\text{reação})} = \frac{a}{a'} Q_{(\text{calib})} \quad (12)$$

Os calores determinados para cada reação foram corrigidos para a diluição dos quelatos. Assim,

$$Q_{(\text{obs})} = Q_{(\text{reação})} - Q_{(\text{dil})_M} \quad (13)$$

onde $Q_{(\text{obs})}$ é o calor observado corrigido e $Q_{(\text{dil})_M}$ é o calor de diluição do quelato.

Na Figura 3 encontram-se as curvas de entalpia (ou temperatura) x tempo e as correspondentes calibrações elétricas para a reação de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com piperidina, (a), e para a diluição de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ no solvente puro, (b), representativas dos sistemas estudados.

Como as concentrações dos quelatos e dos ligantes usadas nas medidas calorimétricas foram as mesmas empregadas nas determinações das constantes de estabilidade, as variações de entalpia de reação para a formação de uma espécie MA_2B_j , ΔH_j , foram calculadas resolvendo-se um conjunto de equações do tipo:

$$Q_{(\text{obs})_i} = \sum_{j=1}^N n_{ij} \Delta H_j \quad (14)$$

onde n_{ij} representa o número de moles da espécie MA_2B_j e pode ser calculado através da relação:

$$n_{ij} = V \alpha_k C_M \quad (15)$$

onde: V = volume da solução

$$\alpha_k = \frac{[\text{MA}_2\text{B}_j]}{C_M} \quad (k = j = 0, 1, 2, \dots, N) \quad (16)$$

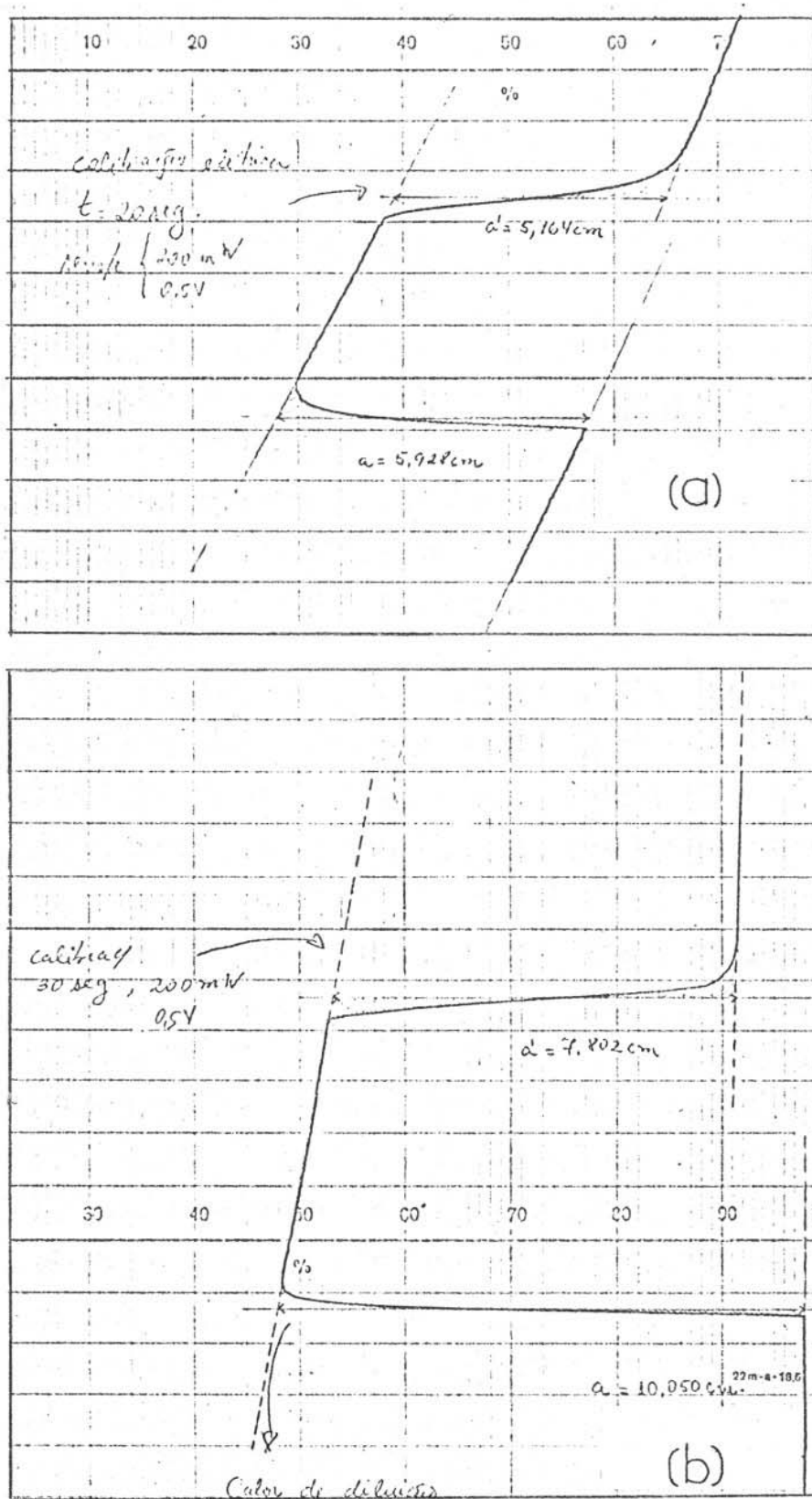


Fig.3- Curvas de temperatura (ou entalpia) em função do tempo, com as correspondentes calibrações elétricas: (a) para a reação de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com piperidina; (b) para a diluição de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ em 1,2-dicloroetano.

A função α_k é definida como grau de formação do complexo MA_2B_j e colocada graficamente contra $\log C_L$ fornece as curvas de formação do sistema (57) .

Essas curvas foram contruídas com os mesmos dados de C_L e de C_M empregados nas medidas espectrofotométricas para a determinação das constantes de estabilidade. As concentrações das espécies MA_2B_j foram calculadas a partir dos valores de $[MA_2]$, $[B]$ e β_j (determinados espectrofotometricamente), aplicados na equação (3) .

Para cada sistema estudado em que $j = 2$, realizamos dois experimentos de calorimetria nos quais procuramos manter as concentrações de quelato o mais próximas possível e variamos as concentrações de ligante. Assim, a partir dos valores de $\log C_L$ (C_L = concentrações de ligante usadas nos experimentos calorimétricos), obtivemos os correspondentes valores de α_1 e α_2 , através das curvas de formação de cada sistema (Fig.4) .

Esses valores substituídos na equação (15), forneceram os n_1 e n_2 , que aplicados na equação (14), permitiram a resolução do conjunto de equações que pode ser representado, matricialmente, da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} Q_{(obs)_1} \\ Q_{(obs)_2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{11} & n_{12} \\ n_{21} & n_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta H_1 \\ \Delta H_2 \end{pmatrix}$$

onde as incógnitas são ΔH_1 e ΔH_2 .

Quando $j = 1$, a equação (14) pode ser escrita simplesmente como $Q_{(obs)} = n\Delta H$, bastando apenas uma medida calorimétrica para se determinar o ΔH .

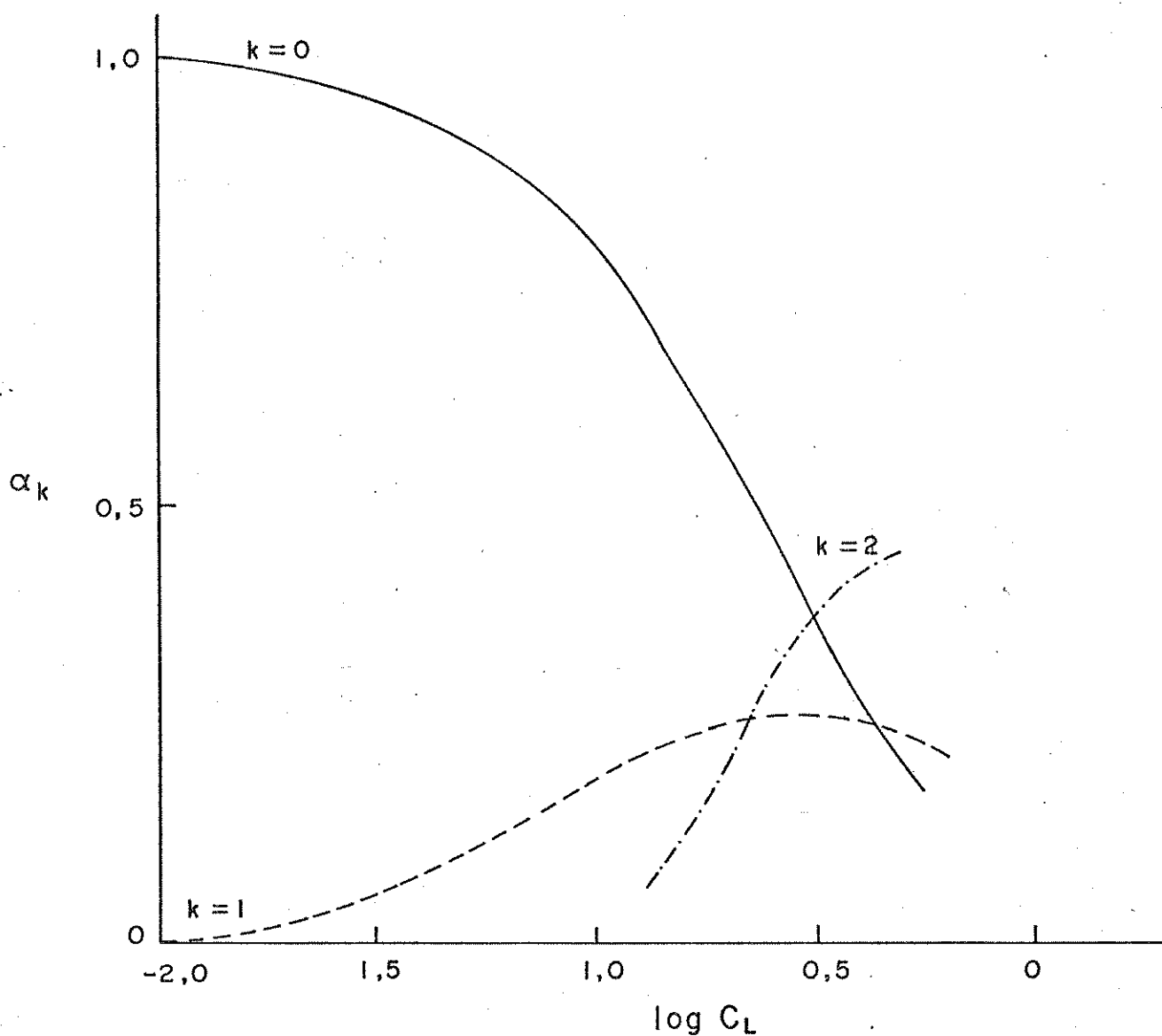


Fig.4- Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{py})_2$

No Apêndice D estão sumarizados os resultados de $Q_{(\text{dil})_M}$, $Q_{(\text{reação})}$ e $Q_{(\text{obs})}$ obtidos através das equações (12) e (13) nos dois experimentos calorimétricos efetuados para cada sistema, juntamente com as concentrações dos quelatos e dos ligantes usadas em cada medida (Tabela 1-D). No mesmo Apêndice apresentamos os da

dos de concentrações das espécies MA_2 , MA_2B e MA_2B_2 para cada aduto, e as correspondentes curvas de formação.

Os resultados das constantes de estabilidade e dados calorimétricos obtidos para as reações das equações (1) estão indicados na Tabela 2. Os valores de ΔS e ΔG foram calculados de acordo com as equações:

$$\Delta G = -RT \ln K$$

e

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

Pelos resultados obtidos no item 2-a, verificamos que dos cinco adutos estudados com cada quelato de níquel(II), apenas aqueles com piperidina mostraram um comportamento diferente, no sentido de que somente espécies MA_2B se formaram com esta base, ao contrário dos demais casos, em que se obteve também espécies MA_2B_2 .

De acordo com as medidas espectrofotométricas representadas pelas curvas de formação (Fig.4 e Apêndice D), observamos que as espécies MA_2B são predominantes formando-se mesmo a baixas concentrações de ligante, enquanto que as espécies MA_2B_2 começam a ser formadas, de uma maneira geral, em concentrações de ligante superiores a 0,1 M. No caso dos adutos de piperidina (Figuras 3-D e 8-D) não se constatou a formação das espécies MA_2B_2 , mesmo a altas concentrações de ligante (acima de 1,0 M).

Em estudos sobre a estabilidade de adutos envolvendo quelatos de Ni(II) (contendo ligantes bidentados com átomos doadores de S e O) com bases de Lewis (59, 60), verificou-se que enquanto a adição dessas bases normalmente dá os bis-adutos, a adição de bases tais como aminas secundárias ou piridinas α -substituídas formam, preferencialmente, adutos penta-coordenados 1:1, isto porque

Tabela 2 - Constantes de Equilíbrio e Dados Calorimétricos^a para os Adutos dos Quelatos de Ni(II) a 298,15 K em 1,2-dicloroetano.

Compostos	log β_1	log β_2	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta S_t^b$	$-\Delta G_t^b$
Ni(debt) ₂ (py) ₂	0,36	1,03	50,0±5,0	70,9±7,0	386±39	5,9±0,6
Ni(debt) ₂ (β -pic) ₂	0,25	0,93	54,5±5,0	68,6±7,0	395±39	5,3±0,5
Ni(debt) ₂ (γ -pic) ₂	0,62	1,34	22,1±2,0	77,8±8,0	310±30	7,6±0,7
Ni(debt) ₂ (pip)	1,13	—	24,3±2,0	—	60±6	6,5±0,6
Ni(debt) ₂ (pirazol) ₂	0,82	0,98	14,4±1,0	72,9±7,0	274±27	5,6±0,6
Ni(ppbt) ₂ (py) ₂	0,34	1,37	22,9±2,0	64,0±6,0	265±26	7,8±0,8
Ni(ppbt) ₂ (β -pic) ₂	0,37	1,39	47,3±5,0	41,7±4,0	272±27	7,9±0,8
Ni(ppbt) ₂ (γ -pic) ₂	0,80	1,32	44,0±4,0	51,4±5,0	295±30	7,6±0,8
Ni(ppbt) ₂ (pip)	1,17	—	22,9±2,0	—	54±5	6,7±0,7
Ni(ppbt) ₂ (pirazol) ₂	1,10	1,73	60,5±6,0	34,1±3,0	284±28	9,9±1,0

^a Unidades : β_1 , $l \cdot mol^{-1}$; β_2 , $l^2 \cdot mol^{-2}$; ΔH e ΔG , $kJ \cdot mol^{-1}$; ΔS , $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

^b ΔS_t e ΔG_t são as variações de entropia e de energia livre totais.

essas bases são estericamente impedidas. Possivelmente, este é o motivo pelo qual não há a formação das espécies MA_2B_2 nos adutos de piperidina, visto que essa base é considerada como uma amina secundária típica⁽⁶¹⁾.

Os dados apresentados na Tabela 2 indicam que as formações das espécies MA_2B e MA_2B_2 para os adutos estudados, são processos exotérmicos ($\Delta H < 0$), caracterizados por baixos valores de constantes de estabilidade e baixos valores de ΔH .

Esses resultados refletem a dificuldade dos quelatos de níquel(II) em coordenar com mais uma ou duas moléculas de base, dificuldade que é comparável à apresentada pelos quelatos de Ni(II) do tipo monotio- β -dicetônicos⁽⁶²⁾ e seus análogos azo-derivados.⁽⁹¹⁾

As estabilidades se devem principalmente ao ΔH de reação visto que, entropicamente, as reações são desfavorecidas (valores de ΔS são negativos). Os valores de ΔG permanecem relativamente constantes em todos os casos.

2-b) Adutos de $Zn(dfbt)_2$ e $Cd(dfbt)_2$ com bases nitrogenadas.

Nestes casos, as constantes de equilíbrio e as variações de entalpia das reações entre os adutos de $Zn(dfbt)_2$ e $Cd(dfbt)_2$ com as bases: piridina, β -picolina, γ -picolina e piperidina foram determinadas simultaneamente por titulação calorimétrica, em solução de tolueno.

O tipo de titulação calorimétrica utilizada foi a incremental: consiste em se adicionar incrementalmente os volumes de titulante, registrando-se a variação de temperatura após cada adição. Esse tipo de titulação calorimétrica é bastante precisa, devido às menores variações de temperatura que vão ocorrer no calo-

rímetro visto que é feito um reajuste à temperatura inicial, antes de cada incremento adicional de titulante.

Para cada adição, um calor Q correspondente é medido, portanto cada ponto da titulação é um experimento de calorimetria clássica (isto é, mistura-se os reagentes e mede-se o calor da reação).

A fim de calcularmos a variação de entalpia em cada adição de titulante, fizemos uma calibração elétrica correspondente a cada adição, da mesma maneira que foi feito nos experimentos de quebra de ampola, já descritos. Assim, através da equação (12), determinamos os valores de $Q_{\text{(reação)}}$. Esses valores foram corrigidos para as diluições dos quelatos e dos ligantes no solvente puro, da seguinte maneira:

$$Q_{\text{(obs)}} = Q_{\text{(reação)}} - Q_{\text{(dil)}}_{\text{M}} - Q_{\text{(dil)}}_{\text{L}} \quad (17)$$

onde $Q_{\text{(dil)}}_{\text{L}}$ é o calor de diluição das bases; os demais termos já foram definidos anteriormente.

No final da titulação podemos obter informações sobre K e ΔH a partir das curvas $\Sigma Q_{\text{(obs)}} \times V$, onde V é o volume de titulante adicionado.

Para efeito de ilustração, vamos considerar a titulação envolvendo o sistema $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ - piperidina.

Titulação Calorimétrica do Quelato $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ com Piperidina, em Solução de Tolueno.

O titulante, uma solução de piperidina (0,22 M em tolueno), foi adicionado a uma solução de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ (~3,5mM em tolueno), no vaso calorimétrico.

As curvas de temperatura (ou entalpia) em função do tempo obtidas, estão mostradas (parcialmente) na Figura 5.

Os valores de $Q_{(\text{reação})}$ e $Q_{(\text{dil})_L}$ foram determinados através da equação (12), enquanto que os valores de $Q_{(\text{dil})_M}$ não foram considerados por serem praticamente nulos.

Os resultados de $\Sigma Q_{(\text{reação})}$ e $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$ foram colocados num gráfico contra volume total (Fig.6), onde a curva A corresponde à titulação e a curva B à diluição do ligante. C é a curva resultante, ou seja, é a soma algébrica das curvas A e B, que corresponde ao calor líquido (calor corrigido = $Q_{(\text{obs})}$) envolvido na interação que lato-base.

Os valores de $\Sigma Q_{(\text{reação})}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$ e $\Sigma Q_{(\text{obs})}$ foram determinados graficamente para cada ml de titulante adicionado; os resultados assim obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de V , $\Sigma Q_{(\text{reação})}$, $Q_{(\text{dil})_L}$ e $Q_{(\text{obs})}$ para a Titulação de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,5 mM com Piperidina 0,22 M em Tolueno.

V(ml)	$\Sigma Q_{(\text{reação})}$ (J)	$\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$ (J)	$\Sigma Q_{(\text{obs})}$ (J)
90,00	0	0	0
91,00	-3,80	0,10	-3,90
92,00	-5,75	0,20	-5,95
93,00	-6,75	0,30	-7,05
94,00	-7,35	0,38	-7,73
95,00	-7,73	0,48	-8,21
96,00	-8,00	0,55	-8,55
97,00	-8,20	0,60	-8,80
98,00	-8,30	0,68	-8,98
99,00	-8,35	0,75	-9,10
100,00	-8,33	0,80	-9,13

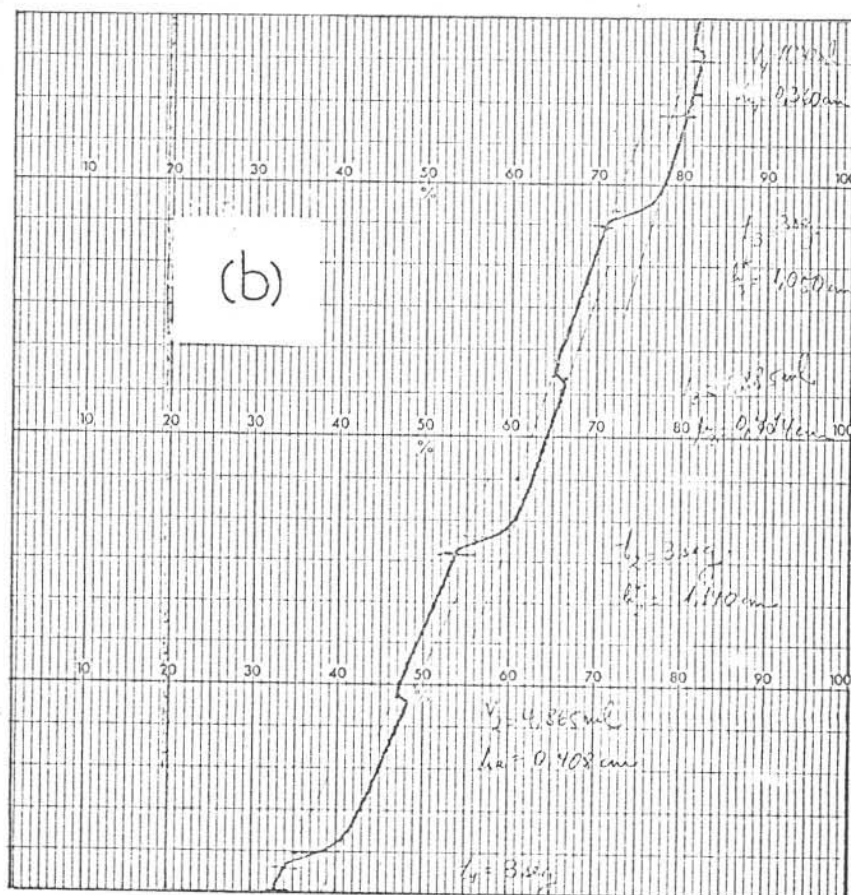
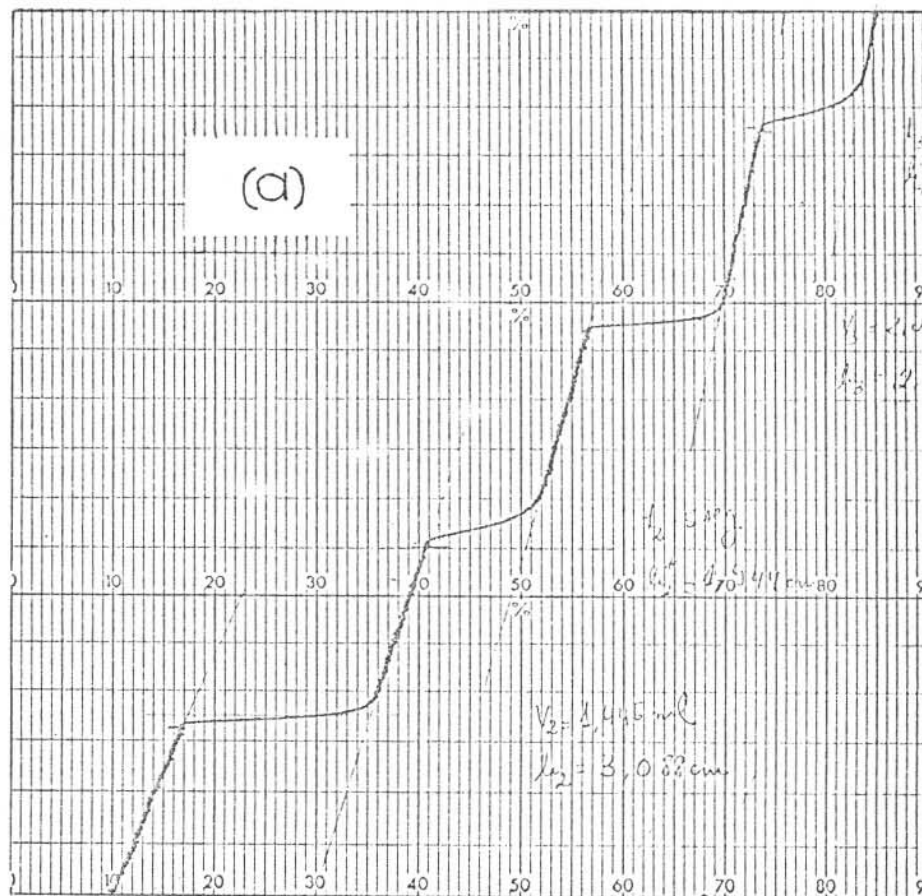


Fig.5- Curvas de temperatura(ou entalpia) em função do tempo com as respectivas calibrações elétricas para: (a) titulação calorimétrica de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ com piperidina; (b) diluição da piperidina em tolueno.

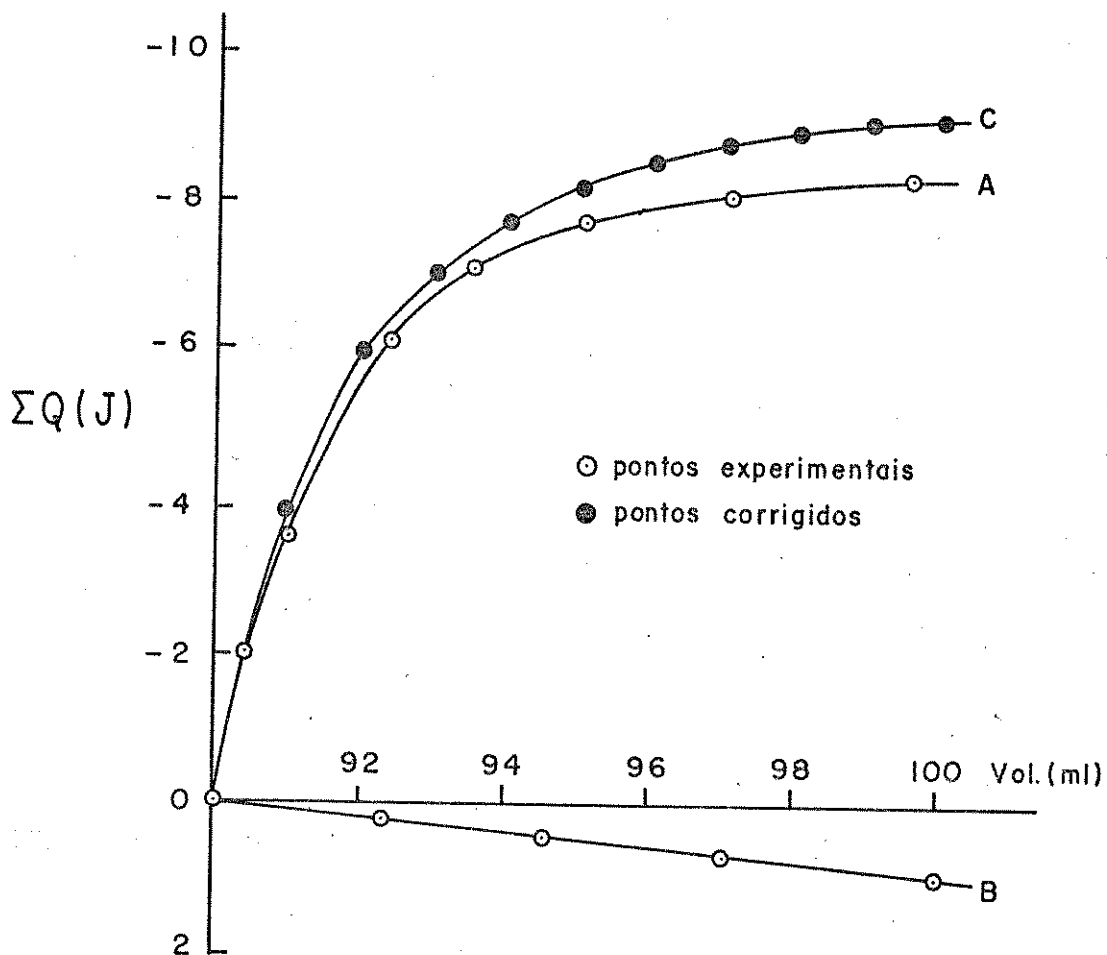


Fig.6- Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,5 mM com piperidina 0,22 M em tolueno.

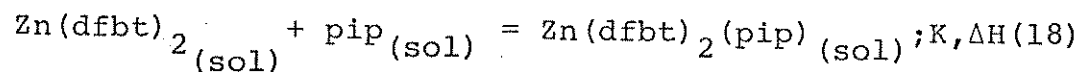
No Apêndice E esses valores estão tabelados para os demais adutos de zinco(II) e cádmio(II), acompanhados das respectivas curvas de titulação.

Como dissemos, a partir das curvas de $\Sigma Q \times V$ podemos obter os valores de K e ΔH ; para tanto, diversos procedimentos (numéricos ou gráficos) podem ser empregados⁽⁶³⁾. Consideremos a aplicação de alguns desses métodos de cálculo ao sistema representativo $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ - piperidina.

a) Método Gráfico de Bolles-Drago

Vamos, inicialmente, fazer algumas considerações a fim de analisar melhor o que ocorre na reação de titulação.

Aplicando as equações (1) ao sistema em questão, podemos escrever:



Para facilitar, vamos estabelecer que $\text{Zn(dfbt)}_2 = \text{MA}_2$;
 $\text{pip} = \text{B}$ e $\text{Zn(dfbt)}_2(\text{pip}) = \text{MA}_2\text{B}$.

A partir das equações (2), (7) e (8) temos:

$$K = \frac{[\text{MA}_2\text{B}]}{[\text{MA}_2][\text{B}]}$$

$$C_L = [\text{B}] + [\text{MA}_2\text{B}]$$

(balanço de material)

$$C_M = [\text{MA}_2] + [\text{MA}_2\text{B}]$$

Podemos então escrever que:

$$[\text{MA}_2\text{B}] = K [\text{MA}_2] [\text{B}] \quad (19),$$

$$[\text{B}] = C_L - [\text{MA}_2\text{B}] \quad (20)$$

ou
$$[\text{MA}_2\text{B}] = C_L - [\text{B}] \quad (21)$$

e
$$[\text{MA}_2] = C_M - [\text{MA}_2\text{B}] \quad (22)$$

Substituindo as equações (20) e (22) na equação (19), temos:

$$\begin{aligned} [\text{MA}_2\text{B}] &= K(C_M - [\text{MA}_2\text{B}]) (C_L - [\text{MA}_2\text{B}]) \\ &= K C_M C_L - K C_M [\text{MA}_2\text{B}] - K C_L [\text{MA}_2\text{B}] + K [\text{MA}_2\text{B}]^2 \end{aligned}$$

Rearranjando esta última equação, resulta:

$$[MA_2B]^2 - [MA_2B] \left(C_M + C_L + \frac{1}{K} \right) + C_M C_L = 0 \quad (23)$$

que é uma equação do 2º grau. Podemos então escrever:

$$[MA_2B] = \frac{\left(C_M + C_L + \frac{1}{K} \right) \pm \sqrt{\left(C_M + C_L + \frac{1}{K} \right)^2 - 4C_M C_L}}{2} \quad (24)$$

A partir da equação (14) temos que:

$$Q_{(obs)} = n_{MA_2B} \Delta H$$

ou seja:

$$Q_{(obs)} = [MA_2B] V \Delta H \quad (25)$$

Combinando as equações (24) e (25), temos:

$$Q_{(obs)} = \left\{ \frac{\left(C_M + C_L + \frac{1}{K} \right) \pm \sqrt{\left(C_M + C_L + \frac{1}{K} \right)^2 - 4C_M C_L}}{2} \right\} V \cdot \Delta H \quad (26)$$

com duas incógnitas: K e ΔH . Em princípio, podemos resolver este sistema através de dois experimentos com valores diferentes de C_M e C_L , ou através de dois pontos da curva de titulação, entretanto os resultados de K e ΔH assim obtidos, não têm muita precisão.

Uma maneira de superar este problema é considerar o maior número possível de conjuntos dos valores numéricos necessários ($Q_{(obs)}$, C_M , C_L e V), o que pode ser feito diretamente das curvas de titulação, visto que cada ponto dessas curvas corresponde a uma experiência de calorimetria clássica, como já foi dito. Além disso, algumas modificações devem ser introduzidas nas formas das equações descritas por último.

Assim, a partir das equações (20), (21) e (25) podemos

escrever:

$$[MA_2] = C_M - \frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H} \quad (27)$$

$$[B] = C_L - \frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H} \quad (28)$$

e

$$[MA_2B] = \frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H} \quad (29)$$

Considerando a forma inversa de K, ou seja,

$$K^{-1} = \frac{[MA_2][B]}{[MA_2B]}$$

e combinando-a com as equações (27), (28) e (29), temos:

$$K^{-1} = \frac{(C_M - \frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H})(C_L - \frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H})}{\frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H}} = \frac{C_M C_L - \frac{C_M Q_{(obs)}}{V\Delta H} - \frac{C_L Q_{(obs)}}{V\Delta H} + (\frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H})^2}{\frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H}}$$

ou seja:

$$K^{-1} = \frac{V\Delta H C_M C_L}{Q_{(obs)}} + \frac{Q_{(obs)}}{V\Delta H} - (C_M + C_L) \quad (30)$$

Temos então a função $K^{-1}(\frac{1}{\Delta H}, \Delta H, \dots)$, que corresponde a uma hipérbole, porém em certos trechos ela é praticamente linear. Dessa maneira, tomando-se os vários pontos da curva de titulação e substituindo os correspondentes valores de C_L , C_M , V e $Q_{(obs)}$ na equação (30), teremos um conjunto de várias equações; portanto, para cada ponto experimental teremos uma equação em K e ΔH .

Finalmente, traçando-se as curvas $K^{-1} \times \Delta H$ para cada uma dessas equações, encontramos um ponto de intersecção que corresponde à solução simultânea de todas elas.

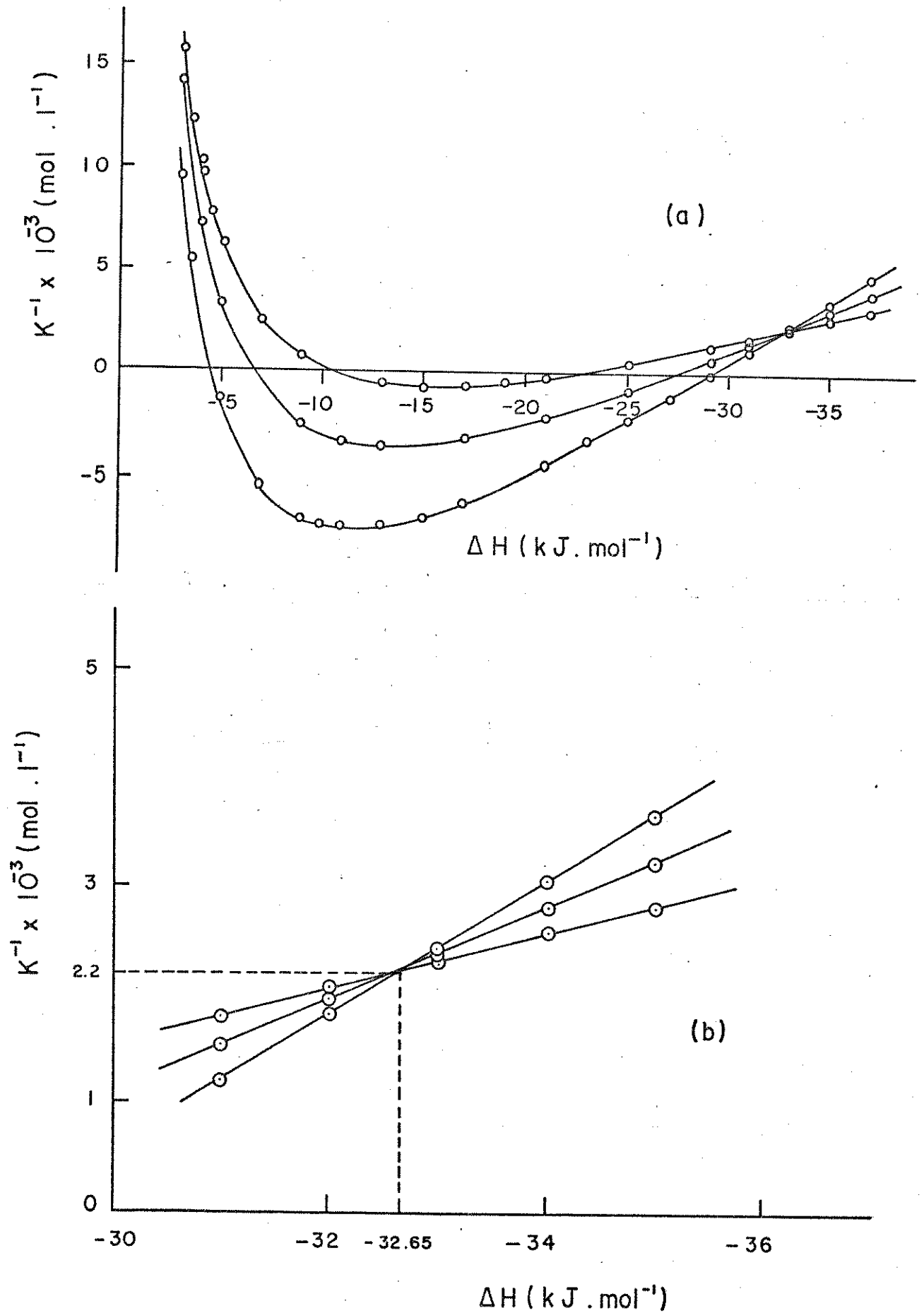


Fig.7- (a) Curvas $K^{-1} \times \Delta H$ para o sistema $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ - piperidina.
 (b) Expansão da escala na faixa de intersecção das curvas.

Esse método gráfico para se calcular K e ΔH é conhecido como método de Bolles-Drago⁽⁶⁴⁾ (é um método utilizado para estimar o K e ΔH iniciais).

Na Figura 7 estão apresentados os gráficos $K^{-1} \times \Delta H$ correspondentes aos dados da Figura 5, para a titulação de $Zn(dfbt)_2$ com piperidina em tolueno. Os valores de K e ΔH obtidos por este método foram, respectivamente, 455 mol.l^{-1} e $-32,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Para os demais sistemas de zinco(II) e cádmio(II) estudados, os gráficos e os correspondentes valores de K e ΔH obtidos pelo método de Bolles-Drago, estão no Apêndice F.

b) Cálculo Numérico

Trata-se de um método mais preciso do que o método gráfico⁽⁶³⁾, devido a isso consideramos como resultados finais, os valores de K e ΔH obtidos por esse meio. Para tanto, fizemos o cálculo de uma curva de titulação teórica, que foi ajustada à curva de titulação experimental (quando isto acontece, os valores de K e ΔH utilizados são os procurados). Este ajuste de curvas foi feito pelo princípio dos mínimos quadrados.

O método consiste em se calcular uma função $Q_{(\text{calc})} = f([MA_2B], V, K \text{ e } \Delta H)$, tal que a função erro $U = f(K, \Delta H)$, definida como:

$$U(K, \Delta H) = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{(\text{obs})i} - Q_{(\text{calc})i})^2 \quad (31)$$

seja mínima (NV é o número de pontos experimentais).

$$\text{Assim, } \frac{\partial U}{\partial \Delta H} (K, \Delta H) = 0 \quad (32)$$

Combinando as equações (25) e (31), temos:

$$U = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{(obs)}_i - [MA_2B]_i V_i \Delta H)^2 = \quad (33)$$

$$= \sum_{i=1}^{NV} (Q_{(obs)}^2_i - 2 Q_{(obs)}_i [MA_2B]_i V_i \Delta H + [MA_2B]_i^2 V_i^2 \Delta H^2)$$

De acordo com a equação (32), a equação (33) pode ser escrita:

$$- \sum_{i=1}^{NV} 2Q_{(obs)}_i [MA_2B]_i V_i + \sum_{i=1}^{NV} 2[MA_2B]_i^2 V_i^2 \Delta H = 0$$

ou:

$$\sum_{i=1}^{NV} [MA_2B]_i V_i \Delta H = \sum_{i=1}^{NV} Q_{(obs)}_i$$

e finalmente:

$$\Delta H = \frac{\sum_{i=1}^{NV} Q_{(obs)}_i}{\sum_{i=1}^{NV} [MA_2B]_i V_i} \quad (34)$$

Portanto em cada titulação, a um determinado K , corresponde um ΔH , tal que U seja mínimo.

Desta maneira, o cálculo pode ser facilmente feito ao considerarmos o equilíbrio representado pela equação (18):

Os valores de C_M , C_L , V_i e $Q_{(obs)}_i$ são conhecidos; assim, atribuindo um valor arbitrário de K na equação (23), calculamos $[MA_2B]_i$. Esse primeiro valor proposto de K , pode ser obtido pelo método gráfico de Drago (que dá uma boa aproximação do valor verdadeiro).

A seguir, pelo uso das equações (34) e (33), calculamos ΔH e U , respectivamente.

Para um novo valor de K proposto, correspondentes valo-

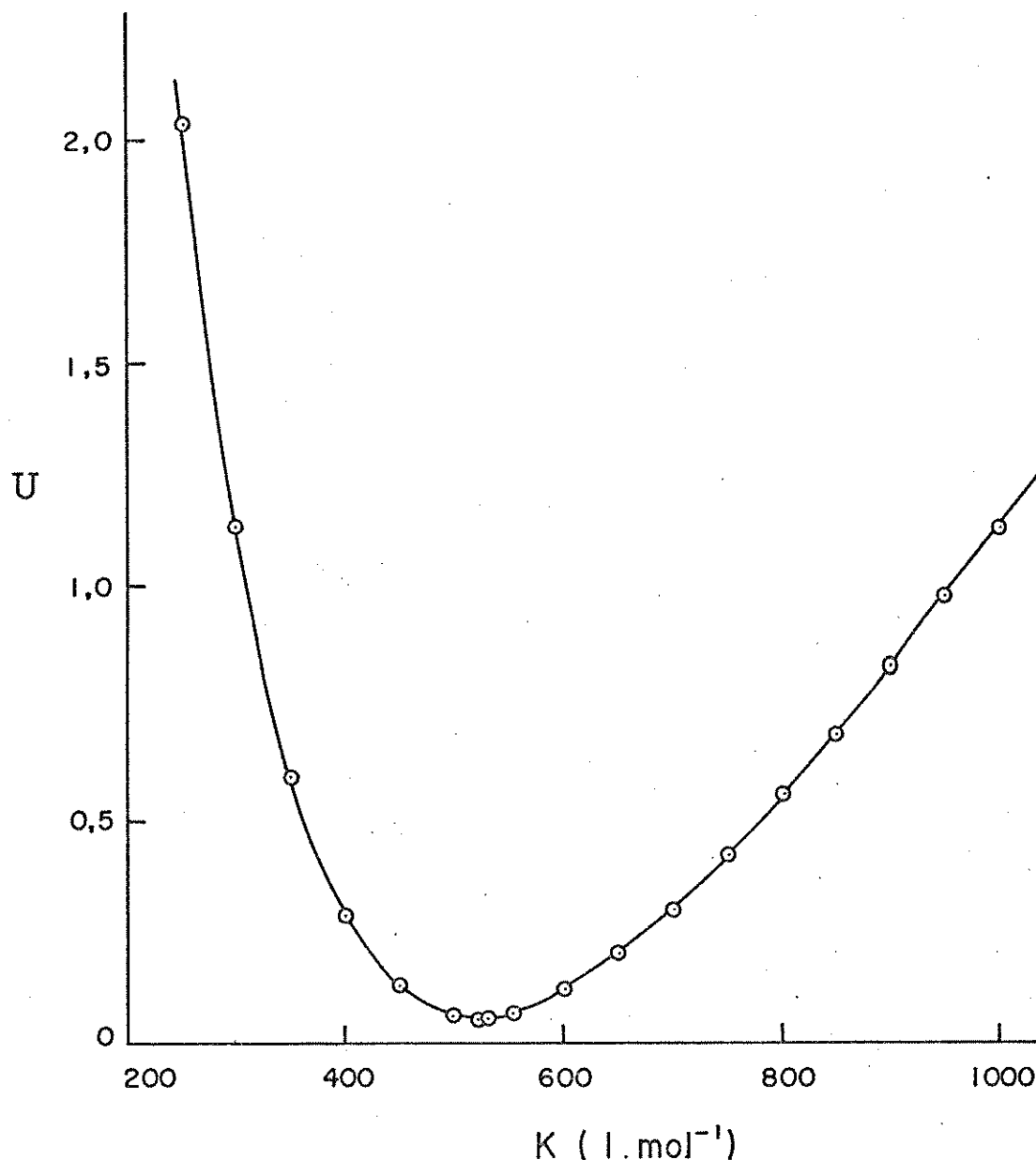


Fig.8- Curva de U em função de K para o sistema Zn(dfbt)_2 - piperidina.

res de ΔH e U foram calculados e assim sucessivamente, até conseguirmos traçar a curva $U(K)$, em que o mínimo valor de U forneceu o melhor valor de K (Fig.8).

Esses cálculos foram feitos num microcomputador ITAUTEC I-7000 Jr E, através de um programa⁽⁶⁵⁾ em linguagem Basic, cuja listagem encontra-se no final do Apêndice G.

Para a utilização desse programa consideramos a seguinte seqüência de cálculos:

No equilíbrio de formação da espécie $Zn(dfbt)_2(pip)$ (equação 18), temos:

M = concentração de quelato livre

X = concentração de ligante livre

MX = concentração do aduto

C_O = concentração de ligante na solução titulante

C_X = concentração total de ligante no vaso calorimétrico (depois de cada adição do titulante)

C_M = concentração total de quelato contida no vaso calorimétrico (depois de cada adição do titulante).

Combinando então as equações (21) e (22) e substituindo na equação (19) (usando a nova simbologia usada no programa), temos:

$$C_X - X = KX(C_M - C_L + X) \quad (35)$$

Desenvolvendo a equação (35) e efetuando os agrupamentos necessários, chegamos em:

$$KX^2 + [K(C_M - C_X) + 1] X - C_X = 0 \quad (36)$$

Podemos escrever que:

$$C_M = \frac{N}{V_i} \quad (37)$$

e

$$C_X = \frac{N_X}{V_i} \quad (38)$$

onde N = número de moles de quelato (colocada no vaso calorimétrico)

N_X = número de moles total de ligante (livre e complexado) depois de cada adição.

V_i = volume total após cada adição

então,

$$N_x = C_o (V_i - V_o)$$

onde

$$V_i - V_o = \text{volume de titulante total após cada adição}$$

Portanto a equação (38) pode ser escrita:

$$C_x = \frac{C_o (V_i - V_o)}{V_i} \quad (39)$$

Substituindo-se as equações (37) e (39) na (36), temos:

$$KX^2 + \left\{ K \left[\frac{N}{V_i} - \frac{C_o (V_i - V_o)}{V_i} \right] + 1 \right\} X - \frac{C_o (V_i - V_o)}{V_i} = 0 \quad (40)$$

Assim, introduzindo-se no programa de cálculo os valores de N , C_o , V_o , V_i , NV , ΣQ_i e propondo um valor de K inicial, calculamos ΔH , U , as raízes M , MX e X , os valores de $Q_{(\text{calc})}$ e os correspondentes desvios.

Na Tabela 4 estão apresentados esses valores obtidos para a titulação calorimétrica de $Zn(\text{dfbt})_2$ com piperidina; para os demais sistemas, esses resultados estão no Apêndice G.

Os resultados finais das constantes de equilíbrio e dos dados termoquímicos obtidos para os adutos de $Zn(\text{dfbt})_2$ e $Cd(\text{dfbt})_2$ com cada uma das bases py , $\beta\text{-pic}$, $\gamma\text{-pic}$ e pip , encontram-se na Tabela 5. Os desvios desses valores foram atribuídos de acordo com as estimativas feitas por Volpe⁽⁶⁵⁾.

Pelos resultados obtidos no item 2-b constatamos que a adição das bases nitrogenadas py , $\beta\text{-pic}$, $\gamma\text{-pic}$ e pip aos quelatos de zinco(II) e cádmio(II) forneceu somente adutos penta-coordenados 1:1, mesmo a altas concentrações desses ligantes. Essa preferência pela penta-coordenação (mais acentuada no Zn) é observada

Tabela 4 - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação Calorimétrica de Zn(dfbt)₂ compiperidin

co= .2189 N= .00031245V0= .09 NV= 11

vol(litro)	q(Joule)	m(moles/l)	mx(moles/l)	k(l/mol)	delh(J/mol)	qcalc(Joules)	desvio(Joules)
.090000007451	0	.000000011673	.000000006448			-.000033848861	.000033848861
.091	-3.90000023842	.001274101377	.001131393129	521.5	-32219.3372085	-3.73561387205	-.164386366373
.092000007451	-5.95	.002002736741	.002755976253			-5.93647071737	-.01352928263
.093000007451	-7.05000047684	.002382958377	.004678348917			-7.1402931457	.0902922668858
.094	-7.725	.002586716267	.006728177351			-7.83417466342	.109174663418
.095	-8.2	.002701568321	.00881948431			-8.26906036995	.069060369946
.096000007451	-8.55000095367	.00276826892	.010912997007			-8.56241248674	.012411533065
.097000007451	-8.80000095367	.002806805204	.012990117613			-8.77204079811	-.027960155561
.098	-8.97500095367	.00282773165	.01504161459			-8.92867976043	-.046321193248
.099	-9.10000095367	.002837210079	.017062789921			-9.04988979727	-.050111156407
.100000007451	-9.125	.002838771738	.01905124294			-9.14633507007	.02133507007

Tabela 5 - Constantes de Equilíbrio e Dados Termoquímicos (a) para os Adutos dos Quelatos de Zn(II) e Cd(II) a 25°C em Tolueno.

Compostos	log β	ΔH	ΔS	ΔG
Zn(dfbt) ₂ (py)	1,31	-27,2±0,1	-66,2±6,6	-7,48±0,09
Zn(dfbt) ₂ (β-pic)	1,44	-35,2±0,2	-90,6±9,0	-8,21±0,12
Zn(dfbt) ₂ (γ-pic)	1,48	-36,0±0,2	-92,4±9,0	-8,47±0,10
Zn(dfbt) ₂ (pip)	2,72	-32,2±0,2	-56,0±6,0	-15,50±0,07
Cd(dfbt) ₂ (py)	2,91	-27,8±0,2	-37,6±4,0	-16,60±0,11
Cd(dfbt) ₂ (β-pic)	3,44	-26,4±0,1	-22,8±2,0	-19,61±0,30
Cd(dfbt) ₂ (γ-pic)	3,52	-25,5±0,1	-18,2±2,0	-20,09±0,12
Cd(dfbt) ₂ (pip)	3,39	-42,6±0,2	-78,0±8,0	-19,36±1,06

(a) Unidades: β, l.mol⁻¹; ΔH e ΔG, kJ.mol⁻¹; ΔS = K⁻¹.J.mol⁻¹.

para outros compostos similares como, por exemplo, para os adutos de bis(acetilacetato), dialquilditio-carbamato e monotio- β -dicitonas com bases heterocíclicas (5,66,67).

Observamos, no nosso caso, que as reações são exotérmicas e que os valores de ΔH para a formação dos adutos de zinco(II) e cádmio(II) não diferem muito entre si, ou seja, $-\Delta H \sim 25-42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (essa faixa de valores de ΔH indica que as interações M-N são razoavelmente fracas), enquanto que o intervalo de valores de $-\Delta S$ é $\sim 18-90 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Isto significa que, à temperatura em que foram feitos os experimentos calorimétricos, as diferenças nos calores de reação (cerca de 17 kJ.mol^{-1}) tendem a contribuir menos do que as diferenças de entropia ($T\Delta S \sim 22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) à estabilidade geral dos adutos. Notamos também que embora as variações de entalpia sejam favoráveis à formação dos adutos, as variações de entropia são negativas e portanto desfavoráveis.

Nas séries dos adutos de Ni e Zn, verificamos que tanto os calores quanto as entropias, tornam-se menos negativas indo das picolinas para a piperidina, o que sugere pouca variação na estabilidade entre as duas séries. Na série do cádmio, entretanto, observamos um comportamento oposto, isto é, os valores de ΔH e ΔS tornam-se menos negativos indo da piperidina para as picolinas.

No caso do cádmio verificamos também que todos os adutos apresentaram valores significativamente maiores de β , do que os demais compostos estudados.

3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono-13

A RMN- ^{13}C em nosso trabalho tem como objetivo estudar a delocalização dos elétrons no anel quelato, em consequência da coordenação do ligante ao metal. Isto pode ser feito através da análise dos deslocamentos químicos dos grupos C=O e C=S e também dos átomos de carbono ligados ao grupo N-CS terminal.

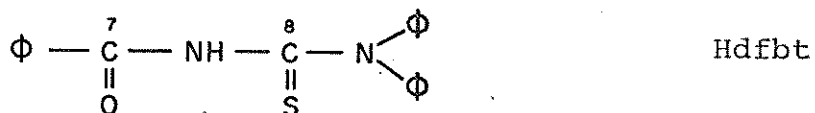
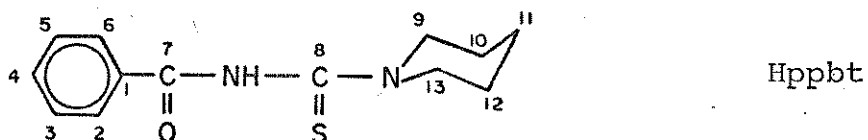
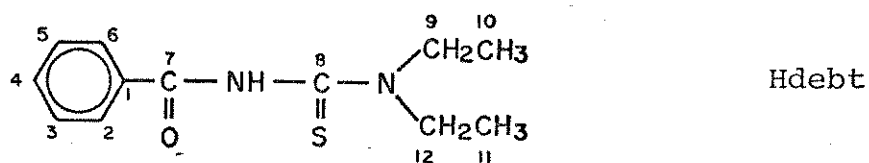
Os espectros acoplados e totalmente desacoplados de prótons para os ligantes Hdebt (Figura 10), Hppbt (Figura 11) e Hdftb (Figura 12) foram obtidos em solução de clorofórmio. Os correspondentes resultados dos deslocamentos químicos, δ (ppm), estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Deslocamentos Químicos ^(a) para os Ligantes Hdebt, Hppbt e Hdftb.

Compostos ^(b)	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
Hdebt	132,4	127,6	128,4	132,2	163,6	179,1	47,5	13,1	11,3	47,5	
Hppbt	132,6	127,7	128,5	132,3	163,1	177,9	52,6	25,3	23,8	25,8	52,6
Hdftb ^(c)					162,2	182,3					

(a) Todos os deslocamentos químicos (δ) em partes por milhão
Referência a partir do C do CHCl_3 ($\delta = 77,2$ ppm).

(b) Ver abaixo a numeração dos carbonos:



(c) Foram omitidos os deslocamentos químicos dos demais átomos de carbono.

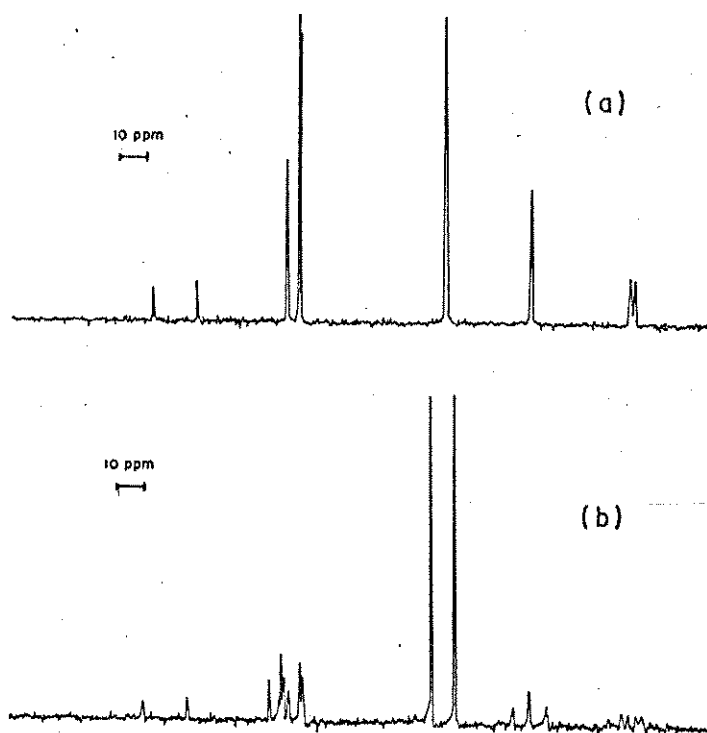


Fig. 10 - Espectros RMN- ^{13}C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para Hdebt: (a) completamente desacoplado, (b) completamente acoplado com prótons.

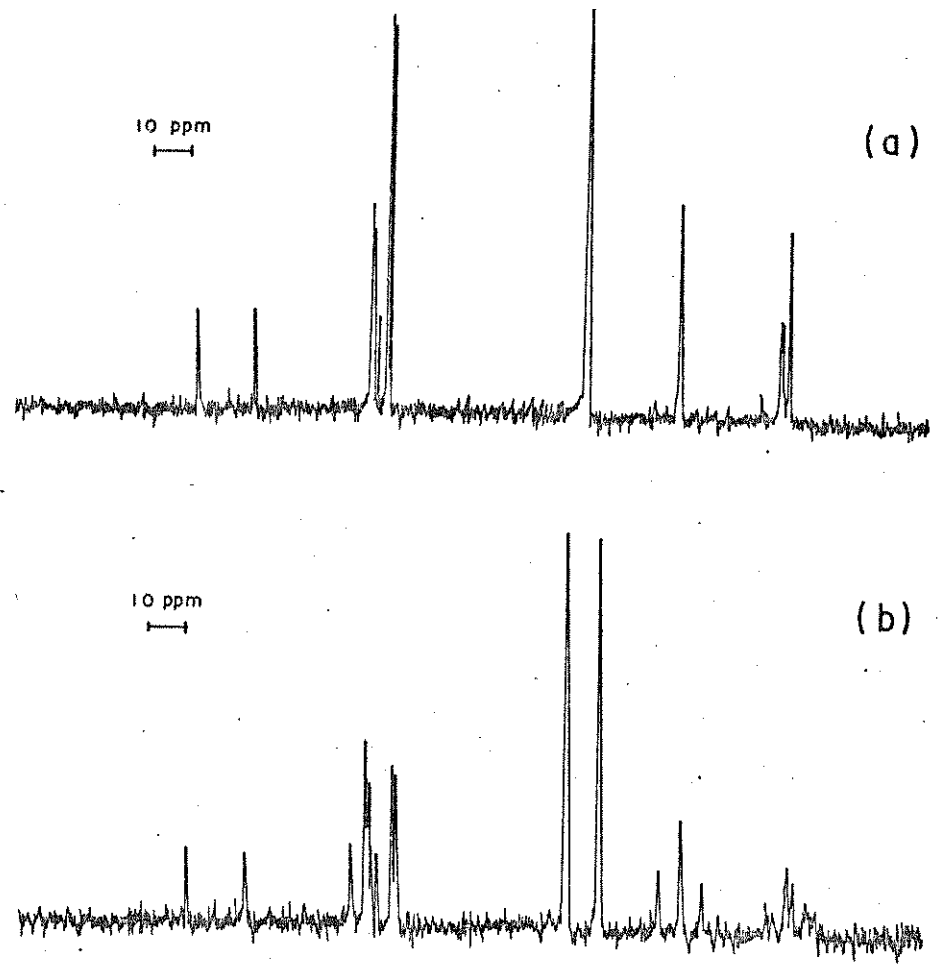


Fig. 11 - Espectros RMN-¹³C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para Hppbt: (a) completamente desacoplado, (b) completamente acoplado com prótons.

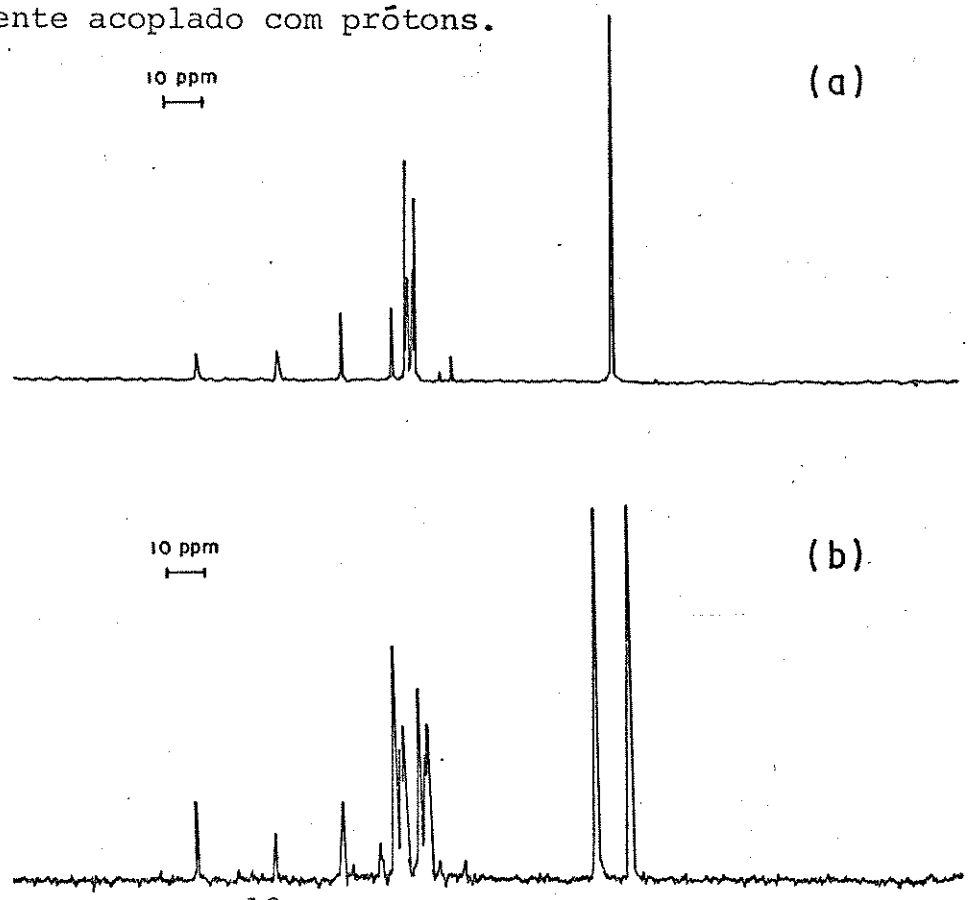


Fig. 12 - Espectros RMN-¹³C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para Hdftb: (a) completamente desacoplado, (b) completamente acoplado com prótons.

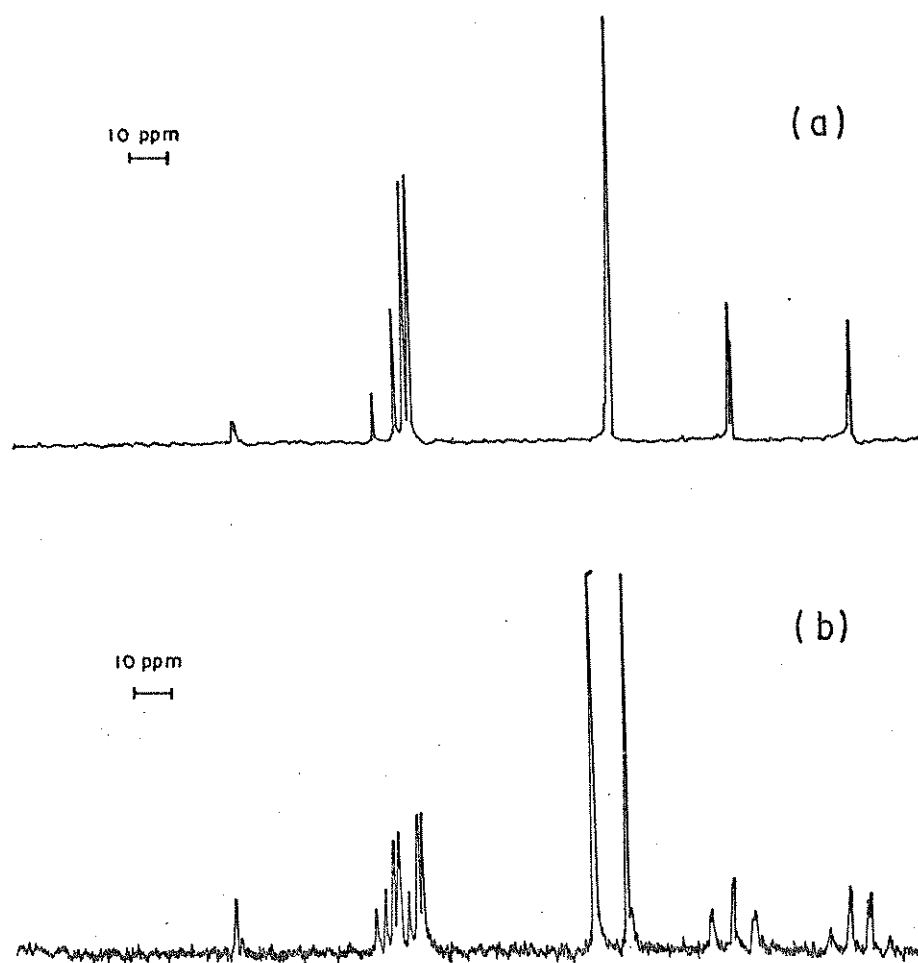


Fig. 13 - Espectros RMN- ^{13}C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para $\text{Ni}(\text{debt})_2$: (a) completamente desacoplado, (b) completamente acoplado com prótons.

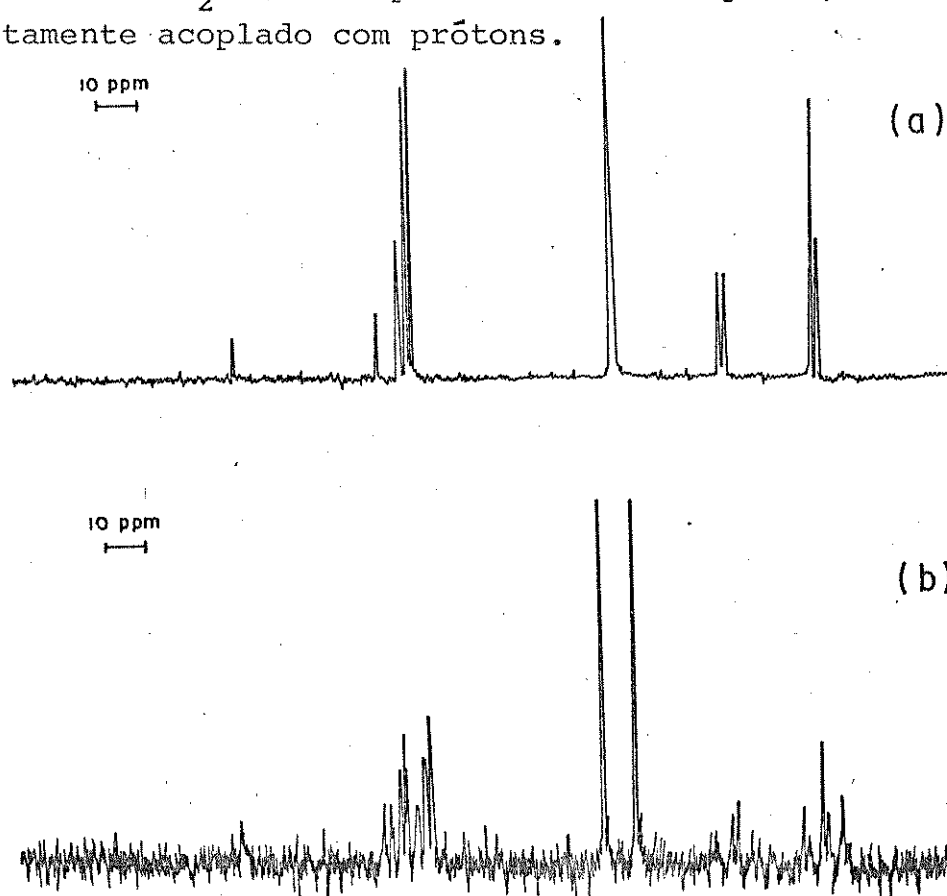


Fig. 14 - Espectros RMN- ^{13}C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$: (a) completamente desacoplado, (b) completamente acoplado com prótons.

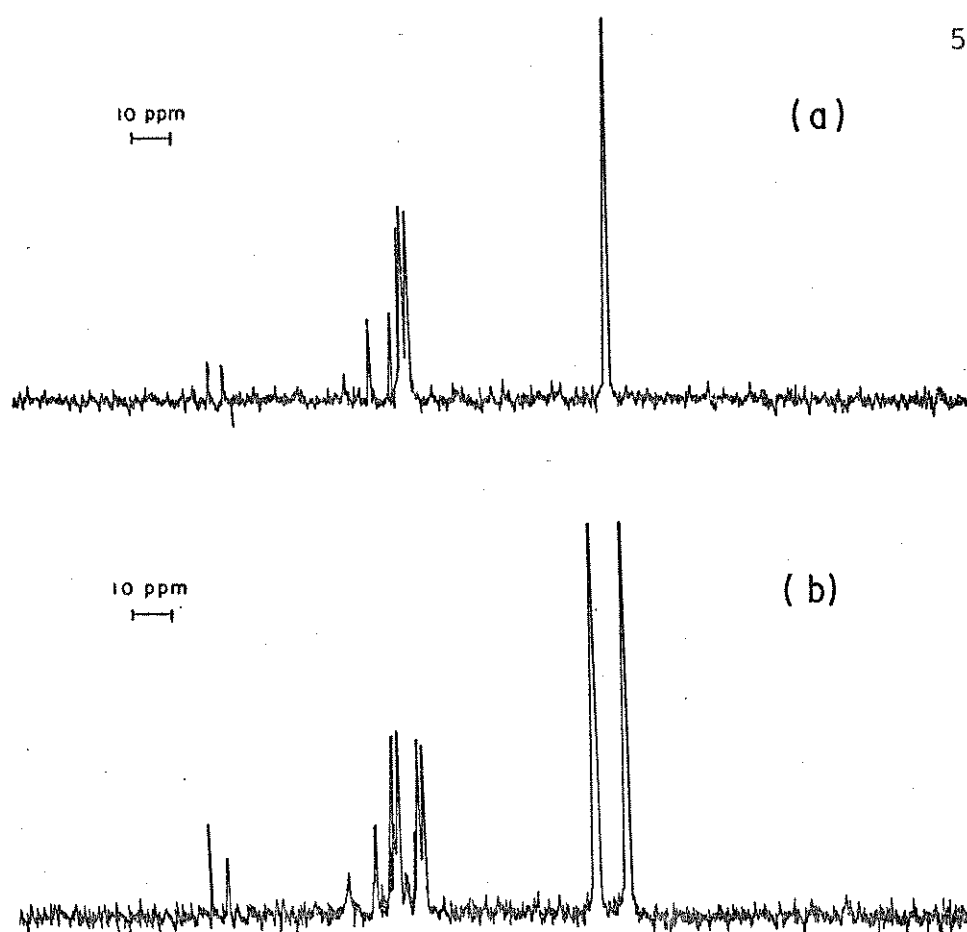


Fig. 15 - Espectros RMN- ^{13}C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$: (a) completamente desacoplado, (b) completamente acoplado com prótons.

>05 OFFSET(HZ)= 400.3

>5C	(HZ)	(HZ)
25	4552.3	180.653
24	4209.7	167.058
23	3595.9	142.700
25	3541.6	140.547
23	3532.2	140.174
26	3461.7	137.377
27	3425.9	135.954
22	3415.1	135.525
21	1945.3	77.199

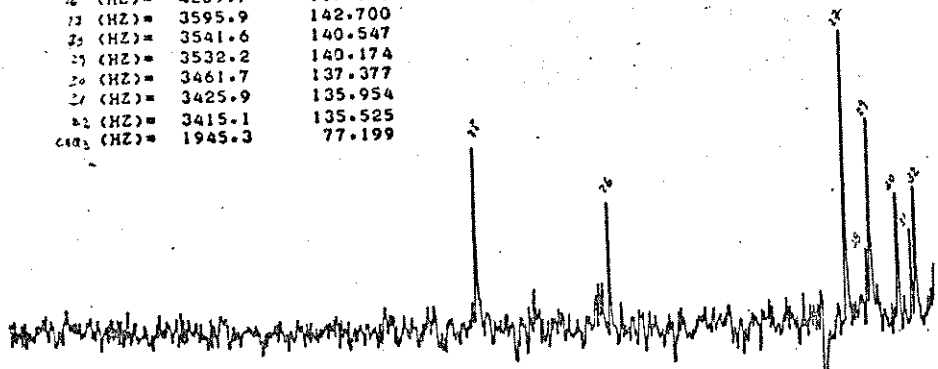


Fig. 16 - Espectro RMN- ^{13}C a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio-metanol para $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$.

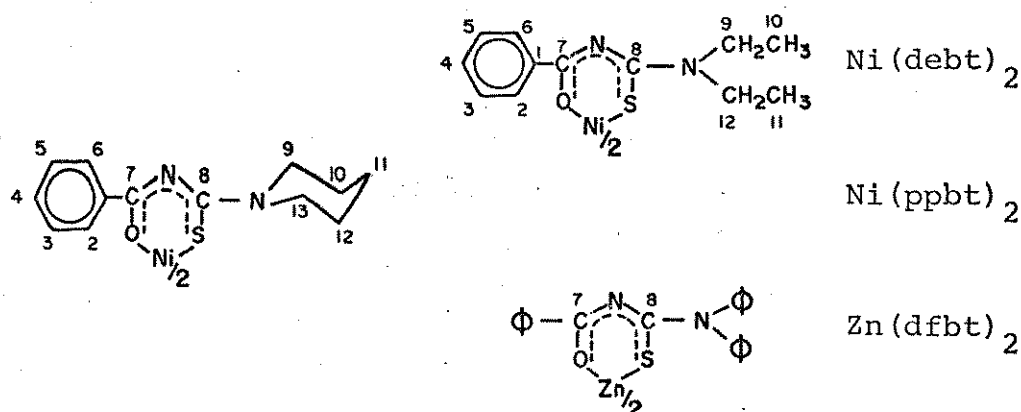
Os espectros acoplados e totalmente desacoplados para os quelatos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ (Figura 13), $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ (Figura 14), $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ (Figura 15) e $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ (Figura 16) também foram feitos em solução de clorofórmio. Os resultados dos deslocamentos químicos para esses quelatos encontram-se na Tabela 7. No caso do $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ empregou-se uma mistura de CHCl_3 -MeOH (50%) como solvente, devido à solubilidade mais baixa deste quelato.

Tabela 7 - Deslocamentos Químicos ^(a) para os Quelatos $\text{Ni}(\text{debt})_2$, $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ e $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$, $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$.

Compostos ^(b)	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
$\text{Ni}(\text{debt})_2$	136,7	127,6	129	131,2	172,6	172,3	46,0	13,1	12,6	45,4	
$\text{Ni}(\text{ppbt})_2$	136,7	127,7	129,1	131,2	172,5	172,9	48,0	26,0	24,5	26,0	49,7
$\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ ^(c)					174,5	178,9					
$\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ ^(c)					167,1	180,7					

(a) Todos os deslocamentos químicos (δ) em partes por milhão

(b) Ver abaixo a numeração dos carbonos.



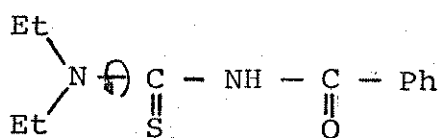
(c) Foram omitidos os deslocamentos químicos dos demais átomos de carbono.

As atribuições dos deslocamentos químicos para os diferentes átomos de carbono foram feitas de acordo com os dados de blindagem de ^{13}C para vários compostos, tabelados na literatura⁽⁶⁸⁻⁷¹⁾

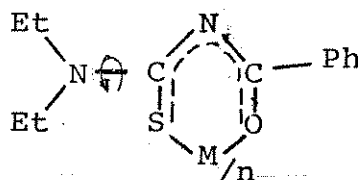
Pelos resultados obtidos observamos que os espectros dos ligantes livres apresentam os sinais dos grupos C=O (C-7) e C=S (C-8), em campos nitidamente separados, sendo que estes últimos apresentam os núcleos dos átomos de carbono mais desprotegidos (campos mais baixos) do que os primeiros. Com a coordenação aos metais, observamos que os dois sinais se aproximam, sendo que os C-7 se deslocam para campos mais baixos e os C-8 se deslocam para campos mais altos, sugerindo uma delocalização dos elétrons no anel quelato.

Resultados semelhantes foram encontrados por Beyer e colaboradores⁽⁷²⁾ para uma série de quelatos metálicos com ligantes 1,3-(X,O) insaturados onde X=S(Se).

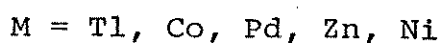
A partir dos dados de RMN- ^{13}C (e também de ^1H ⁽⁷³⁾), eles estudaram as barreiras rotacionais ao redor da ligação N-C(X), verificando que as energias livres de ativação (ΔG_C^\ddagger) para o impedimento rotacional aumentam quando o ligante está coordenado ao metal central⁽⁷⁴⁾:



$$\Delta G_C^\ddagger = 64,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

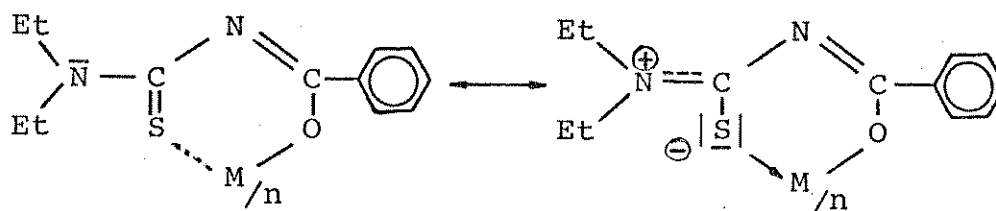


$$\Delta G_C^\ddagger \approx 72 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Esses estudos, juntamente com determinações de espectros ESCA^(75,76) indicaram que com a coordenação, ocorre a formação de uma ligação dativa entre o átomo de enxofre ligante e o metal.

Este, tratando-se de um centro eletrofilico, atrai elétrons da ligação adjacente CN (terminal), via enxofre:



aumentando o caráter sp^2 do nitrogênio.

Isto é compatível com as observações feitas para os C-9 e C-12 do Hdebt e C-9 e C-13 do Hppbt: nos ligantes livres esses átomos de carbono correspondem a grupos CH_2 equivalentes (rotação é mais livre) enquanto que nos quelatos há um desdobramento dos sinais, indicando que a rotação desses grupos é mais difícil (rigidez da molécula é maior).

Considerando-se os espectros obtidos para os quelatos de zinco (Fig.15) e cádmio (Fig.16), observamos que os deslocamentos químicos dos grupos C=O e C=S que ocorrem no caso do zinco, são cerca de três vezes maiores do que os deslocamentos químicos que ocorrem no composto de cádmio, comparado com o ligante livre. Isto sugere que neste último caso, a coordenação ao metal provoca uma delocalização de elétrons menos acentuada.

Os espectros para os adutos de $Zn(dfbt)_2L$ ($L = py, \beta\text{-pic}, \gamma\text{-pic}$ e pip) também foram obtidos em solução de clorofórmio e os deslocamentos químicos observados encontram-se na Tabela 8. A Figura 17 mostra o espectro do $Zn(dfbt)_2(py)$. Os espectros dos demais adutos encontram-se no Apêndice H.

Tabela 8 - Deslocamentos Químicos^(a) para os adutos $Zn(dfbt)_2L$
(L= py, β -pic, γ -pic e pip)

Compostos	C=S	C=O	CH ₂	CH ₃
Zn(dfbt) ₂ (py)	179,2	174,6		
Zn(dfbt) ₂ (β -pic)	180,0	174,6		18,4
Zn(dfbt) ₂ (γ -pic)	179,6	174,6		21,7
Zn(dfbt) ₂ (pip)	179,8	174,0	46,0 25,6	

(a) δ em ppm. Foram omitidos os deslocamentos químicos dos carbonos fenílicos.

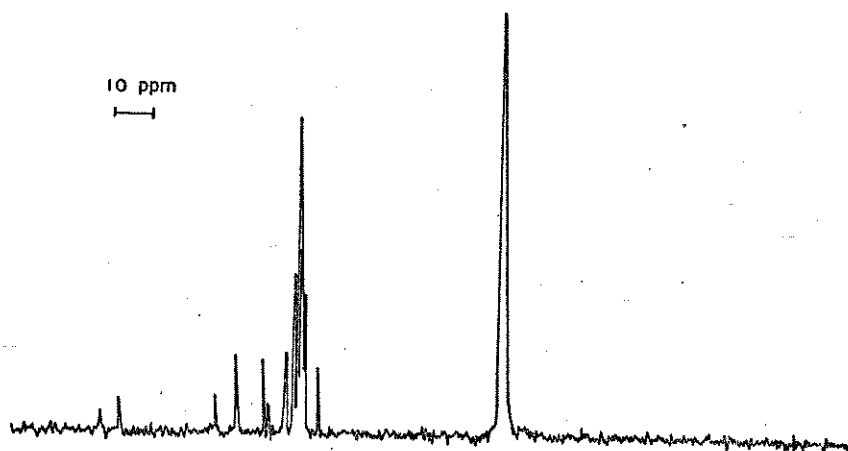


Fig. 17 - Espectro RMN-¹³C, completamente desacoplado de prótons, a 25,2 MHz, em solução de clorofórmio, para Zn(dfbt)₂(py).

Pelos resultados obtidos verificamos que os espectros para os adutos de zinco mostraram-se praticamente inalterados com as variações de ligação e de número de coordenação do metal. Apenas os carbonos dos grupos C=S apresentaram um pequeno deslocamento para campo mais alto, comparado com o quelato livre.

Os espectros dos adutos de níquel não foram feitos por serem esses complexos paramagnéticos e os de cádmio por serem pouco solúveis.

4. Espectroscopia Vibracional

Espectros Infra-vermelho e Raman

Os espectros infra-vermelho foram determinados para todos os ligantes, quelatos e adutos, exceto para os adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{pip})$, $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{pirazol})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{pirazol})_2$.

Devido à grande complexidade das moléculas consideradas, nosso estudo se restringiu à identificação das bandas de absorção dos grupos diretamente envolvidos na coordenação com os metais. Assim sendo, após atribuímos as bandas de estiramento dos grupos CO e CS para os ligantes livres, analisamos os espectros dos quelatos e adutos nestas regiões e também na região de baixa energia, característica dos movimentos de esqueleto.

De uma maneira geral, as atribuições foram feitas com base em dados encontrados na literatura, para estudos de compostos similares.

No Apêndice I encontram-se os espectros infra-vermelho nas regiões de $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ e de $500-180 \text{ cm}^{-1}$ para alguns dos compostos estudados.

As bandas de estiramento da ligação N-H do grupo imídico nos ligantes livres, foram atribuídas a 3208 cm^{-1} para o Hdebt e Hdft e a 3198 cm^{-1} para o Hppbt. Essas bandas desapareceram nos espectros dos quelatos metálicos, como era de se esperar.

Ainda com relação aos ligantes livres, as atribuições das bandas de estiramento da carbonila, ν_{CO} , foram feitas a 1681 cm^{-1} para o Hdebt, 1648 cm^{-1} para o Hppbt e 1682 cm^{-1} para o Hdft (Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente).

No caso dos quelatos as atribuições de ν_{CO} são mais difíceis de serem feitas devido aos prováveis acoplamentos dos modos vibracionais que surgem em consequência da extensiva delocalização eletrônica no anel quelato⁽⁷⁷⁾.

Apesar dessa dificuldade, atribuímos as bandas observadas a aproximadamente 1490 cm^{-1} para $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e adutos, 1475 cm^{-1} para $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ e adutos, 1485 cm^{-1} para $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ e adutos e 1486 cm^{-1} para $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ e adutos, como sendo devidas às bandas ν_{CO} .

Esses resultados concordam com os valores encontrados por Beyer e colaboradores^(1,41, 78) para uma série de N-acil-tio(seleno)urêias, cujas bandas a $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1670\text{ cm}^{-1}$, foram atribuídas às frequências de estiramento ν_{NH} e ν_{CO} , respectivamente. Eles observaram também que com a coordenação desses ligantes a vários metais, as bandas devidas a ν_{NH} desapareceram, enquanto que as bandas devidas a ν_{CO} foram deslocadas para comprimentos de onda um pouco inferiores a 1500 cm^{-1} .

Valores semelhantes para frequência de estiramento ν_{CO} são encontrados na literatura, para uma grande variedade de complexos metálicos envolvendo ligantes bidentados com átomos doadores de S e O^(4, 5, 24, 25, 28, 66, 79, 80-83).

As bandas ν_{CS} normalmente ocorrem entre 600 e 800 cm^{-1} em sistemas conjugados (77-79, 85, 86). Nesta região do espectro, no nosso caso, estão presentes também as bandas de deformação dos grupos CH do anel aromático, de modo que as atribuições das bandas nesta região tornam-se muito difíceis.

Foram observadas, nos espectros dos ligantes puros, bandas fortes a 1282 cm^{-1} para Hdebt, 1278 cm^{-1} para o Hppbt e 1212 cm^{-1} para o Hdft. Essas bandas, em todos os casos, desapareceram com a complexação.

Em estudos sobre quelatos metálicos com tio- β -dicetonas (4, 5, 28), as frequências de estiramento C=S foram atribuídas a aproximadamente 1259 cm^{-1} e com os ligantes N-acil-tiouréias (84), as bandas fortes ao redor de 1300 cm^{-1} foram atribuídas às frequências de estiramento C=S, conjugado com o nitrogênio.

Com base nestas observações, atribuímos as bandas citadas anteriormente para os ligantes livres, como sendo devidas a ν_{CS} .

Nas Tabelas 9, 10, 11 e 12 estão indicadas também as prováveis frequências dessas vibrações para os quelatos e adutos de níquel, zinco e cádmio, respectivamente.

Os espectros abaixo de 500 cm^{-1} foram estudados para os quelatos e adutos.

Os quelatos de níquel possuem uma estrutura planar C_{2v} do esqueleto NiO_2S_2 (41, 87). Com a complexação desses quelatos há a introdução de mais dois ligantes nas posições axiais, não alterando a simetria do esqueleto ($\text{NiO}_2\text{S}_2\text{N}_2$) dos adutos. Somente no caso do $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{pip})$ a simetria do esqueleto passa a ser C_s .

As bandas de estiramento níquel-ligante observadas abaixo de 500 cm^{-1} , pertencem aos seguintes modos normais de vibração: $2 A_1 + 2 B_2$ para o esqueleto $\text{NiO}_2\text{S}_2 - C_{2v}$; $3 A_1 + 2 B_2 + B_1$ para

Tabela 9 - Frequências Infra-vermelho (cm^{-1}) do Hdebt, Ni(debt)₂ e Adutos Correspondentes (a)

Hdebt (b)	Ni(debt) ₂	Ni(debt) ₂ (py) ₂	Ni(debt) ₂ (β-pic) ₂	Ni(debt) ₂ (γ-pic) ₂	Atribuições
3208 m,b	1492 vs	1490 vs	1491 vs	1482 vs	ν_{NH}
1681 vs	1248 m	1249 m	1250 s	1243 m	ν_{CO}
1282 s	476 m	483 m	485 s	488 m	ν_{CS}
465 s	461 m	463 m		465 m	ν_{MO}
438 m	428 m	448 m	453 m	446 m	ν_{MO}
400 s,b		428 m	419 m	420 m	
	406 m	416 m			
348 m		386 m	391 m	390 m	ν_{MS}
318 m	308 m	348 m	343 m	348 w	
	301 vw	320 vw			
288 s	278 m	296 vw			
	250 m	252 w	250 w	260 w	
	228 w		224 sh		
		222 vs	216 s,b		
	214 w			224 m	ν_{MN}
202 w	205 w	200 w		209 w	

(a) Entre 4000 e 500 cm^{-1} só foram listadas as frequências de interesse.

(b) V = muito, S = forte, m = média, b = larga, sh = ombro, w = fraca.

Tabela 10 - Frequências Infra-vermelho (cm^{-1}) do Hpbpt , $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ e Adutos Correspondentes.

Hpbpt	$\text{Ni}(\text{ppbt})_2$	$\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{py})_2$	$\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\beta\text{-pic})_2$	$\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\gamma\text{-pic})_2$	$\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{pip})$	Atribuições
3198 sh						ν_{NH}
3161 m	1484 s	1475 vs	1477 s	1472 s	1475 s	ν_{CO}
1648 s	1211 s	1210 s	1206 s	1203 m	1201 m	ν_{CS}
1278 s				498 s		
484 s	478 s	470 s	475 s	475 m	476 s	
	460 m	464 s	463 m	460 m	459 s	ν_{MO}
442 m	448 sh	432 s	439 m	439 m	439 w	ν_{MO}
423 m	419 m	442 vw				
408 sh		422 w	410 s	417 m	419 s	
399 s						
	378 m	373 m	365 m	363 m	373 m	ν_{MS}
	300 m	322 m	327 m	327 m	326 m	
276 s	274 m	299 w	297 vw	316 m		
	264 sh	276 w	277 m	282 m	284 m	
	252 w	250 w	263 vw	264 m	263 w	
251 vs	233 w		250 vw		251 vw	
225 vw		226 s	225 vs		236 vw	
	210 w			225 s,b	219 s,b	ν_{MN}
197 m		206 sh		216 s,b		
				202 sh	204 w	

o esqueleto de $\text{NiO}_2\text{S}_2\text{N}_2 - \text{C}_{2v}$ e $3 \text{A}' + 2 \text{A}''$ para o esqueleto $\text{NiO}_2\text{S}_2\text{N} - \text{C}_s$.

Para $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e adutos as bandas observadas a aproximadamente 480 e 450 cm^{-1} foram atribuídas a ν_{NiO} , enquanto que para $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ e adutos, essas bandas foram observadas a aproximadamente 460 e 439 cm^{-1} . Tais atribuições estão de acordo com estudos feitos para vários complexos metálicos de tio- β -dicetonas (24,28, 77,79,88). Nesses mesmos trabalhos, as frequências de estiramento ν_{MS} foram atribuídas entre 399 - 360 cm^{-1} . Para o $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e adutos, atribuímos essas bandas a aproximadamente 390 cm^{-1} , enquanto que para $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ e adutos, foram atribuídas aproximadamente a 370 cm^{-1} .

Nos espectros dos adutos de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ foram observadas sempre bandas intensas ao redor de 220 cm^{-1} , que foram atribuídas aos estiramentos ν_{MN} , de acordo com as atribuições feitas para os adutos $\text{Ni}(\text{acac})_2$ com piridina (89).

Nas tabelas 11 e 12 estão listadas as principais bandas dos espectros IV e Raman à baixa frequência, dos quelatos e adutos de zinco e cádmio, respectivamente.

Os espectros desses complexos mostraram bandas fortes e médias ao redor de 480 cm^{-1} e 330 cm^{-1} , muito provavelmente devidas a vibrações de esqueleto das ligações M-L. Tais bandas não aparecem no espectro do ligante livre.

Estudos feitos com complexos de zinco e cádmio com tio- β -dicetonas (28,90) indicaram que as vibrações de estiramento M-O ocorrem a $489 - 482 \text{ cm}^{-1}$ e as ν_{MS} ocorrem a 378 - 339 cm^{-1} . De acordo com essas observações, as bandas a 490 - 476 cm^{-1} (Tabela 11) e 483 - 462 cm^{-1} (Tabela 12) foram atribuídas a ν_{MO} , enquanto que as bandas a $351 - 327 \text{ cm}^{-1}$ (Tabela 11) e 328 - 323 cm^{-1} (Tabela 12) foram atribuídas a ν_{MS} .

Tabela 11 - Frequências IV e Raman (cm^{-1}) do Hdftb, Zn(dfbt)₂ e Adutos Correspondentes.

Hdftb		Zn(dfbt) ₂		Zn(dfbt) ₂ (py)		Zn(dfbt) ₂ (β-pic)		Zn(dfbt) ₂ (γ-pic)		Zn(dfbt) ₂ (pip)		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
3208 m										3256 w		ν_{NH}
1682 s	1695 s	1500 s	1521 s	1524 s	1533 m	1531 s	1537 m	1523 s	1537 m	1525 s	1537 m	ν_{CO}
1212 s	1219 m	1106 m	1114 m	1107 m	1121 w	1110 m	1130 w	1105 m	1112 w	1110 m	1116 vw	ν_{CS}
453 s	449 vw	476 s	487 w	480 s	480 vw	483 m	486 vw	490 s	480 vw	480 s	481 vw	ν_{MO}
		442 m	447 vw	439 w	445 vw	432 w		440 w		465 m		
395 s	399 w	392 w	392 w	420 s	441 w	412 m	413 m			420 w	412 vw	
382 sh	386 w	384 sh		382 s		381 s		377 s	384 vw	376 s		
320 m	329 w	351 s	352 w	344 s		339 s		336 s	324 vw	327 s,b	320 vw	ν_{MS}
				328 m	333 vw	325 sh		318 sh		316 sh		
278 m	285 w	237 s	253 s	238 m	246 w	232 m	233 w	232 m	242 m	235 m	243 w	

Tabela 12 - Frequências IV e Raman (cm^{-1}) do $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ e Adutos Correspondentes.

$\text{Cd}(\text{dfbt})_2$		$\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\text{py})$		$\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\beta\text{-pic})$		$\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\gamma\text{-pic})$		$\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\text{pip})$		Atribuições
IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	IV	R	
1531 s	1533 m	1514 s	1523 m	1518 s	1525 m	1519 s	1522 w	1526 s	1537 m	ν_{NH}
1105 m	1111 m	1101 m	1106 w	1105 m	1109 w	1104 m	1108 w	1106 m	1110 w	ν_{CO}
495 m	491 w	496 m		495 m		495 m	503 w	495 s	499 w	ν_{CS}
462 vs	469 m	481 s	482 m	475 vs	475 m	483 vs	482 w	478 s		ν_{MO}
430 m	435 vw	456 m	461 w	435 w	440 vw	459 m	458 w	457 m	453 w	
410 vw	411 s	435 w	420 m			431 m	438 w	439 m	413 s	
382 vs	387 w	414 s	409 m	404 w	409 m	407 w	408 s	385 s		
334 s	339 w	377 vs	383 w	379 s	378 w	371 vs	383 w	377 s	378 vw	
325 s	326 w	323 s	325 w	374 sh		323 s	323 w	328 s	333 w	
296 sh	290 w	302 w	308 w	323 w	323 w	315 sh	306 m	302 sh	305 w	ν_{MS}
286 m		278 m	278 w	313 sh	313 m	277 m	270 m	289 m	283 m	
278 m	268 w	278 m	278 w	278 m	275 w	277 m	270 m	280 m		
230 m	230 w	239 m	236 m	230 m	232 w	231 m	234 m	230 m	262 w	
									248 m	

Para os compostos de zinco e cádmio não foi possível fazermos as atribuições das prováveis frequências de estiramento ν_{MN} .

Dos dados obtidos pelos espectros vibracionais verificamos que a ausência das bandas ao redor de 3205 cm^{-1} nos complexos, evidencia a deprotonação dos ligantes em consequência da delocalização de elétrons no anel quelato.

Verificamos também que em todos os complexos estudados as N-aciltiouréias atuam como ligantes bidentados, sendo que a coordenação aos metais ocorre através dos átomos de S e O. Isto explica os deslocamentos das bandas ν_{CO} e ν_{CS} cerca de 170 cm^{-1} e 80 cm^{-1} , respectivamente, para frequências mais baixas nos quelatos e adutos.

Além disso, os espectros desses complexos na região de $550-400\text{ cm}^{-1}$ diferem dos ligantes livres, se assemelhando aos espectros de outros complexos metálicos do tipo monotio- β -dicetônicos que apresentam frequências de estiramento metal-oxigênio, na região de $492-437\text{ cm}^{-1}$ (28).

A menor delocalização de elétrons no anel quelato para o $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ evidenciada por seu espectro RMN- ^{13}C em solução, não pôde ser confirmada por infra-vermelho. A dificuldade surgiu em consequência de não encontrarmos um bom solvente para o composto, que não absorvesse na região de $1700-1500\text{ cm}^{-1}$, importante para analisarmos os deslocamentos de ν_{CO} do quelato em solução.

Dessa maneira, a possibilidade que existe do metal estar fracamente ligado ao O em solução, não é conclusiva, ficando evidente apenas o fato de que no estado sólido, a coordenação do ligante ao metal se faz através do S e do O, da mesma maneira que nos demais quelatos estudados.

5. Termogravimetria

A fim de obtermos algumas informações sobre a estabilidade térmica dos adutos estudados, analisamos a termogravimetria dos compostos que isolamos no estado sólido, empregando o método do aquecimento dinâmico⁽⁵⁵⁾.

As curvas termogravimétricas obtidas estão apresentadas nas Figuras 17 e 18.

As perdas de massa foram consideradas a partir das inclinações das linhas de base das curvas havendo, para todos os adutos, perda em duas etapas.

No caso dos adutos de níquel (Fig.17) verificamos que tanto a primeira, quanto a segunda etapas são bem nítidas, correspondendo à saída das moléculas de base e decomposição do quelato, respectivamente. As temperaturas de saída das bases tiveram início entre 66° - 88° C, terminando entre 106° - 126° C. Observamos que a saída das duas moléculas de base é simultânea em todos os casos. A decomposição dos quelatos teve início entre 256° e 269° C, sendo que a altas temperaturas (acima de 500° C) observamos sempre uma linha horizontal, o que significa que não ocorreu nenhuma outra perda de massa, permanecendo no final, um resíduo correspondente ao NiO.

Para os adutos de zinco e cádmio (Fig. 18) verificamos, de um modo geral, que as duas etapas, saída da base e decomposição do quelato, não são muito bem definidas havendo, principalmente no caso dos adutos de cádmio, uma inclinação constante da linha de base, o que dificultou os cálculos das massas perdidas.

No caso dos adutos de zinco, as faixas de temperatura de

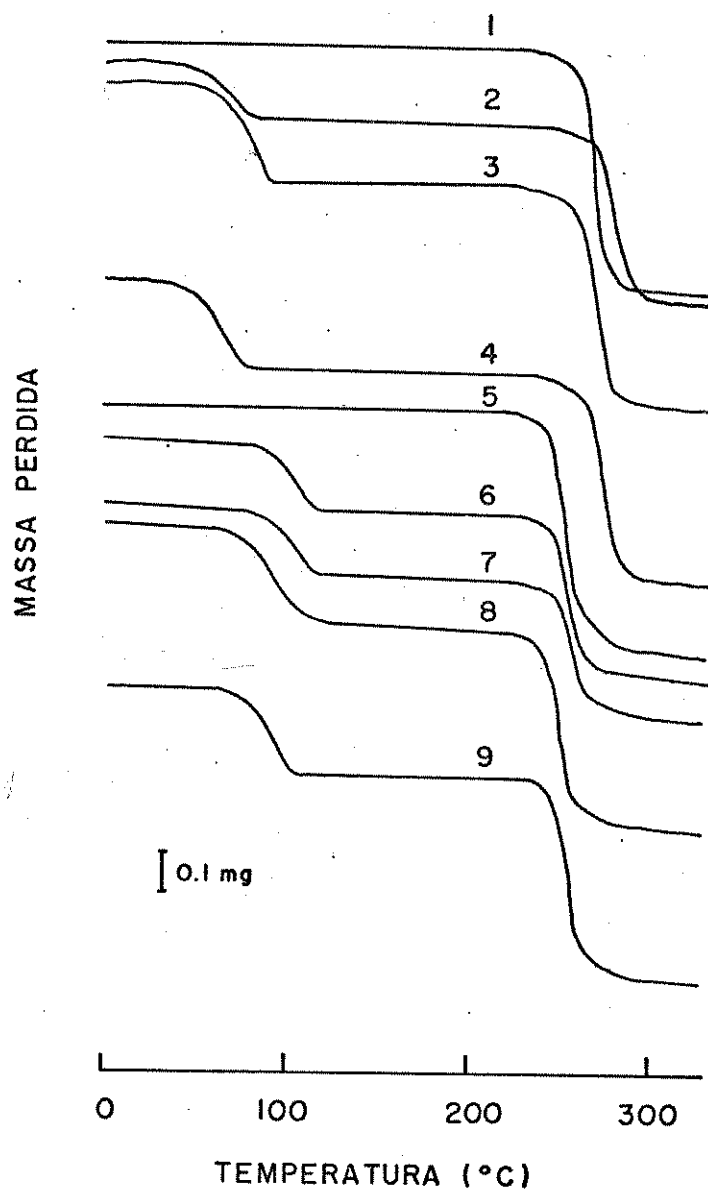


Fig. 17 - Curvas TG de: 1) $\text{Ni}(\text{debt})_2$, 2) $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{py})_2$,
 3) $\text{Ni}(\text{debt})_2(\beta\text{-pic})_2$, 4) $\text{Ni}(\text{debt})_2(\gamma\text{-pic})_2$, 5) $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$,
 6) $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{py})_2$, 7) $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\beta\text{-pic})_2$, 8) $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\gamma\text{-pic})_2$,
 9) $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{pip})$.

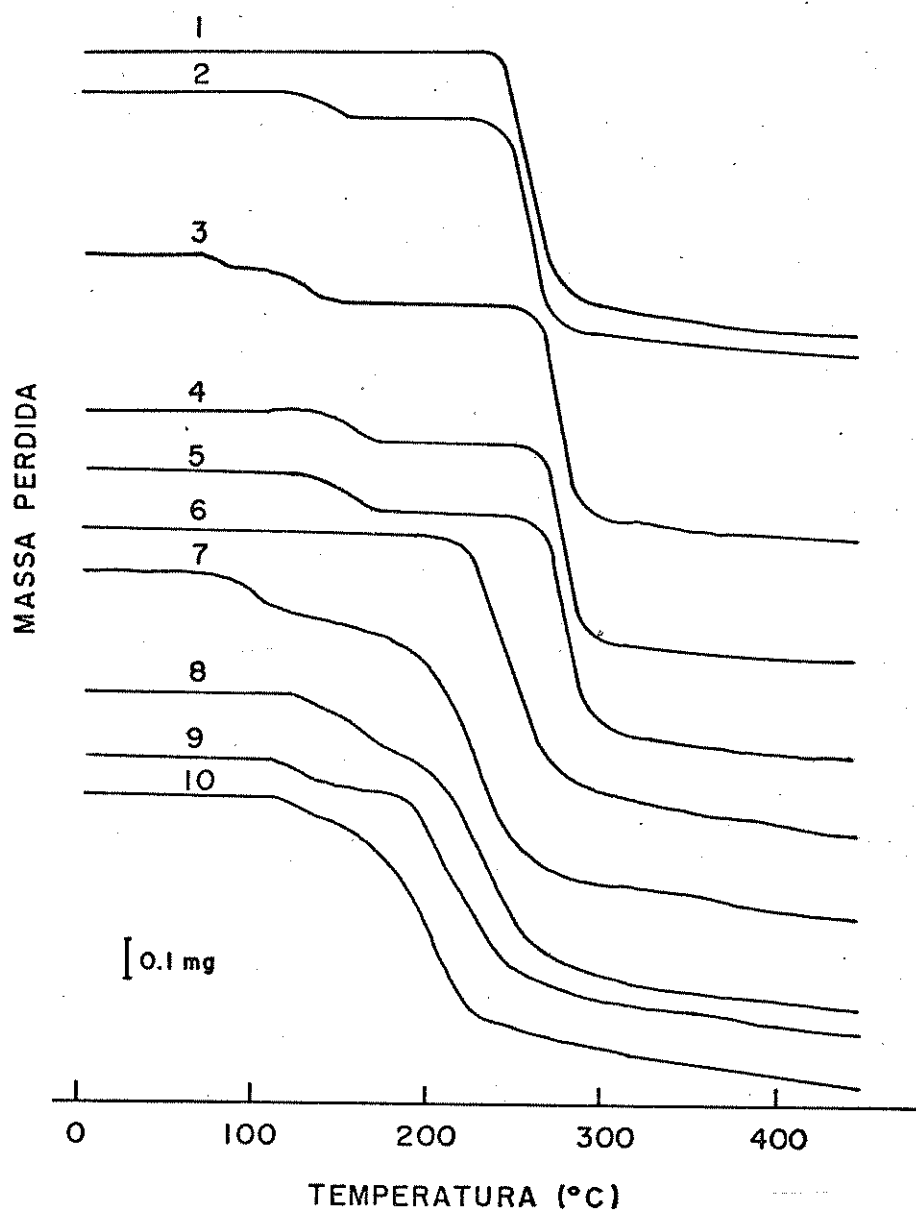


Fig. 18 - Curvas de TG de: 1) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$, 2) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\text{py})$,
 3) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\beta\text{-pic})$, 4) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\gamma\text{-pic})$, 5) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\text{pip})$
 6) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$, 7) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\text{py})$, 8) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\beta\text{-pic})$,
 9) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\gamma\text{-pic})$, 10) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\text{pip})$.

saída da base variaram entre 87° - 144° C, terminando entre 148° e 175° C. A decomposição do quelato teve início entre 263° e 274° C, sendo que os resíduos obtidos acima de 500° C corresponderam ao ZnO.

Para os adutos de cádmio, o início da perda de massa ocorreu entre 109° - 149° C e as massas de resíduos obtidas a altas temperaturas (acima de 500° C), corresponderam ao CdS. As curvas termogravimétricas neste caso indicam que a saída das bases e a decomposição do quelato ocorrem quase que simultaneamente.

Dos resultados obtidos pelas curvas termogravimétricas podemos então concluir que as temperaturas iniciais de decomposição (perda das bases), encontram-se abaixo de 100° C no caso dos adutos de níquel, enquanto que para os adutos de zinco e cádmio essas temperaturas estão ao redor de 120° C. Isto sugere que no estado sólido esses adutos têm uma baixa estabilidade térmica, não existindo na fase de vapor, visto que em nenhum caso se constatou a perda total de massa em uma única etapa, sem a formação de resíduo.

As temperaturas iniciais de decomposição dos adutos de zinco estão abaixo de seus pontos de fusão, enquanto que nos adutos de cádmio essas temperaturas praticamente coincidem com seus pontos de fusão (ver Tabela 1).

Esses resultados, juntamente com as formas das curvas termogravimétricas sugerem que a estabilidade térmica dos adutos de cádmio é maior do que dos adutos de zinco e ambos são mais estáveis, termicamente, do que os adutos de níquel.

IV. CONCLUSÕES

As principais conclusões e algumas considerações sobre os resultados encontrados, são dadas a seguir:

1. Os bis-quelatos de Ni(II), Zn(II) e Cd(II) funcionam como ácidos de Lewis, adicionando uma ou duas moléculas de base.
2. Em todos os casos, a formação dos adutos ocorre segundo uma variação negativa de ΔH , cujos valores estão situados entre 14,4 e 77,8 kJ.mol⁻¹. Em ordem de grandeza, estes valores não diferem muito daqueles observados para reações de quelatos ácidos de Lewis com bases nitrogenadas de sistemas semelhantes (46,91,92). As variações negativas de ΔS que normalmente são observadas nestes tipos de reação, são compensadas em parte por uma maior variação de ΔH .
3. Nas três séries de adutos, a ordem de estabilidade é a seguinte: Ni(II) < Zn(II) << Cd(II). Observamos que os valores de β são significativamente maiores para os adutos de Cd(II) i.e., cerca de ~ 100 vezes maiores.
4. Os resultados de estabilidade térmica obtidos através da termogravimetria dos compostos sólidos, indicam que a temperatura de saída das bases com o aquecimento segue a ordem Ni(II) < Zn(II) < Cd(II). No caso do cádmio observamos que é difícil pelo termograma sabermos se a base é perdida antes ou, se o aduto como um todo, inicia a sua decomposição pelo aquecimento. Não é observado um patamar correspondente ao do quelato livre como ocorre com os adutos de Ni(II) e Zn(II).

V. APÊNDICES

APÊNDICE A

Influência da Concentração das Bases: β -pic, γ -pic, Piperidina e Pirazol sobre os Espectros de Absorção dos Quelatos $\text{Ni}(\text{debt})_2$ e $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ em Solução de 1,2-dicloroetano, a $25 \pm 1^\circ \text{C}$.

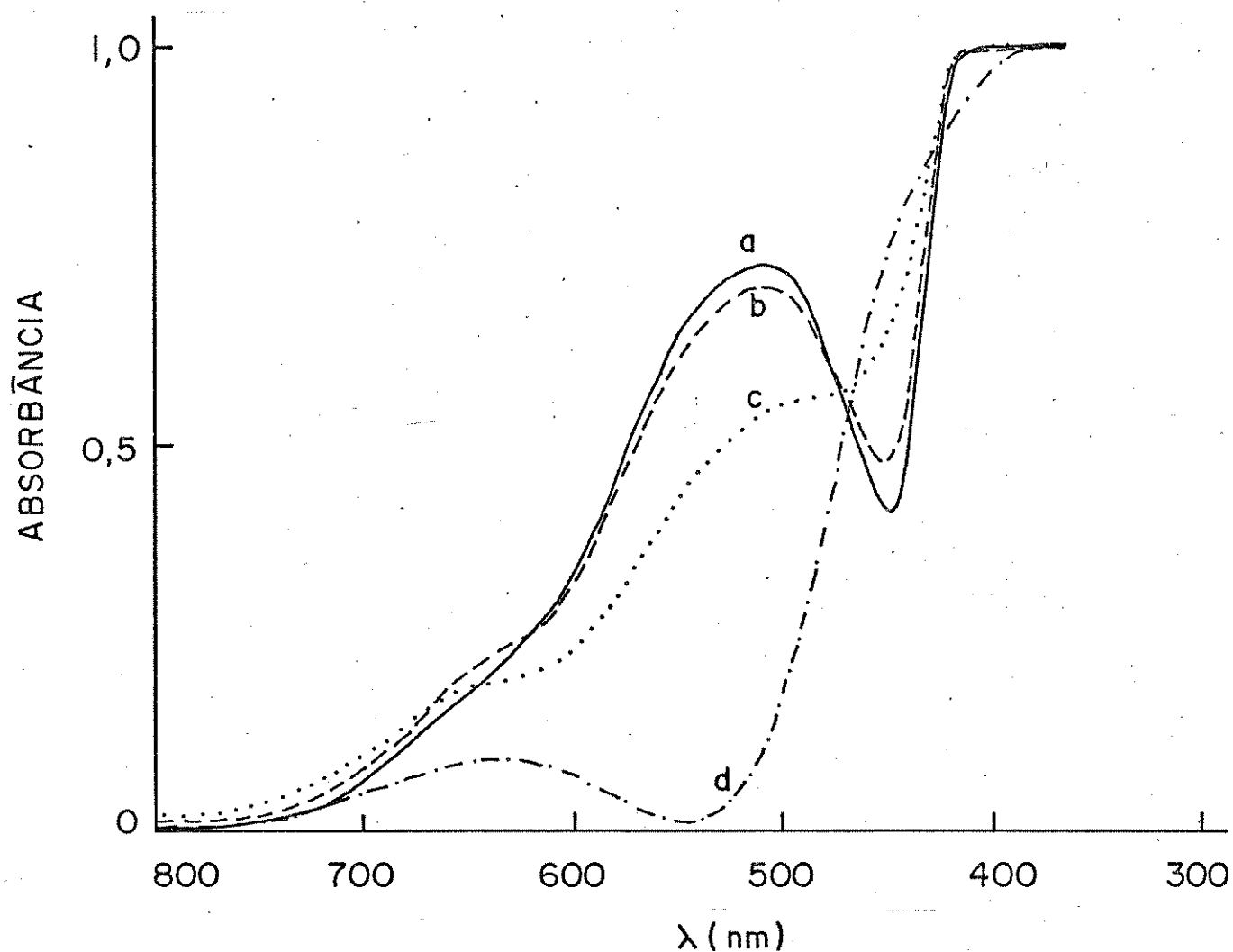


Fig.1-A. Quelato $\text{Ni}(\text{debt})_2$ $3,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; β -pic: (a) 0, (b) 0,04 M, (c) 0,16 M, (d) 1,82 M.

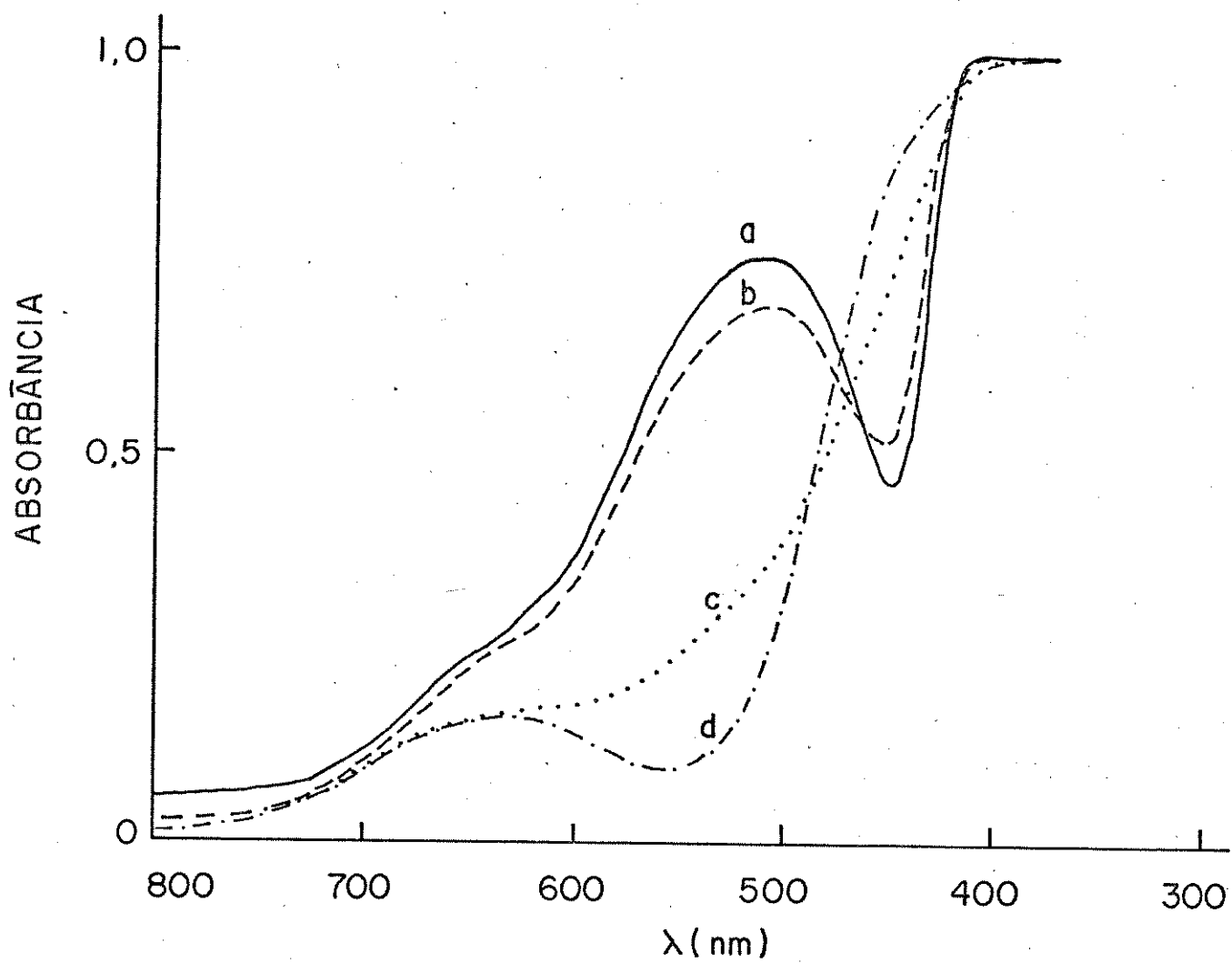


Fig.2-A. Quelato $\text{Ni}(\text{debt})_2$ $3,00 \times 10^{-3}$ M; γ -pic: (a) 0, (b) 0,03 M, (c) 0,21 M, (d) 2,23 M.

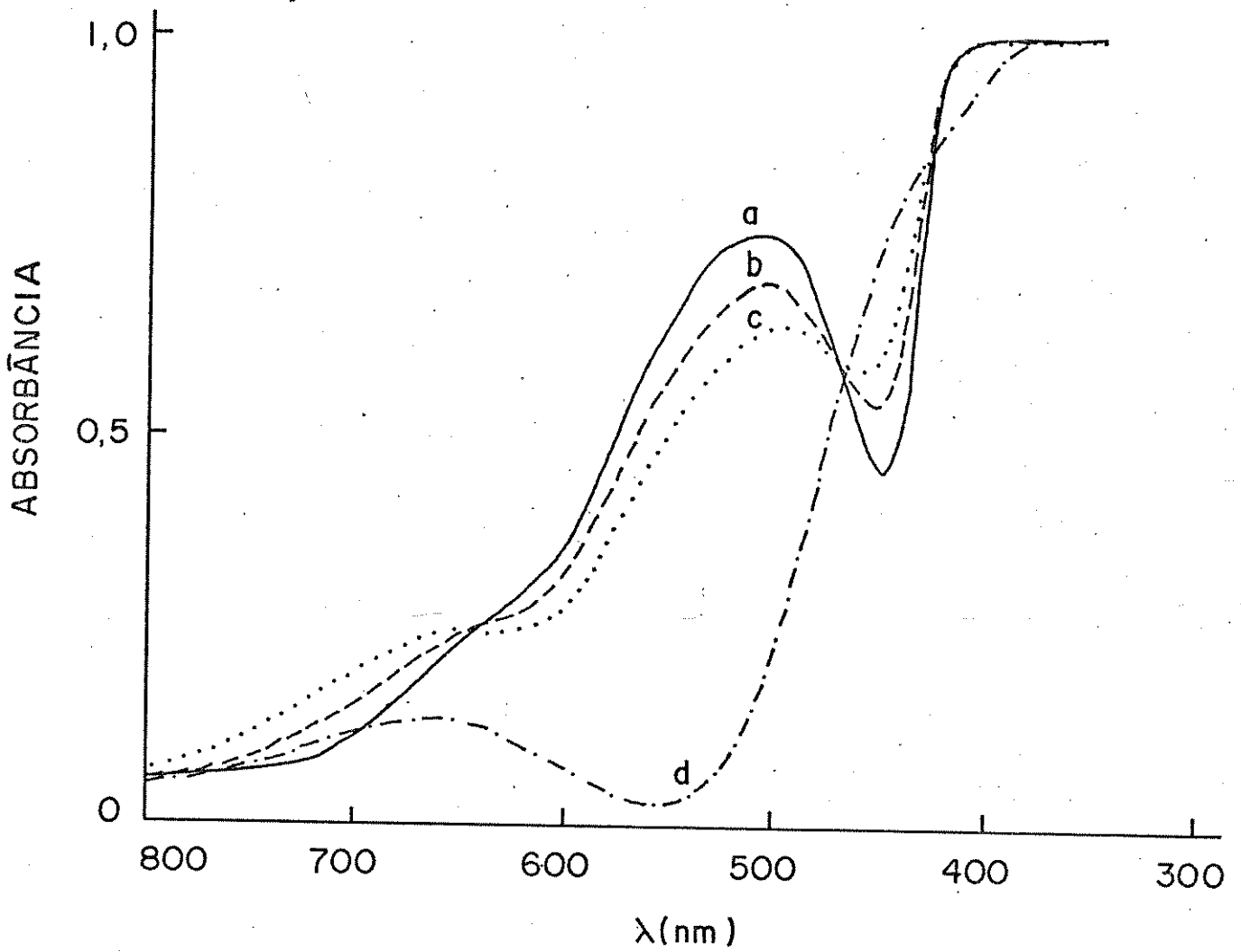


Fig.3-A. Quelato $\text{Ni}(\text{debt})_2$ $3,00 \times 10^{-3}$ M; piperidina: (a) 0, (b) 0,05 M, (c) 0,17 M, (d) 3,21 M.

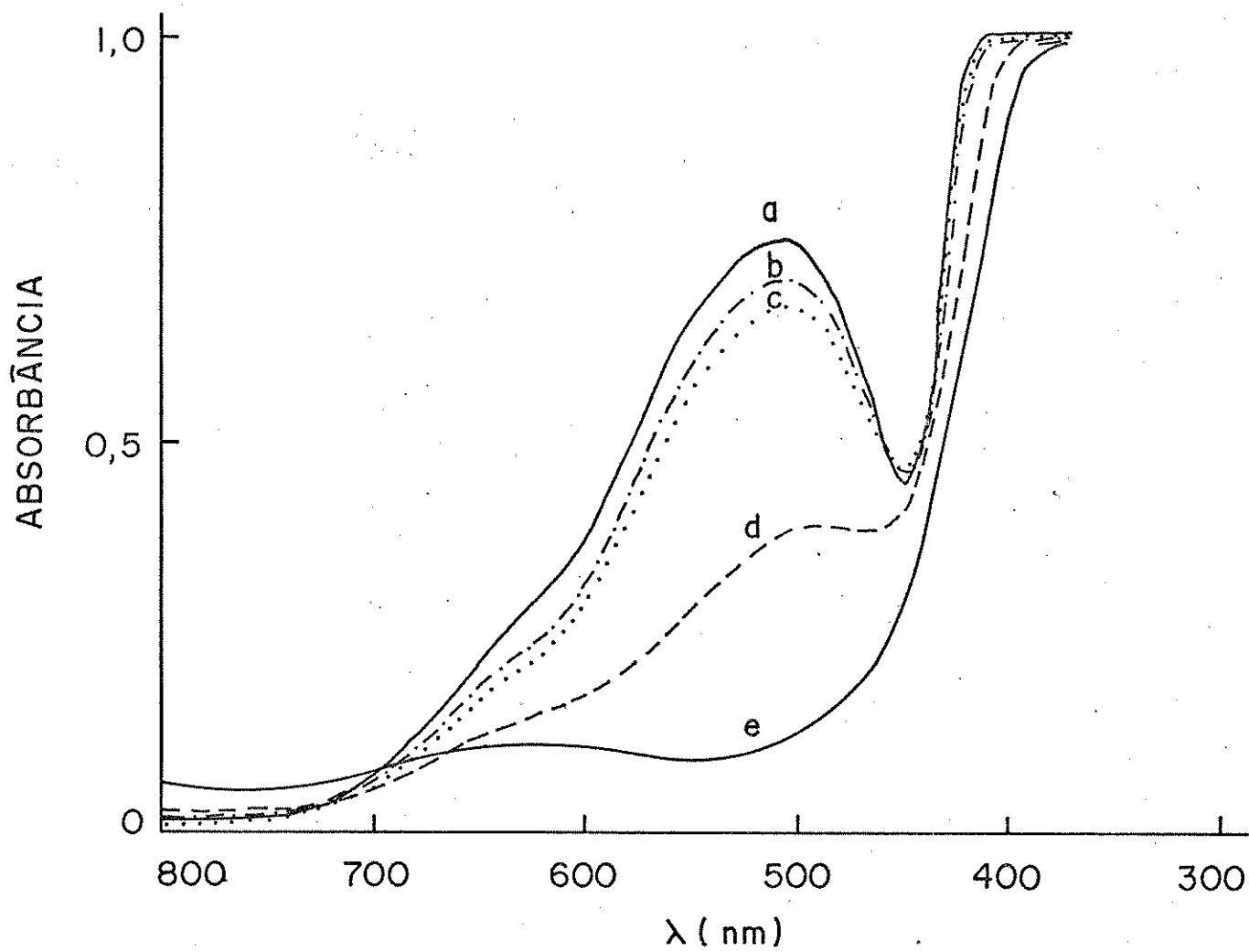


Fig.4-A. Quelato $\text{Ni}(\text{debt})_2$ $3,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; pirazol: (a) 0, (b) 0,02 M, (c) 0,05 M, (d) 0,24 M, (e) 0,90 M.

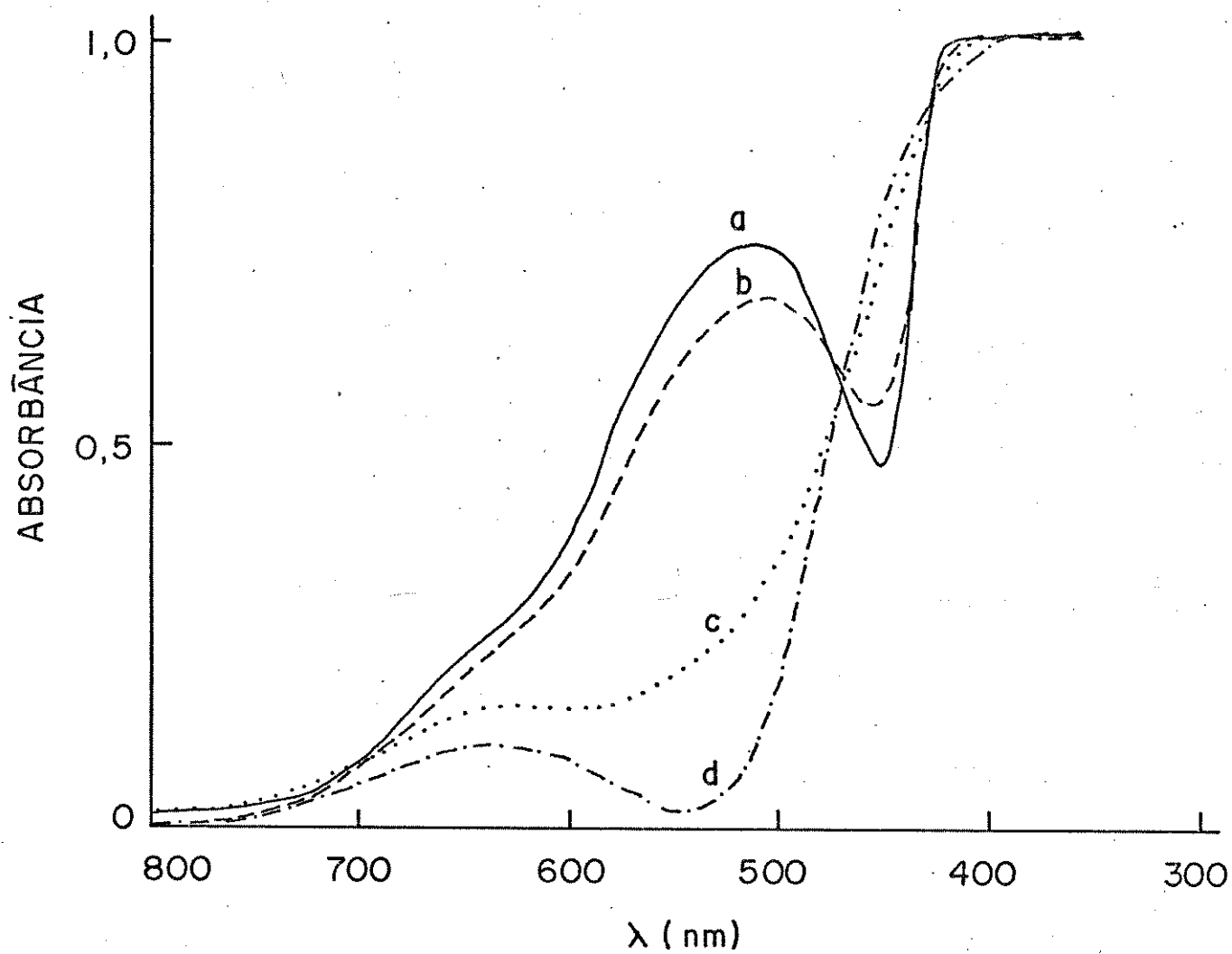


Fig.5-A. Quelato $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ $3,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; piridina: (a) 0, (b) 0,07 M, (c) 0,33 M, (d) 3,85 M.

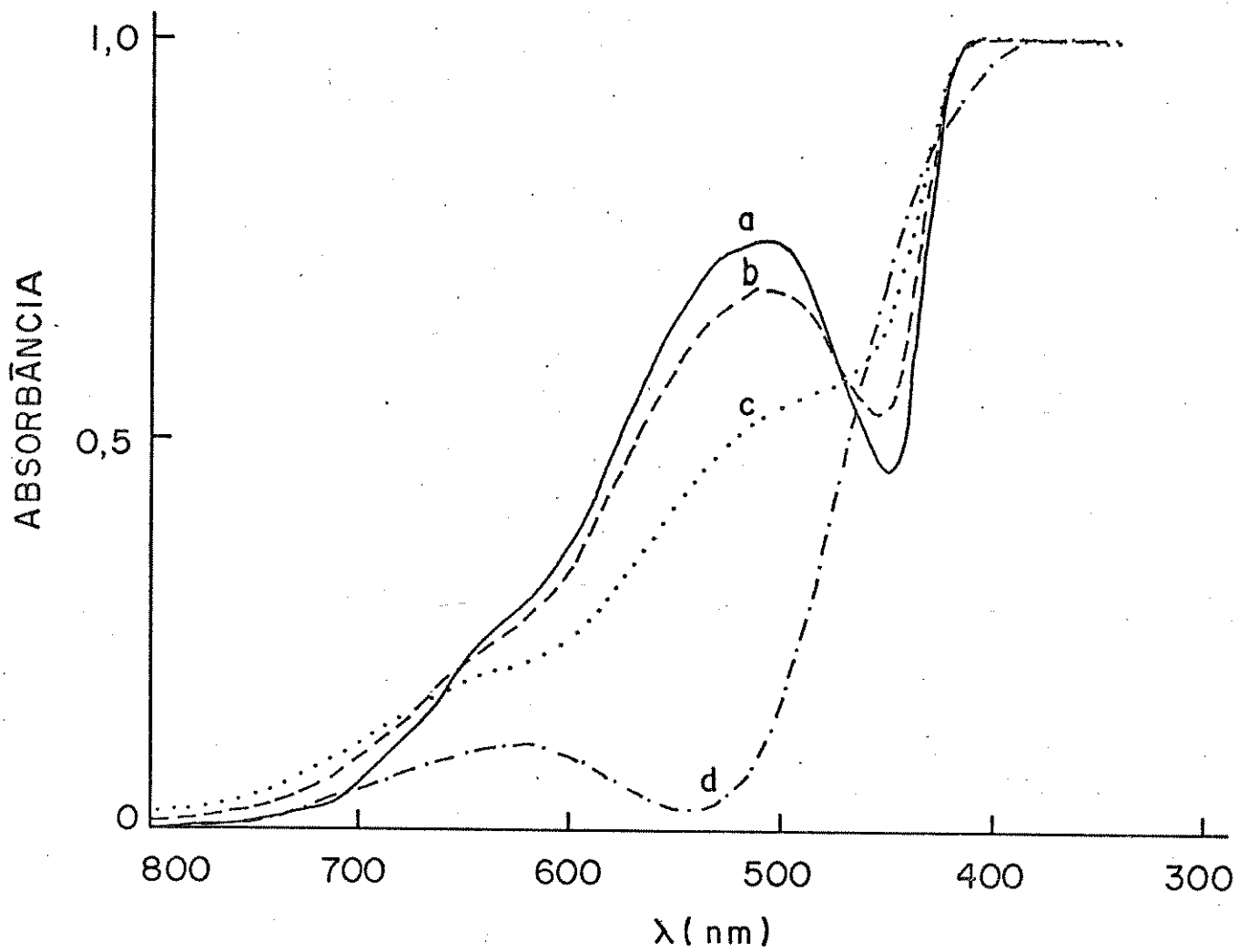


Fig.6-A. Quelato $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ $3,00 \times 10^{-3}$ M; β -pic: (a) 0, (b) 0,06 M, (c) 0,17 M, (d) 2,49 M.

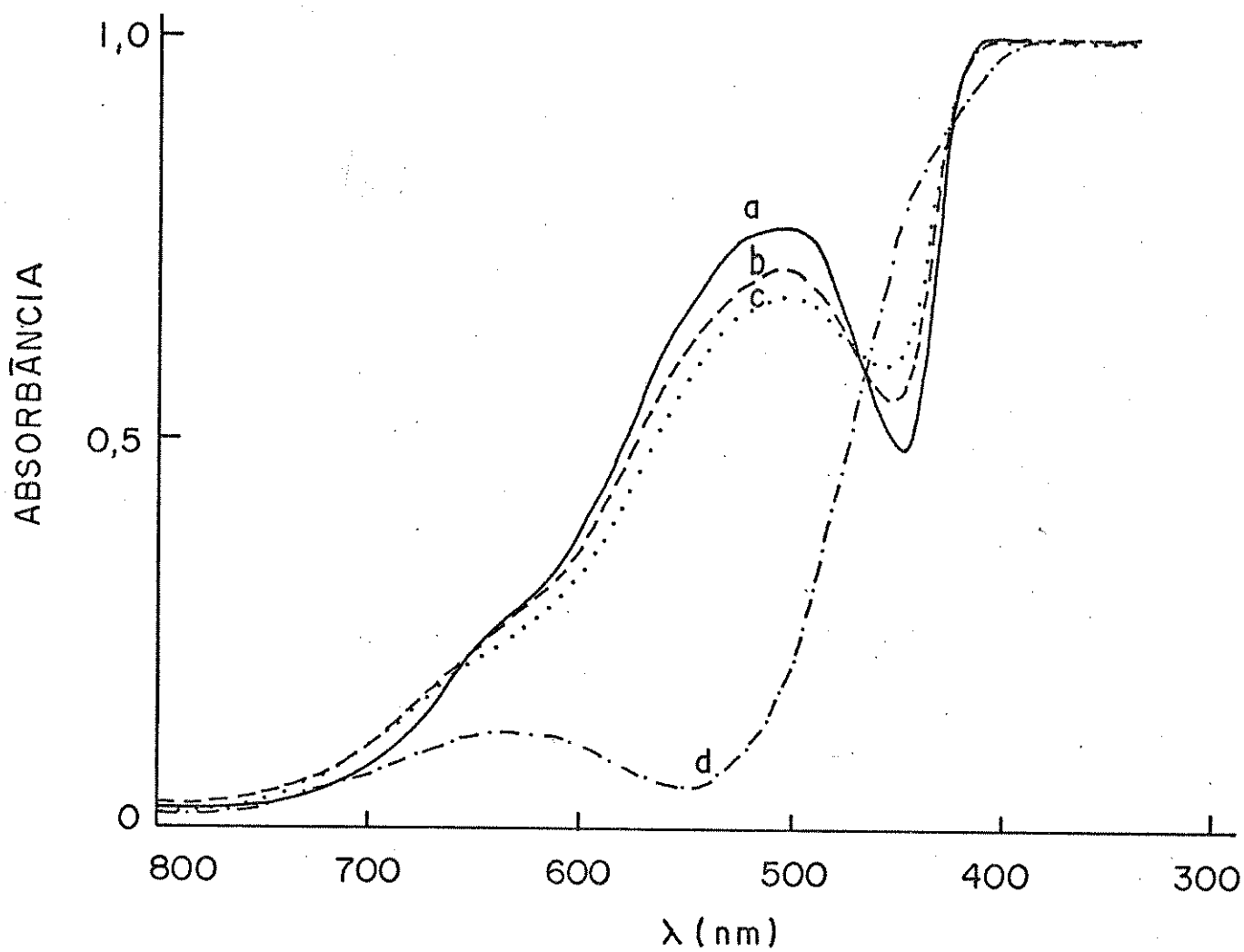


Fig. 7-A. Quelato $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ $3,00 \times 10^{-3}$ M; γ -pic: (a) 0, (b) 0,06 M, (c) 0,22 M, (d) 3,45 M.

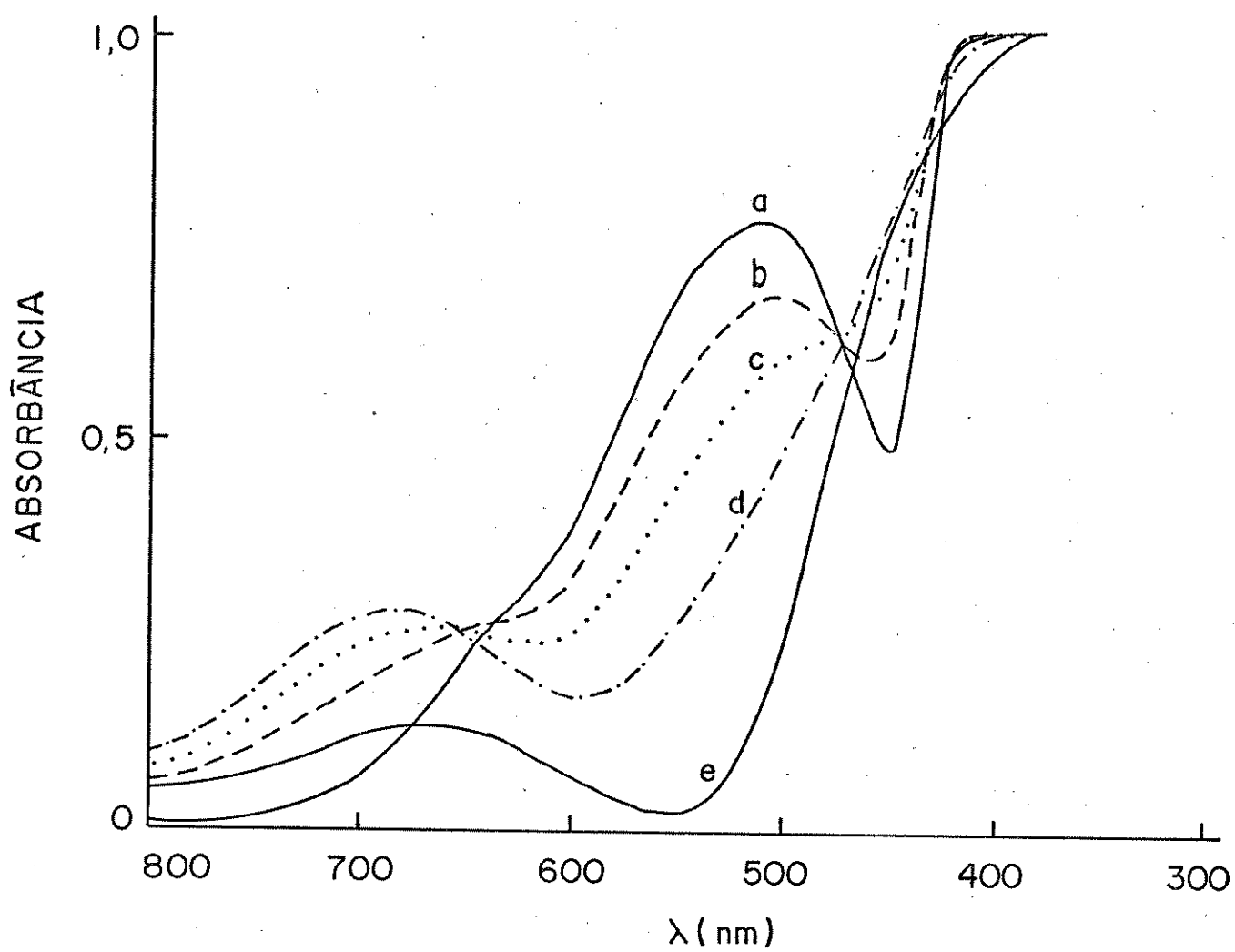


Fig.8-A. Quelato $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ $3,00 \times 10^{-3}$ M; piperidina: (a) 0, (b) 0,03 M, (c) 0,07 M, (d) 0,17 M, (e) 4,25 M.

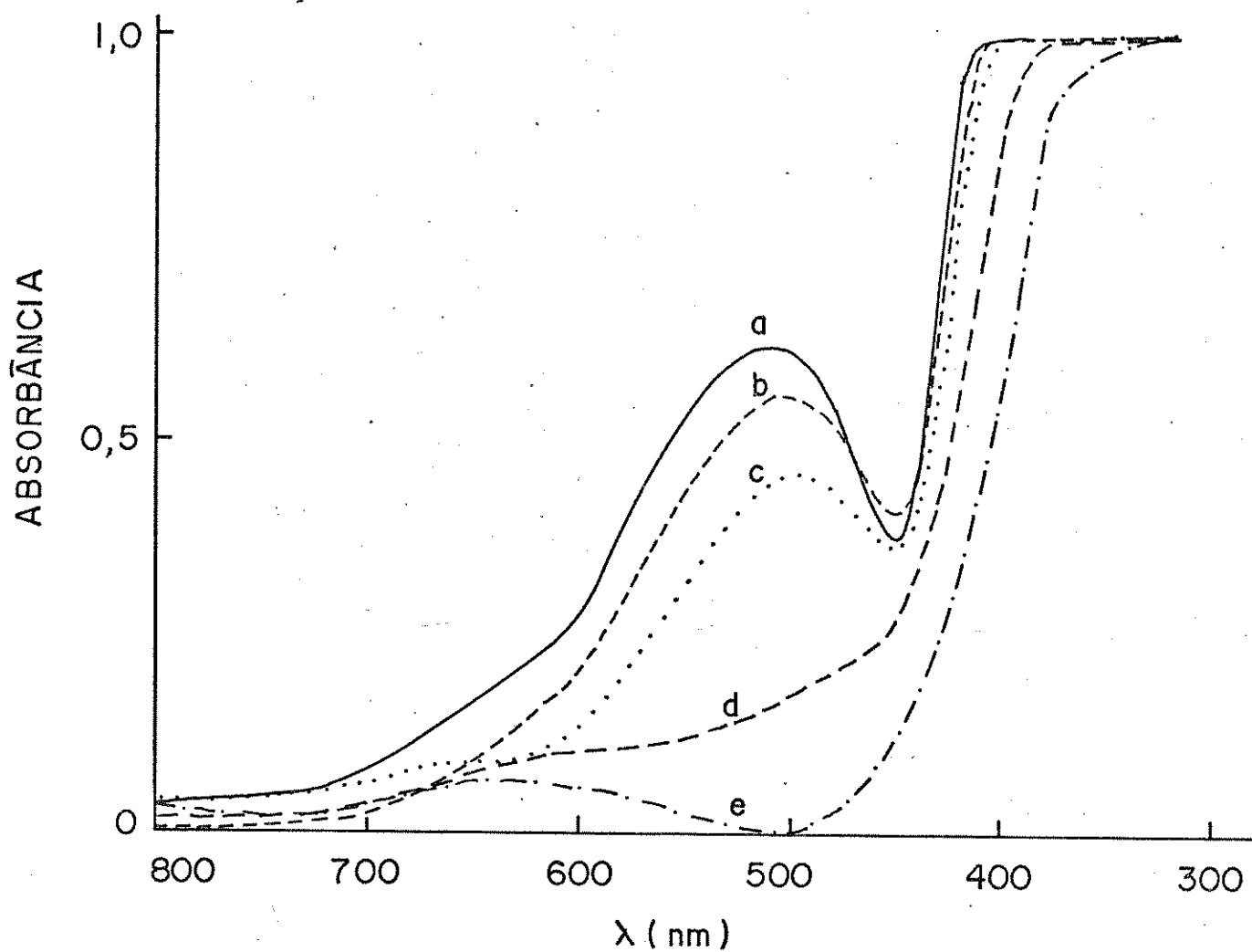


Fig.9-A. Quelato $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ $2,04 \times 10^{-3}$ M; pirazol: (a) 0, (b) 0,02 M, (c) 0,05 M, (d) 0,24 M, (e) 0,90 M.

APÊNDICE B

As medidas espectrofotométricas para determinarmos diretamente as concentrações totais de quelato livre em solução, $[MA_2]$, foram feitas para todos os sistemas em diversos comprimentos de onda compreendidos entre 500-600 nm, região que foi selecionada a partir dos resultados obtidos pelos espectros de absorção (Apêndice A).

Tabela B-1. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni(debt)₂ com Piridina

Balão	$\lambda = 500$ nm		$\lambda = 510$ nm		$\lambda = 530$ nm		$\lambda = 550$ nm		$\lambda = 600$ nm							
	C_L (a)	A	ϵ_0	$[MA_2]$ (a)	A	ϵ_0	$[MA_2]$	A	ϵ_0	$[MA_2]$						
1	0	0,5784	192,8	3,00	0,5934	197,8	3,00	0,5559	185,3	3,00	0,4659	155,3	3,00	0,2069	68,96	3,00
2	0,024	0,5513	2,86	2,85	0,5638		2,85	0,5258	2,84	0,4389	2,83	0,1938	2,81			
3	0,048	0,5287	2,74	2,72	0,5376		2,72	0,5003	2,70	0,4191	2,70	0,1818	2,66			
4	0,061	0,5143	2,67	2,63	0,5200		2,63	0,4449	2,40	0,4067	2,62	0,1831	2,65			
5	0,122	0,4881	2,53	2,36	0,4660		2,36	0,4295	2,32	0,3615	2,33	0,1851	2,68			
6	0,191	0,3325	1,72	1,71	0,3372		1,71	0,2924	1,58	0,2464	1,58	0,1249	1,81			
7	0,255	0,2628	1,36	1,27	0,2518		1,27	0,2090	1,13	0,1752	1,13	0,0999	1,45			
8	0,283	0,2581	1,34	1,22	0,2403		1,22	0,1993	1,07	0,1707	1,10	0,1051	1,52			
9	0,378	0,1945	1,01	0,88	0,1739		0,88	0,1349	0,73	0,1113	0,72	0,0788	1,14			

(a) Unidades: C_L = molar; $[MA_2]$ = milimolar

Tabela B-2. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni(debt)₂ com β-picolina

Balão	C _L	λ = 510 nm		λ = 530 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm					
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]				
1	0	0,5817	193,9	3,00	0,5467	182,2	3,00	0,5030	167,7	3,00	0,4572	152,4	3,00
2	0,016	0,5767	2,97	2,96	0,5391		2,96	0,5003		2,98	0,4535		2,98
3	0,032	0,5607	2,89	2,86	0,5214		2,86	0,4802		2,86	0,4377		2,87
4	0,050	0,5346	2,76	2,75	0,5017		2,75	0,4622		2,76	0,4179		2,74
5	0,100	0,4750	2,45	2,40	0,4377		2,40	0,4045		2,41	0,3665		2,41
6	0,173	0,3675	1,90	1,80	0,3279		1,80	0,3054		1,82	0,2765		1,81
7	0,230	0,3188	1,64	1,53	0,2782		1,53	0,2557		1,53	0,2336		1,53
8	0,282	0,2581	1,33	1,20	0,2182		1,20	0,1972		1,18	0,1805		1,18
9	0,375	0,2027	1,05	0,90	0,1643		0,90	0,1463		0,87	0,1355		0,889
10	0,580	0,1308	0,674	0,52	0,0942		0,52	0,0820		0,49	0,0763		0,500
11	0,774	0,1024	0,528	0,37	0,0680		0,37	0,0585		0,35	0,0531		0,348

Tabela B-3. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni(debt)₂ com γ -picolina

Balão	C _L	$\lambda = 500 \text{ nm}$		$\lambda = 530 \text{ nm}$		$\lambda = 540 \text{ nm}$		$\lambda = 550 \text{ nm}$		$\lambda = 600 \text{ nm}$	
		A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]
1	0	0,5817	193,9	0,5607	186,9	0,5186	172,9	0,4711	157,0	0,2055	68,5
2	0,018	0,5528	2,85	0,5258	2,81	0,4881	2,82	0,4437	2,83	0,1938	2,83
3	0,036	0,5200	2,68	0,4895	2,62	0,4510	2,61	0,4123	2,63	0,1838	2,68
4	0,049	0,4855	2,50	0,4486	2,40	0,4202	2,43	0,3778	2,41	0,1739	2,54
5	0,097	0,4001	2,06	0,3468	1,86	0,3224	1,87	0,2924	1,86	0,1500	2,19
6	0,169	0,2890	1,49	0,2292	1,23	0,2090	1,21	0,1898	1,21	0,1057	1,54
7	0,225	0,2716	1,40	0,1778	0,95	0,1637	0,95	0,1463	0,93	0,0942	1,38
8	0,352	0,1838	0,948	0,1181	0,63	0,1107	0,64	0,0969	0,62	0,0762	1,11

Tabela B-4. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni(debt)₂ com Piperidina

Balão	C _L	λ = 500 nm		λ = 520 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm		λ = 560 nm	
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O	A	ε _O	A	ε _O	A	ε _O
1	0	0,5784	192,8	0,5817	193,9	0,5143	171,4	0,4634	154,5	0,4067	135,6
2	0,017	0,5186	2,69	0,5086	2,62	0,4330	2,53	0,3893	2,52	0,3401	2,51
3	0,034	0,4841	2,51	0,4584	2,36	0,3893	2,27	0,3468	2,25	0,3054	2,25
4	0,044	0,4437	2,30	0,4145	2,14	0,3468	2,02	0,3107	2,01	0,2757	2,03
5	0,088	0,3615	1,88	0,3080	1,59	0,2518	1,47	0,2248	1,46	0,1979	1,46
6	0,174	0,2907	1,51	0,2197	1,13	0,1643	0,958	0,1439	0,93	0,1244	0,917
7	0,232	0,2557	1,33	0,1805	0,93	0,1284	0,749	0,1158	0,75	0,0942	0,695
8	0,300	0,2381	1,24	0,1599	0,83	0,1101	0,642	0,0942	0,609	0,0809	0,597
9	0,400	0,2118	1,10	0,1308	0,67	0,0841	0,490	0,0711	0,460	0,0620	0,457
10	0,791	0,1656	0,86	0,0804	0,42	0,0434	0,253	0,0410	0,265	0,0278	0,205
11	1,054	0,1487	0,77	0,0650	0,34	0,0292	0,170	0,0269	0,174	0,0191	0,141

Tabela B-5. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni (debt) ₂ com Pirazol

Balão	C _L	λ = 500 nm		λ = 520 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm		λ = 560 nm	
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]
1	0	0,5867	195,6	0,5768	192,3	0,5086	169,5	0,4622	154,1	0,4034	134,5
2	0,022	0,5317	2,72	0,5258	2,74	0,4559	2,69	0,4089	2,65	0,3565	2,65
3	0,044	0,5017	2,57	0,4881	2,54	0,4202	2,48	0,3768	2,45	0,3279	2,44
4	0,048	0,4841	2,48	0,4647	2,42	0,3979	2,35	0,3546	2,30	0,3098	2,30
5	0,096	0,3872	1,98	0,3645	1,90	0,3098	1,83	0,2725	1,77	0,2782	2,07
6	0,180	0,2518	1,29	0,2708	1,41	0,1938	1,14	0,1759	1,14	0,1549	1,15
7	0,240	0,2007	1,03	0,1858	0,966	0,1561	0,921	0,1427	0,93	0,1261	0,938
8	0,452	0,1101	0,563	0,0969	0,504	0,0862	0,508	0,0706	0,458	0,0670	0,498
9	0,678	0,0696	0,356	0,0630	0,328	0,0531	0,313	0,0482	0,313	0,0482	0,358
10	0,904	0,0506	0,259	0,0448	0,233	0,0400	0,236	0,0386	0,250	0,0386	0,287

Tabela B-6. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni (ppbt)₂ com Piridina

Balão	C _L	λ = 500 nm		λ = 520 nm		λ = 530 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm		λ = 560 nm	
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]
1	0	0,6021	200,7	0,5935	197,8	0,5654	188,5	0,5287	176,2	0,4685	156,2	0,4283	142,8
2	0,022	0,5767	2,87	0,5654	2,86	0,5376	2,85	0,5017	2,85	0,4449	2,85	0,4056	2,84
3	0,044	0,5452	2,72	0,5258	2,66	0,5045	2,68	0,4828	2,74	0,4318	2,77	0,3726	2,61
4	0,088	0,4522	2,25	0,4202	2,12	0,4023	2,14	0,3851	2,19	0,3439	2,02	0,2950	2,07
5	0,216	0,2596	1,29	0,2182	1,10	0,2184	1,61	0,1965	1,12	0,1739	1,11	0,1397	0,978
6	0,288	0,1938	0,966	0,1512	0,764	0,1451	0,770	0,1337	0,759	0,1163	0,745	0,0888	0,622
7	0,336	0,1844	0,919	0,1296	0,655	0,1163	0,617	0,1046	0,594	0,0851	0,545	0,0836	0,585
8	0,448	0,1469	0,732	0,0915	0,463	0,0809	0,429	0,0711	0,404	0,0555	0,355	0,0585	0,410
9	0,648	0,1314	0,655	0,0757	0,383	0,0630	0,334	0,0555	0,315	0,0526	0,337	0,0506	0,355
10	0,864	0,1107	0,552	0,0536	0,271	0,0434	0,230	0,0376	0,213	0,0320	0,205	0,0339	0,237

Tabela B-7. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni (ppbt)₂ com β-picolina

Balão	C _L	λ = 500 nm		λ = 520 nm		λ = 530 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm		λ = 560 nm							
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]						
1	0	0,5935	197,8	3,00	0,5952	198,4	3,00	0,5719	190,6	3,00	0,5302	176,7	3,00	0,4815	160,5	3,00	0,4260	142,0	3,00
2	0,017	0,5654	2,86	2,86	0,5654	2,85	2,85	0,5406	2,84	2,84	0,5017	2,84	2,84	0,4584	2,86	2,86	0,4034	2,84	2,84
3	0,035	0,5498	2,78	2,78	0,5467	2,76	2,76	0,5229	2,75	2,75	0,4855	2,75	2,75	0,4413	2,75	2,75	0,3904	2,75	2,75
4	0,060	0,5017	2,54	2,54	0,4895	2,47	2,47	0,4622	2,43	2,43	0,4295	2,43	2,43	0,3893	2,43	2,43	0,3420	2,41	2,41
5	0,120	0,4101	2,07	2,07	0,3809	1,92	1,92	0,3546	1,86	1,86	0,3279	1,86	1,86	0,2967	1,85	1,85	0,2612	1,84	1,84
6	0,208	0,2774	1,40	1,40	0,2321	1,17	1,17	0,2147	1,13	1,13	0,1938	1,10	1,10	0,1739	1,08	1,08	0,1549	1,09	1,09
7	0,277	0,2147	1,09	1,09	0,1694	0,854	0,854	0,1537	0,806	0,806	0,1415	0,801	0,801	0,1314	0,818	0,818	0,1278	0,900	0,900
8	0,349	0,2168	1,10	1,10	0,1662	0,838	0,838	0,1500	0,787	0,787	0,1397	0,790	0,790	0,1308	0,815	0,815	0,1249	0,900	0,900
9	0,808	0,1192	0,602	0,602	0,0670	0,338	0,338	0,0535	0,281	0,281	0,0482	0,273	0,273	0,0482	0,301	0,301	0,0516	0,363	0,363
10	1,08	0,1024	0,518	0,518	0,0492	0,248	0,248	0,0381	0,200	0,200	0,0297	0,168	0,168	0,0283	0,176	0,176	0,0292	0,206	0,206

Tabela B-7. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni (ppbt)₂ com β-picolina

Balão	C _L	λ = 500 nm		λ = 520 nm		λ = 530 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm		λ = 560 nm							
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]						
1	0	0,5935	197,8	3,00	0,5952	198,4	3,00	0,5719	190,6	3,00	0,5302	176,7	3,00	0,4815	160,5	3,00	0,4260	142,0	3,00
2	0,017	0,5654		2,86	0,5654		2,85	0,5406		2,84	0,5017		2,84	0,4584		2,86	0,4034		2,84
3	0,035	0,5498		2,78	0,5467		2,76	0,5229		2,75	0,4855		2,75	0,4413		2,75	0,3904		2,75
4	0,060	0,5017		2,54	0,4895		2,47	0,4622		2,43	0,4295		2,43	0,3893		2,43	0,3420		2,41
5	0,120	0,4101		2,07	0,3809		1,92	0,3546		1,86	0,3279		1,86	0,2967		1,85	0,2612		1,84
6	0,208	0,2774		1,40	0,2321		1,17	0,2147		1,13	0,1938		1,10	0,1739		1,08	0,1549		1,09
7	0,277	0,2147		1,09	0,1694		0,854	0,1537		0,806	0,1415		0,801	0,1314		0,818	0,1278		0,90
8	0,349	0,2168		1,10	0,1662		0,838	0,1500		0,787	0,1397		0,790	0,1308		0,815	0,1249		0,90
9	0,808	0,1192		0,602	0,0670		0,338	0,0535		0,281	0,0482		0,273	0,0482		0,301	0,0516		0,36
10	1,08	0,1024		0,518	0,0492		0,248	0,0381		0,200	0,0297		0,168	0,0283		0,176	0,0292		0,20

Tabela B-8. Medidas Espectrométricas para o Aduto de Ni (ppbt)₂ com γ -picolina

Balão	C _L	$\lambda = 500 \text{ nm}$		$\lambda = 520 \text{ nm}$		$\lambda = 530 \text{ nm}$		$\lambda = 540 \text{ nm}$		$\lambda = 550 \text{ nm}$		$\lambda = 560 \text{ nm}$	
		A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]	A	ϵ_0 [MA ₂]
1	0	0,6021	200,7 3,00	0,6021	200,7 3,00	0,5867	195,6 3,00	0,5467	182,2 3,00	0,4949	165,0 3,00	0,4377	145,9 3,00
2	0,008	0,5654	2,82	0,5686	2,83	0,5436	2,78	0,5031	2,76	0,4609	2,79	0,4067	2,79
3	0,016	0,5302	2,64	0,5171	2,58	0,4962	2,54	0,4622	2,54	0,4157	2,52	0,3706	2,54
4	0,060	0,4841	2,41	0,4724	2,35	0,4449	2,28	0,4123	2,26	0,3716	2,25	0,3298	2,26
5	0,119	0,3585	1,79	0,3326	1,66	0,3325	1,70	0,2933	1,61	0,2604	1,58	0,2262	1,55
6	0,222	0,2924	1,46	0,2549	1,27	0,2472	1,26	0,2248	1,23	0,2020	1,22	0,1798	1,23
7	0,296	0,2700	1,35	0,2388	1,19	0,2449	1,25	0,2240	1,23	0,1891	1,15	0,1586	1,09
8	0,534	0,2403	1,20	0,2147	1,07	0,2062	1,05	0,1925	1,06	0,1643	0,996	0,1421	0,974
9	1,19	0,2111	1,05	0,1599	0,797	0,1463	0,748	0,1343	0,737	0,1180	0,716	0,1079	0,740

Tabela B-9. Medidas Espectrofotométricas para o Aduto de Ni(ppbt)₂ com Piperidina

Balão	C _L	λ = 500 nm		λ = 520 nm		λ = 540 nm		λ = 550 nm		λ = 560 nm	
		A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]	A	ε _O [MA ₂]
1	0	0,6021	200,7	0,6056	201,9	0,5406	180,2	0,4921	164,0	0,4330	144,3
2	0,027	0,5017	2,50	0,4895	2,42	0,4134	2,29	0,3716	2,27	0,3261	2,26
3	0,054	0,4449	2,22	0,4034	2,00	0,3382	1,88	0,3010	1,84	0,2668	1,85
4	0,065	0,4134	2,06	0,3655	1,81	0,3010	1,67	0,2676	1,63	0,2314	1,60
5	0,130	0,3354	1,67	0,2708	1,34	0,2104	1,17	0,1838	1,12	0,1586	1,10
6	0,129	0,3288	1,64	0,2644	1,31	0,2034	1,13	0,1759	1,07	0,1530	1,06
7	0,173	0,3010	1,50	0,2292	1,14	0,1707	0,947	0,1487	0,907	0,1284	0,890
8	0,398	0,2132	1,06	0,1325	0,657	0,0836	0,464	0,0706	0,430	0,0605	0,419
9	0,530	0,1911	0,952	0,1090	0,540	0,0640	0,355	0,0550	0,335	0,0434	0,300
10	1,041	0,1586	0,791	0,0773	0,383	0,0405	0,225	0,0306	0,186	0,0269	0,186
11	1,388	0,1433	0,714	0,0645	0,320	0,0311	0,172	0,0223	0,136	0,0200	0,139

APÊNDICE C

Para sistemas MA_2B_N em equilíbrio onde $N = 2$, a concentração total de metal em solução pode ser expressa da seguinte maneira:

$$C_M = [MA_2] + \beta_1 [MA_2] [B] + \beta_2 [MA_2] [B]^2 \quad (1-C)$$

ou seja

$$C_M - [MA_2] = [MA_2] [B] (\beta_1 + \beta_2 [B]) \quad (2-C)$$

$$\frac{C_M - [MA_2]}{[MA_2] [B]} = \beta_1 + \beta_2 [B] \quad (3-C)$$

(3-C) é a equação de uma reta, em que o coeficiente linear fornece β_1 e o coeficiente angular fornece β_2 .

Com os valores de $[MA_2]$ obtidos fotometricamente e assumindo $[B] = C_L$, contruímos os gráficos de $\frac{C_M - [MA_2]}{[MA_2] C_L}$ x C_L para

cada λ considerado no Apêndice B; o conjunto de dados cujo coeficiente de correlação foi o melhor, determinou a escolha do comprimento de onda para o cálculo das constantes de estabilidade. Selecionados os comprimentos de onda, aplicamos o método das extrapolações gráficas de Leden-Fronaeus para cada aduto.

Admitimos, inicialmente, que a baixas concentrações de base, formam-se apenas as espécies MA_2B . Assim, a equação 3-C pode ser escrita:

$$\frac{C_M - [MA_2]}{[MA_2]} = \beta_1 C_L \quad (4-C)$$

considerando

$$\frac{C_M}{[MA_2]} = X \quad (5-C)$$

a equação (4-C) pode ser escrita:

$$(X-1) = \beta_1 C_L \quad (6-C)$$

Construindo os gráficos de $(X-1) \times C_L$ e extrapolando para $C_L = 0$, obtivemos os valores de β_1 . Substituindo esses valores na equação (6-C) e resolvendo a equação de 1º grau resultante, obtivemos os valores de $[B]$ (concentração de base livre, isto é, não complexada). Com esses valores traçamos os gráficos de $(X-1) \times [B]$, obtendo valores refinados de β_1 e também de $[B]$.

Para concentrações maiores das bases, formam-se também as espécies MA_2B_2 em solução. Assim, a equação (3-C) pode ser escrita:

$$\frac{C_M - [MA_2]}{[MA_2] C_L} - \beta_1 = \beta_2 C_L \quad (7-C)$$

De (5-C) e (7-C) temos:

$$\frac{(X-1)}{C_L} - \beta_1 = \beta_2 C_L$$

Construindo os gráficos de $\frac{(X-1)}{C_L} - \beta_1 \times C_L$ e extrapolando para $C_L = 0$, obtivemos os valores de β_2 . Substituindo esses valores de β_2 na equação (7-C) e resolvendo a equação de 2º grau resultante, obtivemos os valores de $[B]$. Da mesma maneira que descrevemos para β_1 , efetuamos também o refinamento dos resultados de β_2 e de $[B]$.

A seguir apresentamos para cada um dos adutos de $Ni(\text{debt})_2$ e $Ni(\text{ppbt})_2$ com as bases β -pic, γ -pic, piperidina e pirazol, os correspondentes gráficos $(X-1) \times [B]$ e $\frac{(X-1)}{[B]} - \beta_1 \times [B]$ acompanhados, respectivamente, dos valores finais de β_1 e β_2 .

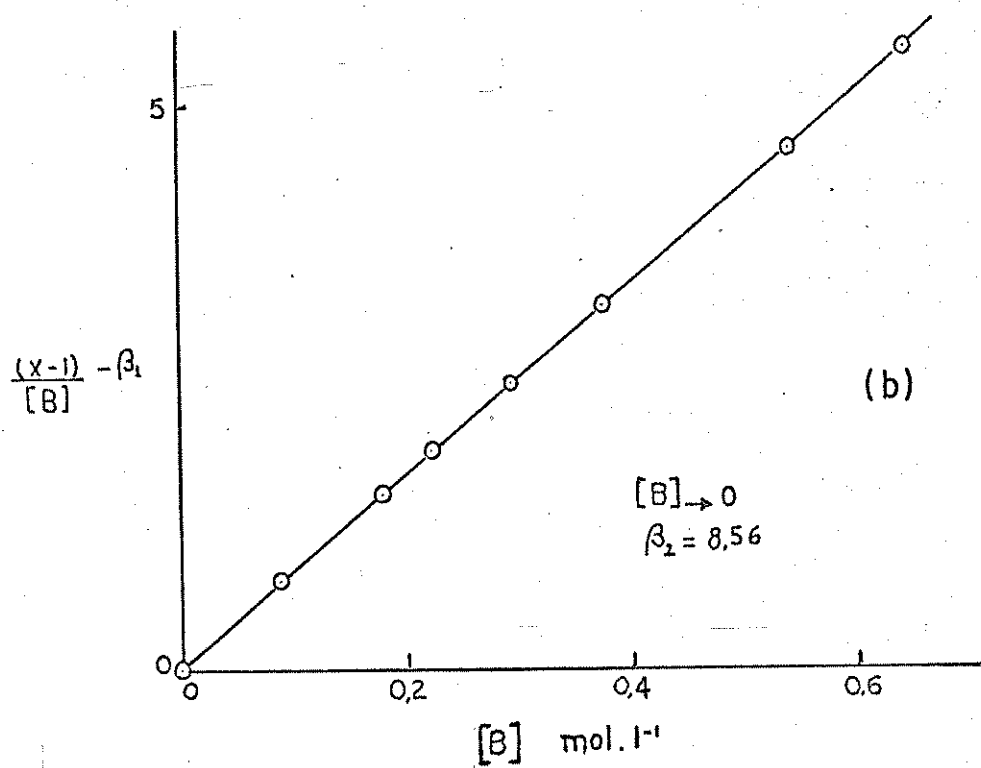
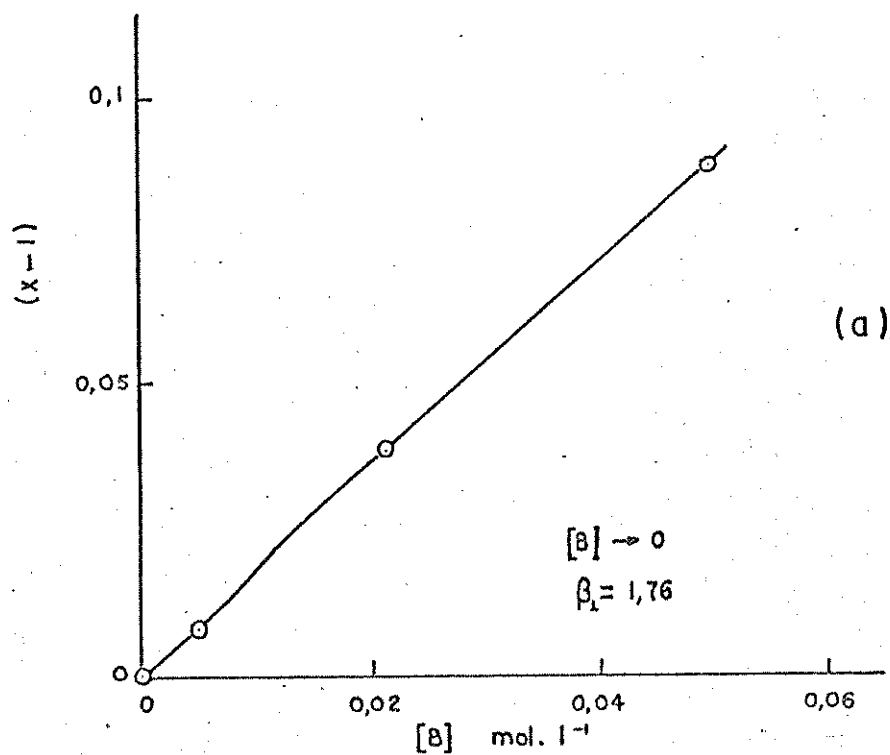


Fig. C-1 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com β -pic.

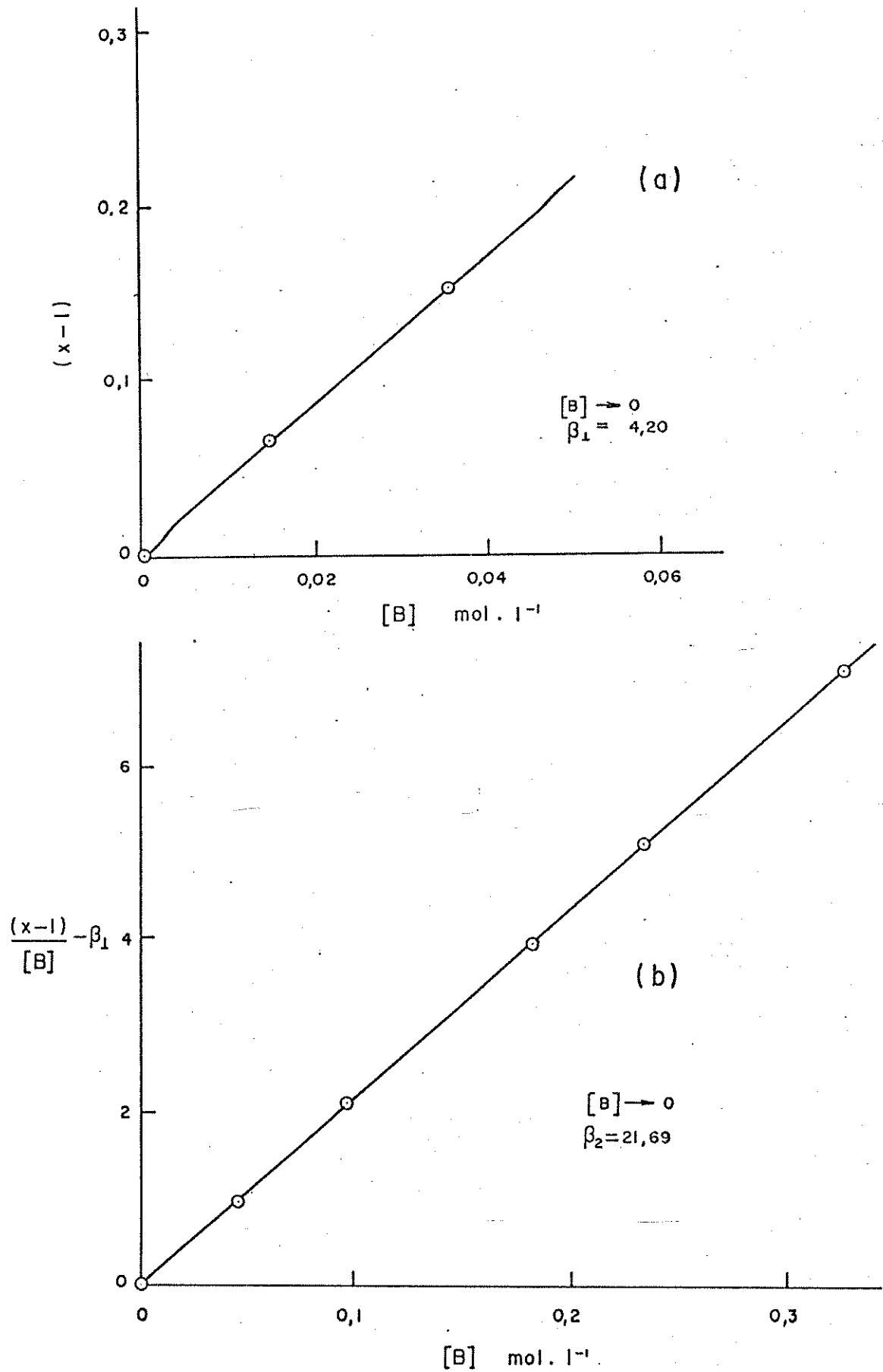


Fig. C-2 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com γ -pic.

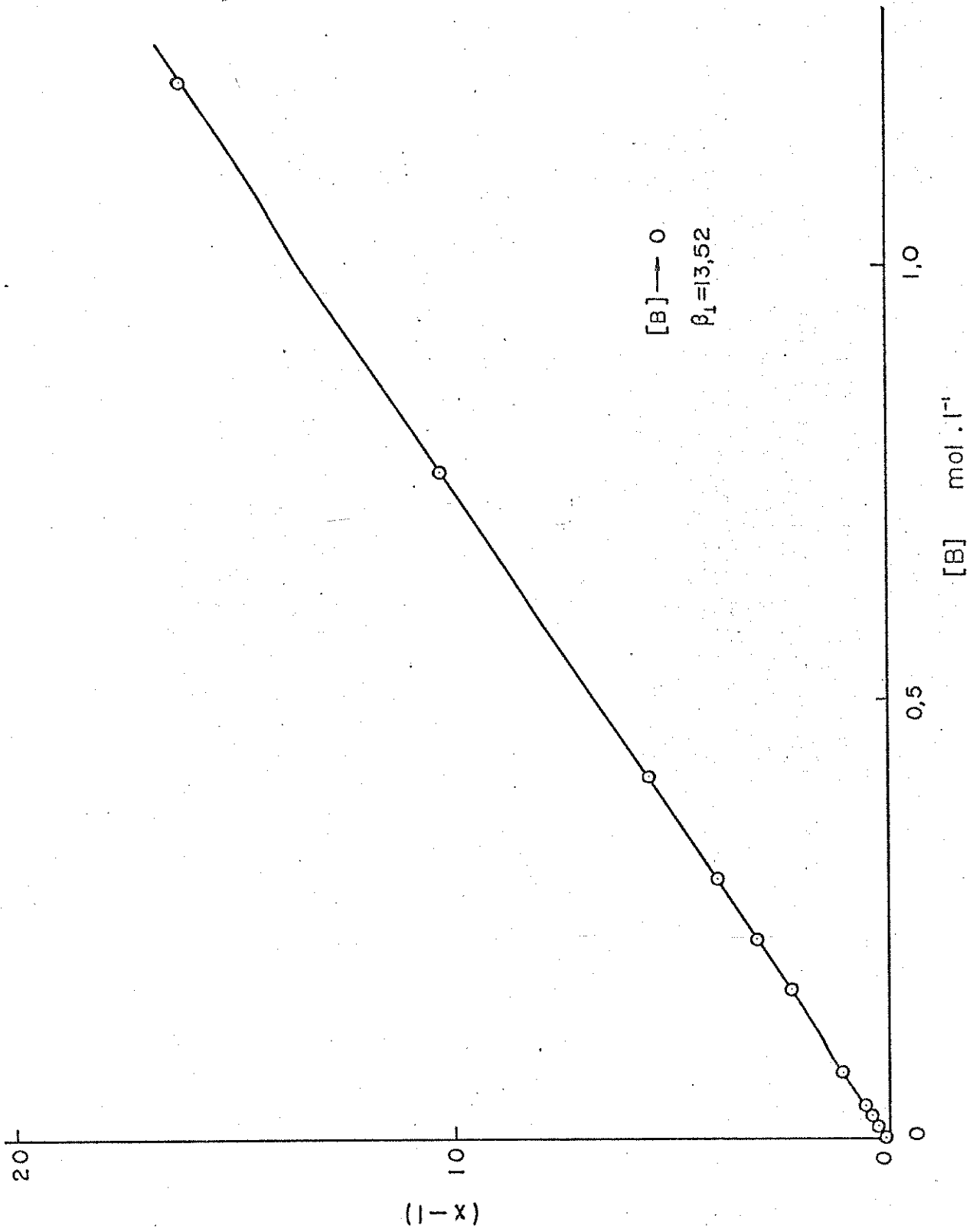


Fig. C-3 - Determinação de β_1 para o aduto de $\text{Ni}(\text{debt})_2$ com piperidina.

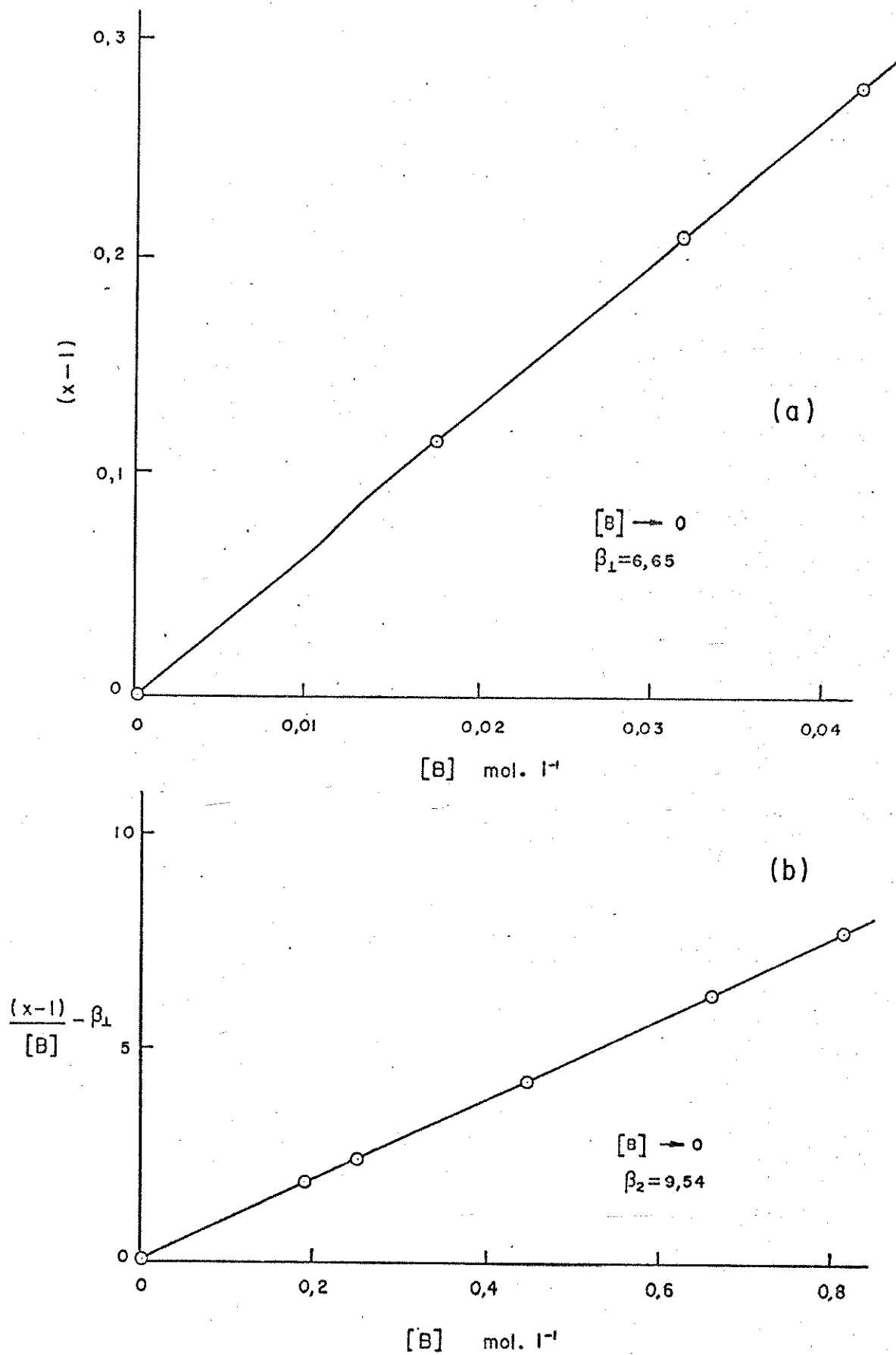


Fig. C-4 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $Ni(debt)_2$ com pirazol.

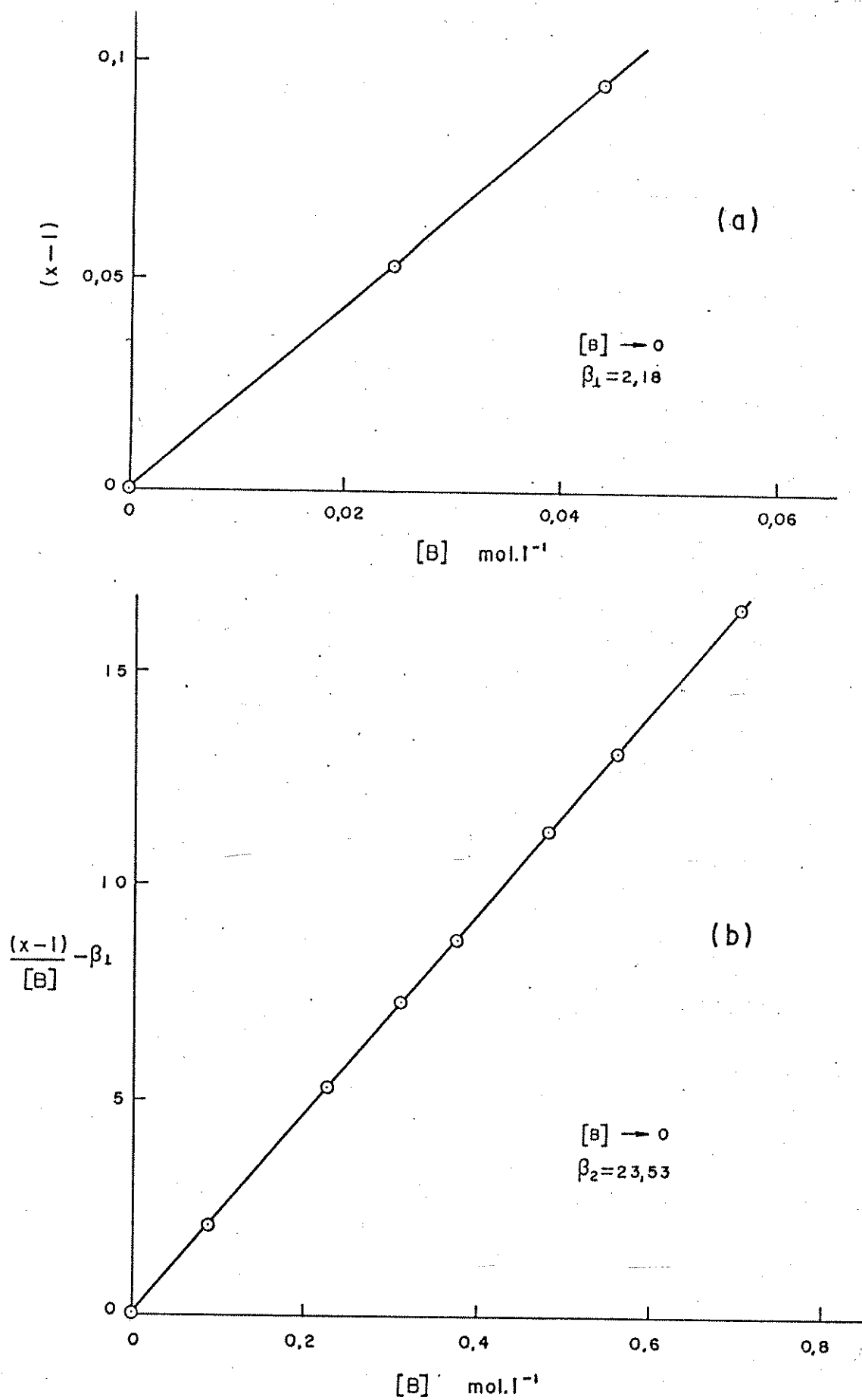


Fig. C-5 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com piridina.

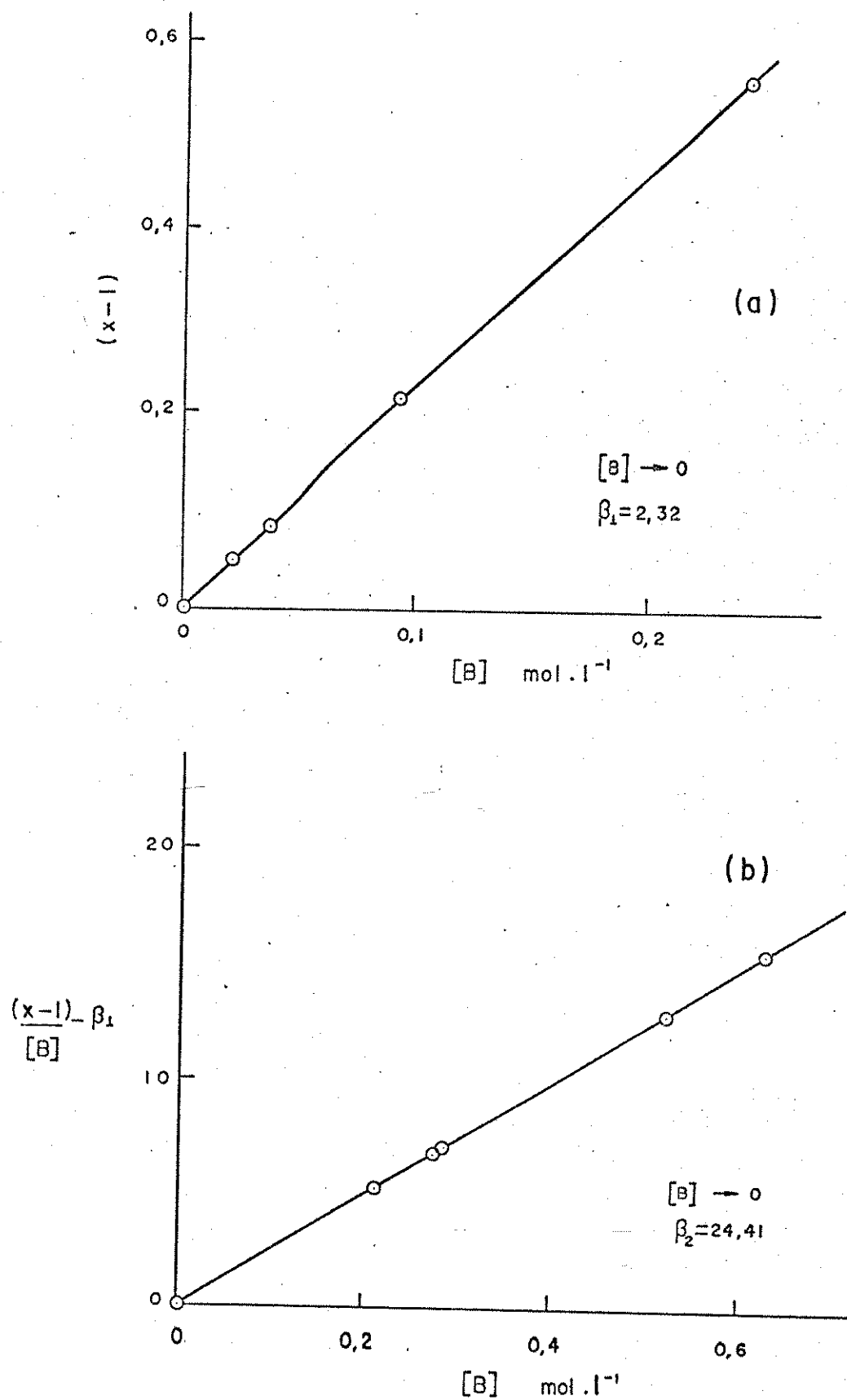


Fig. C-6 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com β -pic.

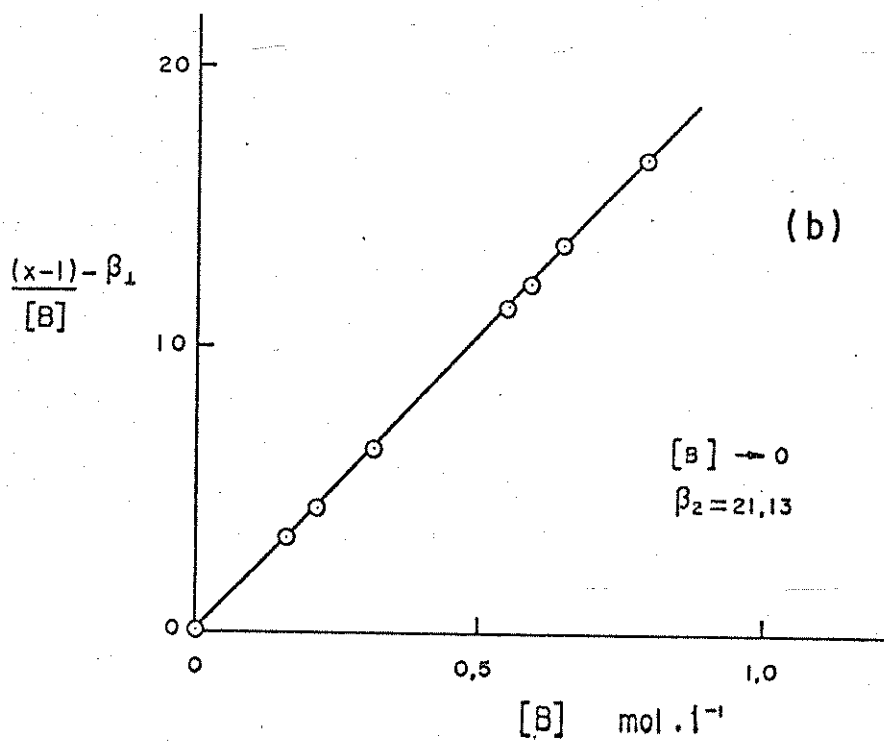
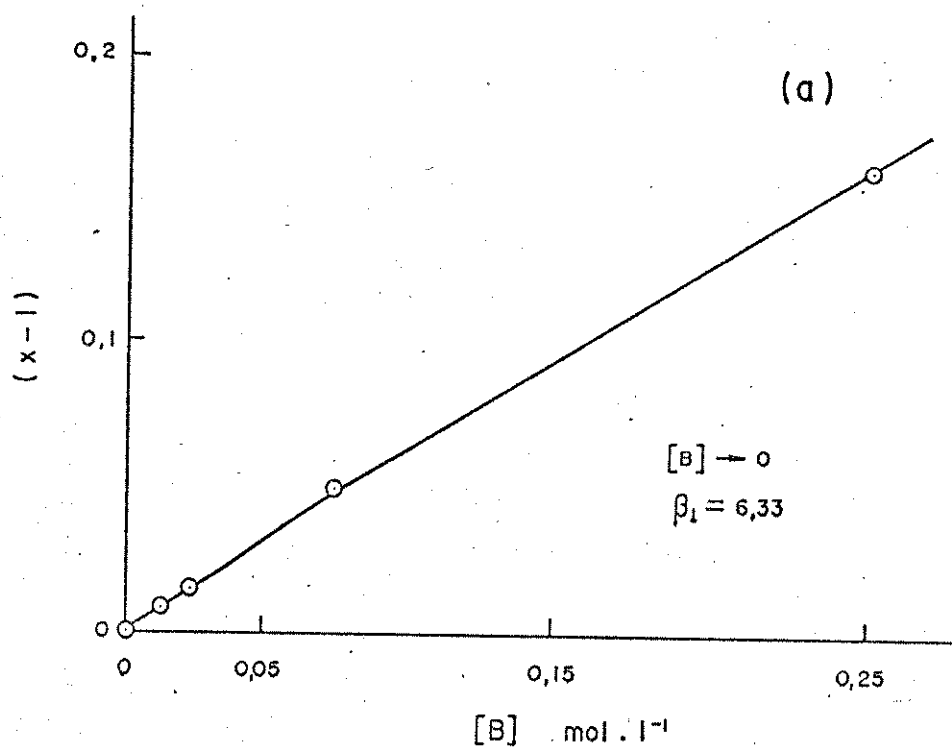


Fig. C-7 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com γ -pic.

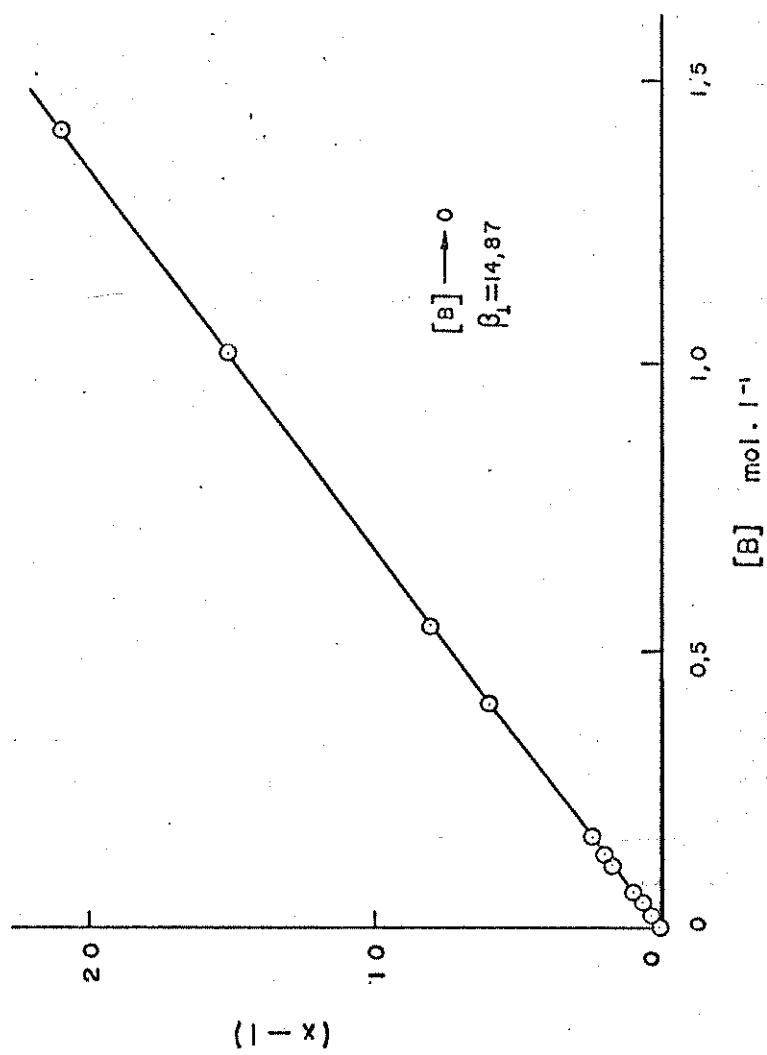


Fig. C-8 - Determinação de β_1 para o aduto de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com piperidina.

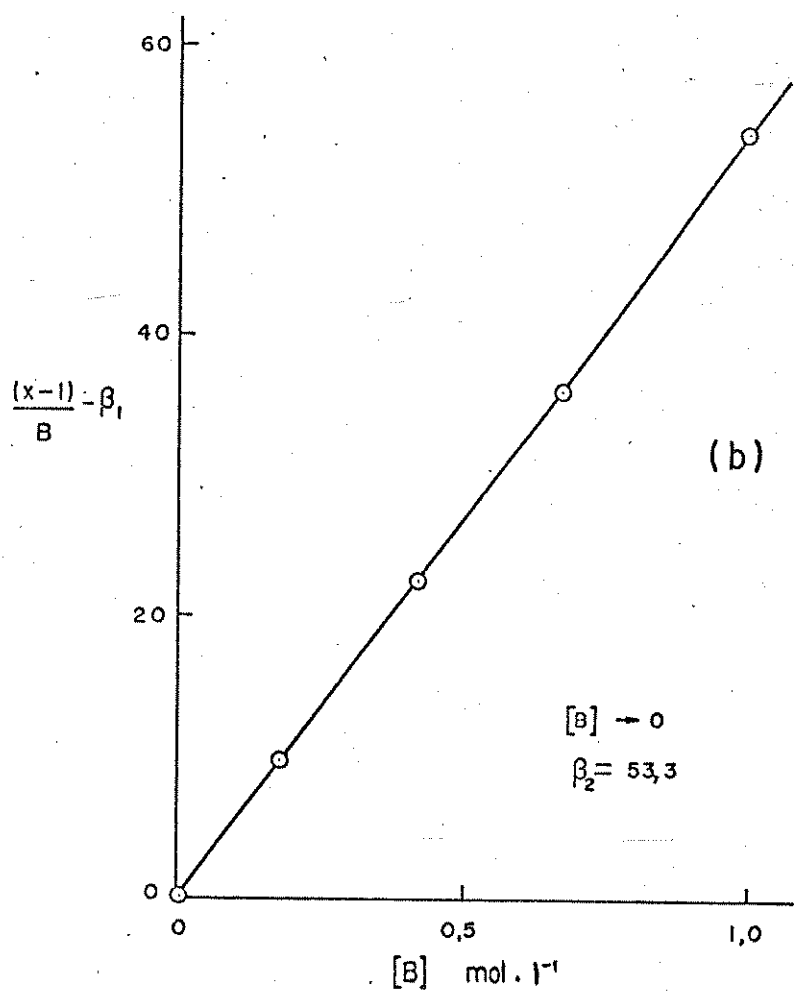
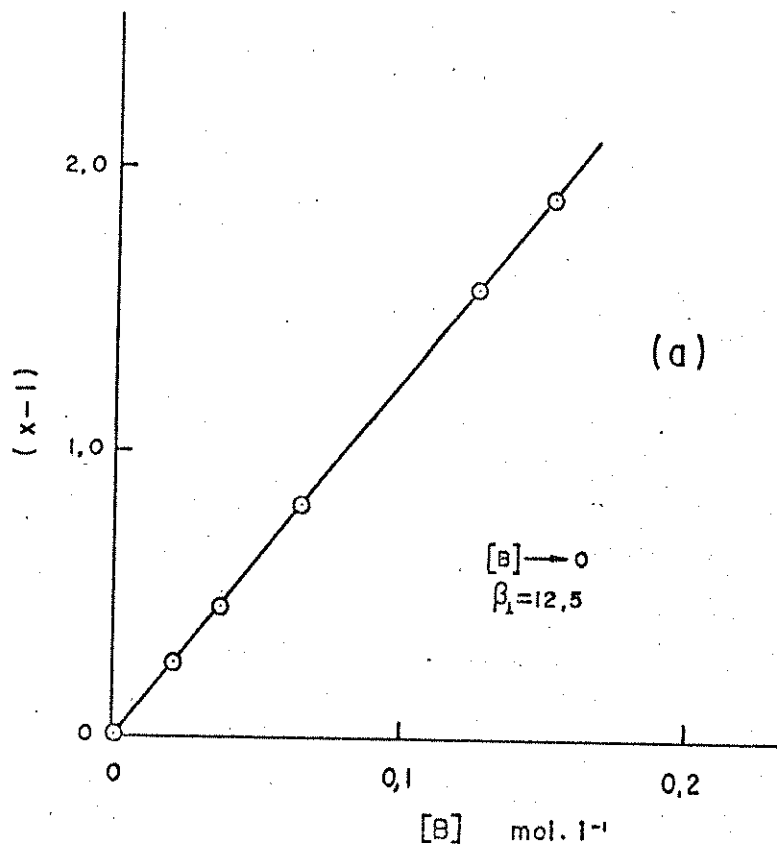


Fig. C-9 - (a) Determinação de β_1 , (b) determinação de β_2 para o aduto de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ com pirazol.

APÊNDICE D

Tabela 1-D - Valores de $C_L^{(a)}$ e $C_M^{(a)}$ usados em cada experimento de quebra de ampolas, valores correspondentes de $Q_{(dil)M}^{(a)}$ para os quelatos e $Q_{(reação)}^{(a)}$ e $Q_{(obs)}^{(a)}$ para cada um dos adutos em 1,2-dicloroetano.

Compostos	C_{M1}	C_{M2}	C_{L1}	C_{L2}	$Q_{(dil)M}$	$Q_{(reação)1}$	$Q_{(reação)2}$	$Q_{(obs)1}$	$Q_{(obs)2}$
Ni(debt) ₂	3,00	-	-	-	25,6	-	-	-	-
Ni(debt) ₂ (py) ₂	3,00	3,00	0,391	0,110		-17,2	15,9	-42,8	-9,65
Ni(debt) ₂ (β-pic) ₂	3,02	3,00	0,378	0,049		-16,0	21,5	-41,6	-4,13
Ni(debt) ₂ (γ-pic) ₂	2,98	3,01	0,323	0,036		-17,6	22,6	-43,2	-3,00
Ni(debt) ₂ (pip)	3,00	-	0,064	-		15,2	-	-10,4	-
Ni(debt) ₂ (pirazol) ₂	3,01	3,00	0,049	0,240		23,3	4,87	-3,33	-20,7
Ni(ppbt) ₂	3,02	-	-	-	13,6	-	-	-	-
Ni(ppbt) ₂ (py) ₂	2,99	3,02	0,604	0,087		-38,8	1,97	-52,4	-11,6
Ni(ppbt) ₂ (β-pic) ₂	3,00	3,00	0,384	0,123		-21,9	-2,88	-35,5	-16,5
Ni(ppbt) ₂ (γ-pic) ₂	3,00	3,00	0,296	0,068		-24,7	0,384	-38,3	-13,2
Ni(ppbt) ₂ (pip)	2,61	-	0,054	-		1,61	-	-12,0	-
Ni(ppbt) ₂ (pirazol) ₂	2,05	2,05	0,261	0,059		-23,8	-9,74	-37,4	-23,3

(a) Unidades: $Q_{(dil)M}$, $Q_{(reação)}$ e $Q_{(obs)}$, Joules, C_L , moles.l⁻¹; C_M , mmoles.l⁻¹.

Com os dados de $[MA_2]$, β_1 e $[B]$ obtidos nas medidas espectrofotométricas e aplicados nas equações (3) e (6), calculamos os valores de $[MA_2B]$ e $[MA_2B_2]$, necessários para a construção das curvas de formação em cada um dos sistemas estudados. Esses dados são apresentados nas tabelas seguintes, acompanhados das respectivas curvas.

Tabela 2-D - Dados ^(a) utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{py})_2$.

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,024	2,85	0,150	-	0,023
3	0,048	2,72	0,282	-	0,045
4	0,061	2,63	0,371	-	0,061
5	0,122	2,36	0,644	-	0,118
6	0,191	1,70	0,706	0,589	0,179
7	0,255	1,27	0,775	0,952	0,263
8	0,283	1,22	0,779	1,01	0,277
9	0,378	0,879	0,768	1,35	0,378

(a) Unidades: C_L e $[\text{B}]$, moles. $\cdot 1^{-1}$; $[\text{MA}_2]$, $[\text{MA}_2\text{B}]$ e $[\text{MA}_2\text{B}_2]$, mmoles. $\cdot 1^{-1}$.
Essas unidades são válidas para as demais tabelas deste Apêndice.

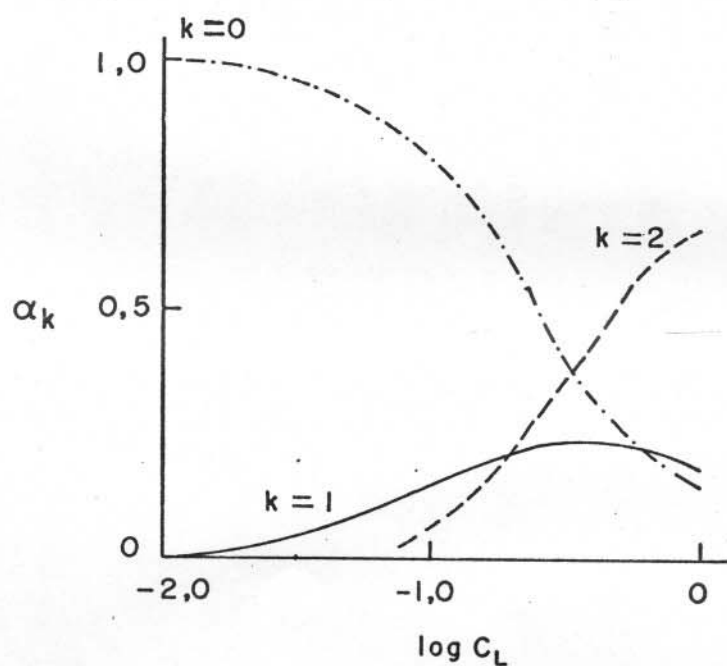


Fig. 1-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\beta\text{-pic})_2$.

Tabela 3-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $Ni(debt)_2(\beta-pic)_2$

Balão	C_L	$[MA_2]$	$[MA_2B]$	$[MA_2B_2]$	$[B]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,016	2,97	$0,026 \times 10^{-2}$	-	0,0049
3	0,032	2,89	$0,109 \times 10^{-2}$	-	0,0213
4	0,050	2,76	$0,243 \times 10^{-2}$	-	0,0499
5	0,100	2,45	$0,385 \times 10^{-2}$	0,166	0,0890
6	0,173	1,90	$0,593 \times 10^{-2}$	0,511	0,177
7	0,230	1,64	$0,650 \times 10^{-2}$	0,706	0,224
8	0,282	1,33	$0,689 \times 10^{-2}$	0,980	0,293
9	0,375	1,05	$0,693 \times 10^{-2}$	1,26	0,375
10	0,580	0,674	$0,642 \times 10^{-2}$	1,68	0,540
11	0,774	0,528	$0,600 \times 10^{-2}$	1,87	0,644

Tabela 4-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $Ni(debt)_2(\gamma-pic)_2$

Balão	C_L	$[MA_2]$	$[MA_2B]$	$[MA_2B_2]$	$[B]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,0178	2,82	0,176	-	0,0148
3	0,0357	2,61	0,391	-	0,0357
4	0,0486	2,43	0,469	0,010	0,0459
5	0,0971	1,87	0,761	0,374	0,0971
6	0,169	1,21	0,913	0,878	0,180
7	0,225	0,947	0,930	1,123	0,234
8	0,352	0,640	0,878	1,482	0,326

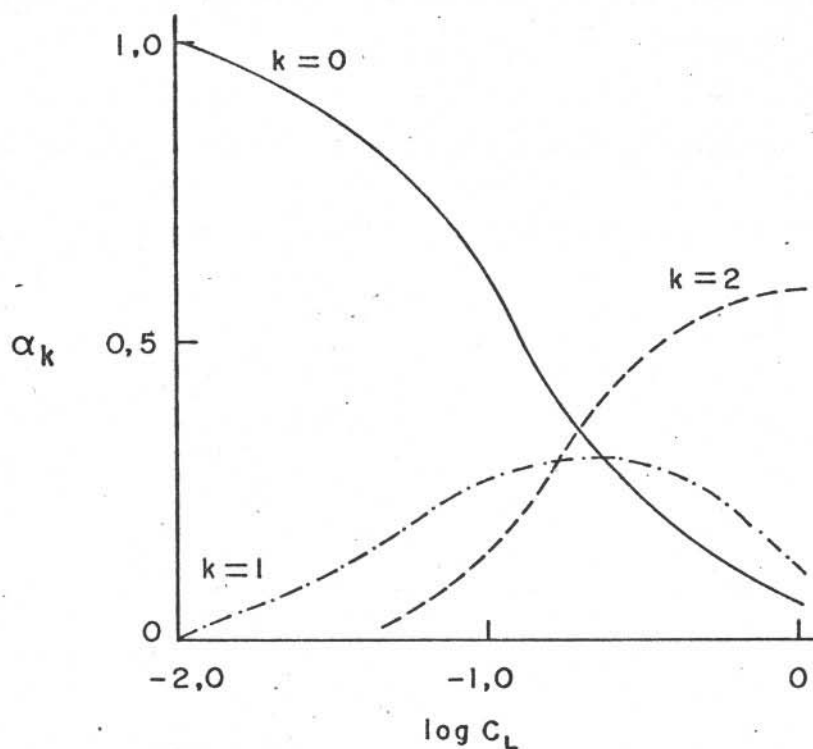


Fig. 2-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\gamma\text{-pic})_2$.

Tabela 5-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{pip})$.

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,0171	2,52	0,480	-	0,014
3	0,0342	2,25	0,755	-	0,025
4	0,0439	2,01	0,989	-	0,036
5	0,0878	1,46	1,55	-	0,079
6	0,174	0,931	2,07	-	0,164
7	0,232	0,749	2,25	-	0,222
8	0,300	0,609	2,39	-	0,290
9	0,400	0,460	2,54	-	0,408
10	0,791	0,265	2,73	-	0,763
11	1,054	0,174	2,83	-	1,20

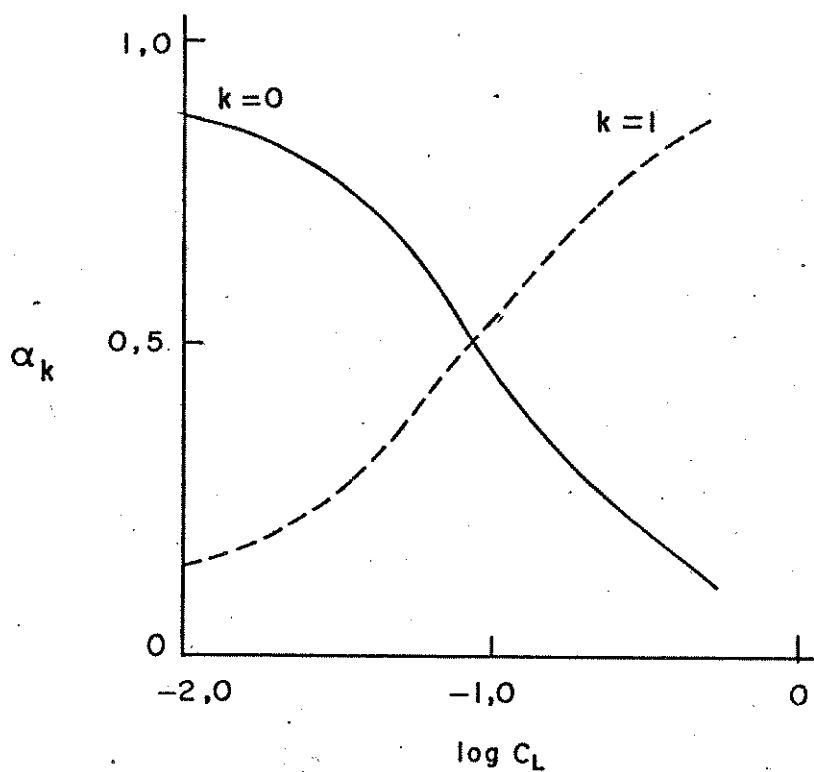


Fig. 3-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{pip})$

Tabela 6-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{pirazol})_2$.

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,022	2,69	0,311	-	0,017
3	0,044	2,48	0,521	-	0,032
4	0,048	2,35	0,653	-	0,042
5	0,096	1,83	1,17	0,997	0,097
6	0,180	1,14	1,46	0,400	0,192
7	0,240	0,921	1,53	0,548	0,250
8	0,452	0,508	1,52	0,975	0,448
9	0,678	0,313	1,38	1,31	0,662
10	0,904	0,236	1,28	1,49	0,813

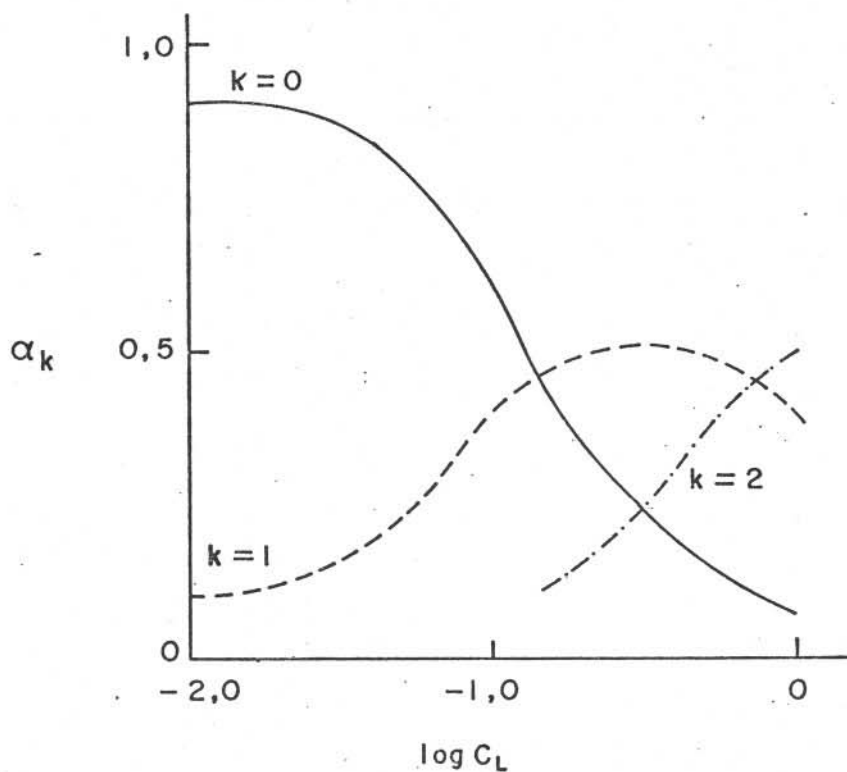


Fig. 4-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{pirazol})_2$

Tabela 7-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{py})_2$

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,022	2,85	0,153	-	0,025
3	0,044	2,74	0,261	-	0,044
4	0,088	2,19	0,419	0,396	0,088
5	0,216	1,12	0,550	1,34	0,226
6	0,288	0,759	0,515	1,73	0,311
7	0,336	0,594	0,481	1,93	0,371
8	0,448	0,404	0,422	2,17	0,479
9	0,648	0,315	0,383	2,30	0,557
10	0,864	0,213	0,326	2,46	0,700

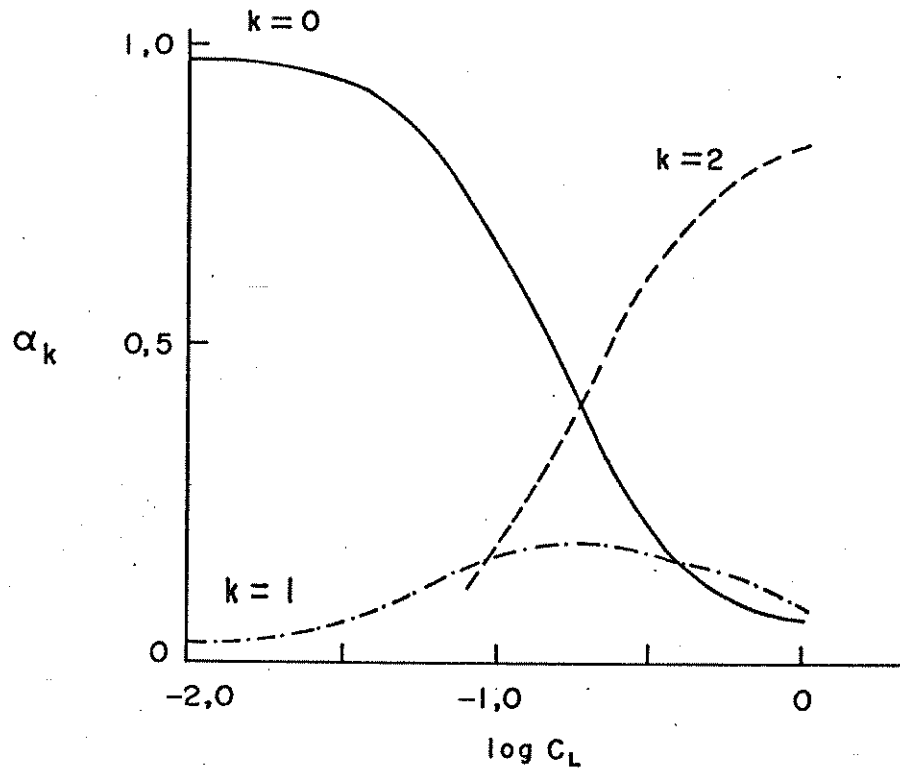


Fig. 5-D - Curvas de formação (α_k x $\log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{py})_2$

Tabela 8-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\beta\text{-pic})_2$.

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,017	2,85	0,150	-	0,023
3	0,035	2,76	0,244	-	0,038
4	0,060	2,47	0,533	-	0,093
5	0,120	1,92	1,080	-	0,243
6	0,208	1,17	0,569	1,26	0,210
7	0,277	0,854	0,548	1,60	0,277
8	0,349	0,838	0,545	1,62	0,281
9	0,808	0,338	0,409	2,25	0,523
10	1,08	0,248	0,361	2,39	0,629

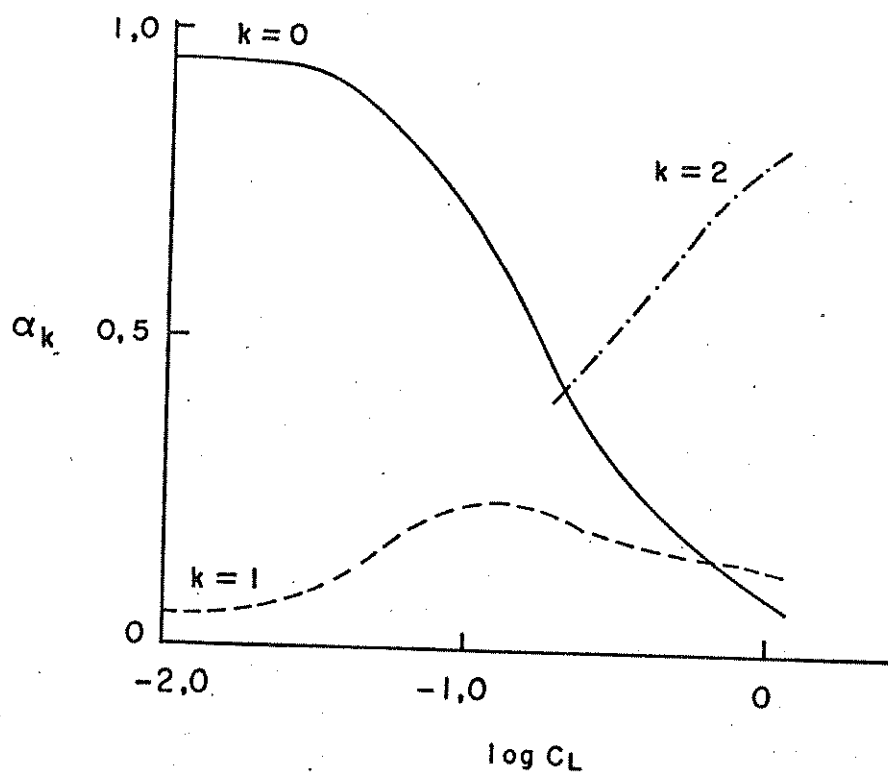


Fig. 6-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\beta\text{-pic})_2$

Tabela 9-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\gamma\text{-pic})_2$

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,014	2,78	0,224	-	0,013
3	0,028	2,62	0,379	-	0,023
4	0,073	2,05	0,949	-	0,073
5	0,146	1,16	1,19	0,649	0,163
6	0,222	0,902	1,22	0,875	0,214
7	0,296	0,591	1,18	1,23	0,314
8	0,593	0,253	0,933	1,81	0,583
9	0,791	0,156	0,781	2,06	0,791
10	1,02	0,280	0,965	1,75	0,545
11	1,36	0,216	0,882	1,90	0,645

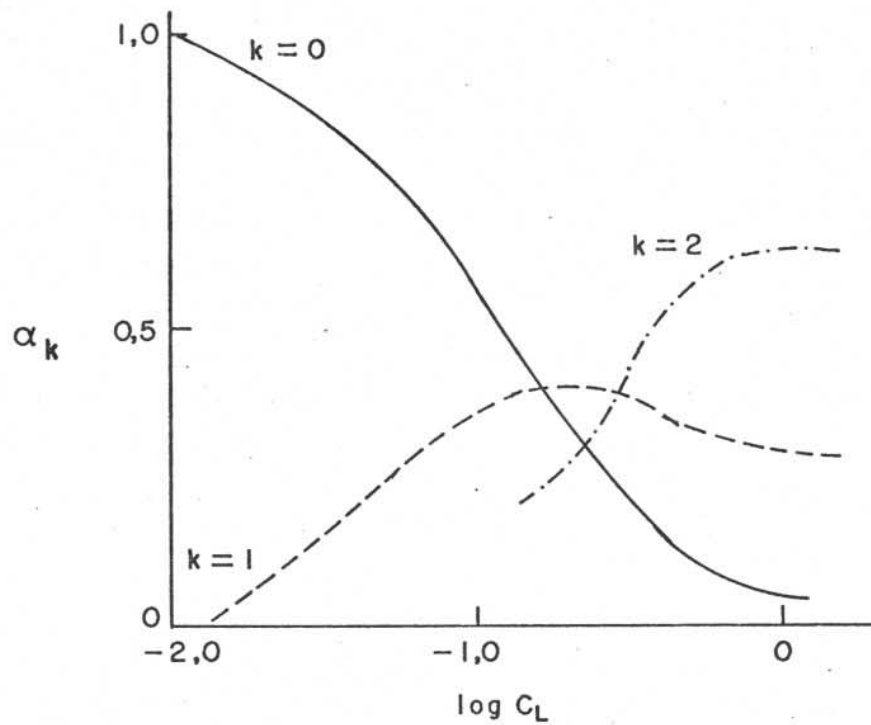


Fig. 7-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\gamma\text{-pic})_2$

Tabela 10-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{pip})$.

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	3,00	-	-	-
2	0,027	2,26	0,733	-	0,022
3	0,054	1,85	1,17	-	0,043
4	0,065	1,60	1,35	-	0,056
5	0,130	1,10	1,84	-	0,113
6	0,129	1,06	1,91	-	0,121
7	0,173	0,890	2,05	-	0,155
8	0,398	0,419	2,50	-	0,402
9	0,530	0,300	2,39	-	0,534
10	1,04	0,186	2,81	-	1,02
11	1,39	0,139	2,92	-	1,42

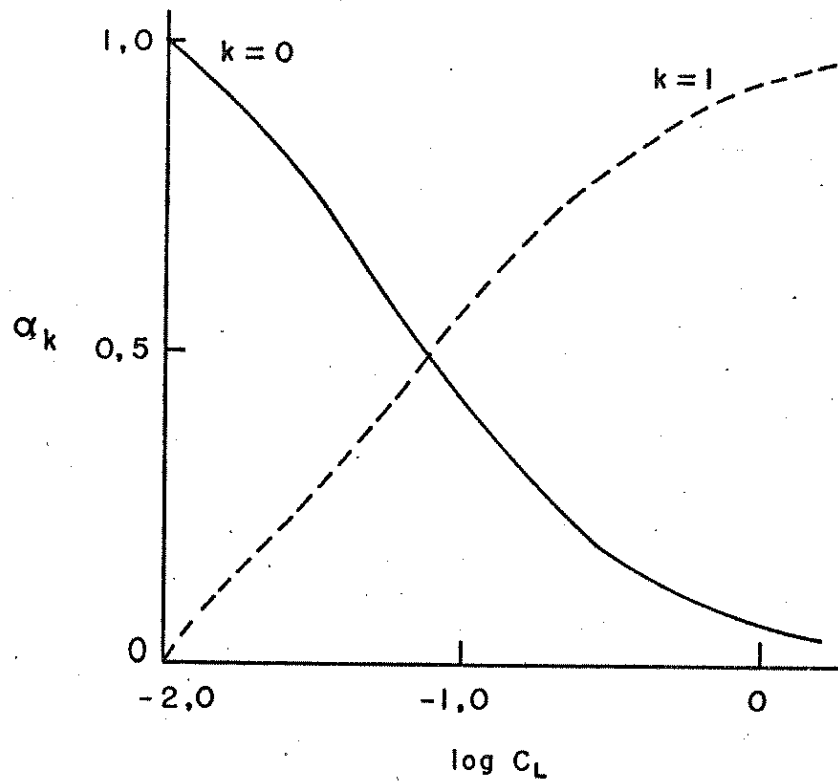


Fig. 8-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ (pip)

Tabela 11-D - Dados utilizados na construção das curvas de formação do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2$ (pirazol)₂

Balão	C_L	$[\text{MA}_2]$	$[\text{MA}_2\text{B}]$	$[\text{MA}_2\text{B}_2]$	$[\text{B}]$
1	-	2,04	-	-	-
2	0,022	1,61	0,426	-	0,019
3	0,044	1,40	0,642	-	0,033
4	0,048	1,13	0,913	-	0,058
5	0,096	0,793	1,25	-	0,112
6	0,240	0,403	0,976	0,660	0,173
7	0,452	0,132	0,743	1,16	0,401
8	0,678	0,061	0,555	1,42	0,655
9	0,904	0,030	0,414	1,60	0,985

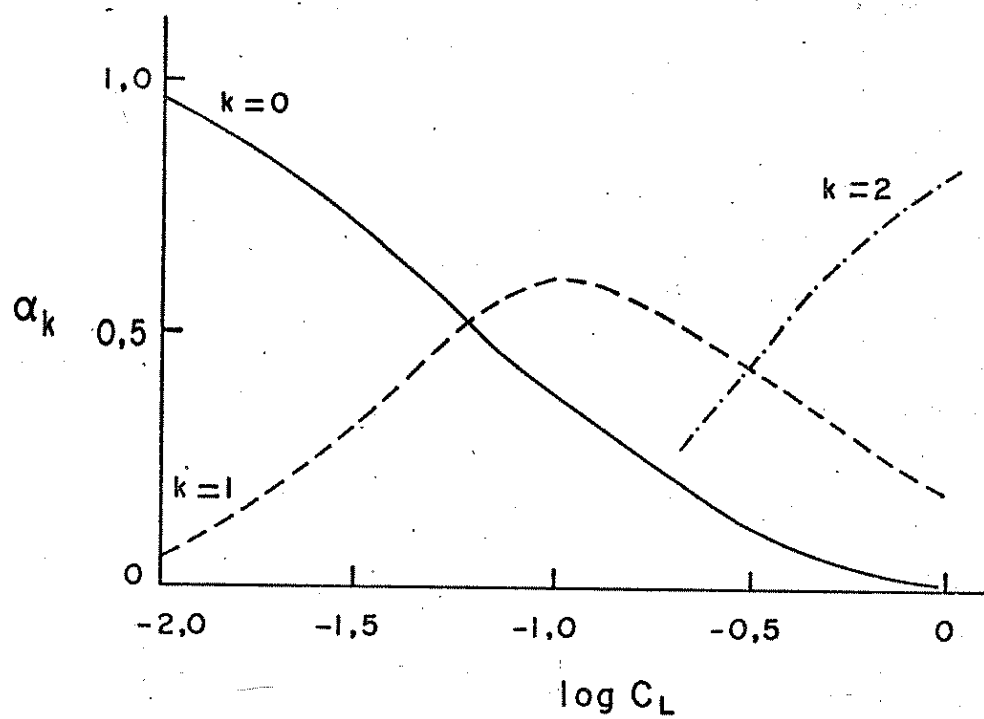


Fig. 9-D - Curvas de formação ($\alpha_k \times \log C_L$) do aduto $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{pirazol})_2$.

APÊNDICE E

Tabela 1.E - Valores de V , $\Sigma Q_{\text{(reação)}}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_L}$ e $\Sigma Q_{\text{(obs)}}$ para a Titulação de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,55 mM com Piridina 0,24 M em Tolueno.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{\text{(reação)}}(\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_L}(\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(obs)}}(\text{J})$
90,00	0	0	0
91,00	- 0,25	0,18	- 0,43
92,00	- 0,48	0,33	- 0,81
93,00	- 0,65	0,50	- 1,15
94,00	- 0,80	0,65	- 1,45
95,00	- 0,92	0,78	- 1,70
96,00	- 1,00	0,93	- 1,93
97,00	- 1,10	1,08	- 2,18
98,00	- 1,18	1,23	- 2,41
99,00	- 1,23	1,38	- 2,61
100,00	- 1,28	1,50	- 2,78
101,00	- 1,33	1,65	- 2,98
102,00	- 1,35	1,75	- 3,10

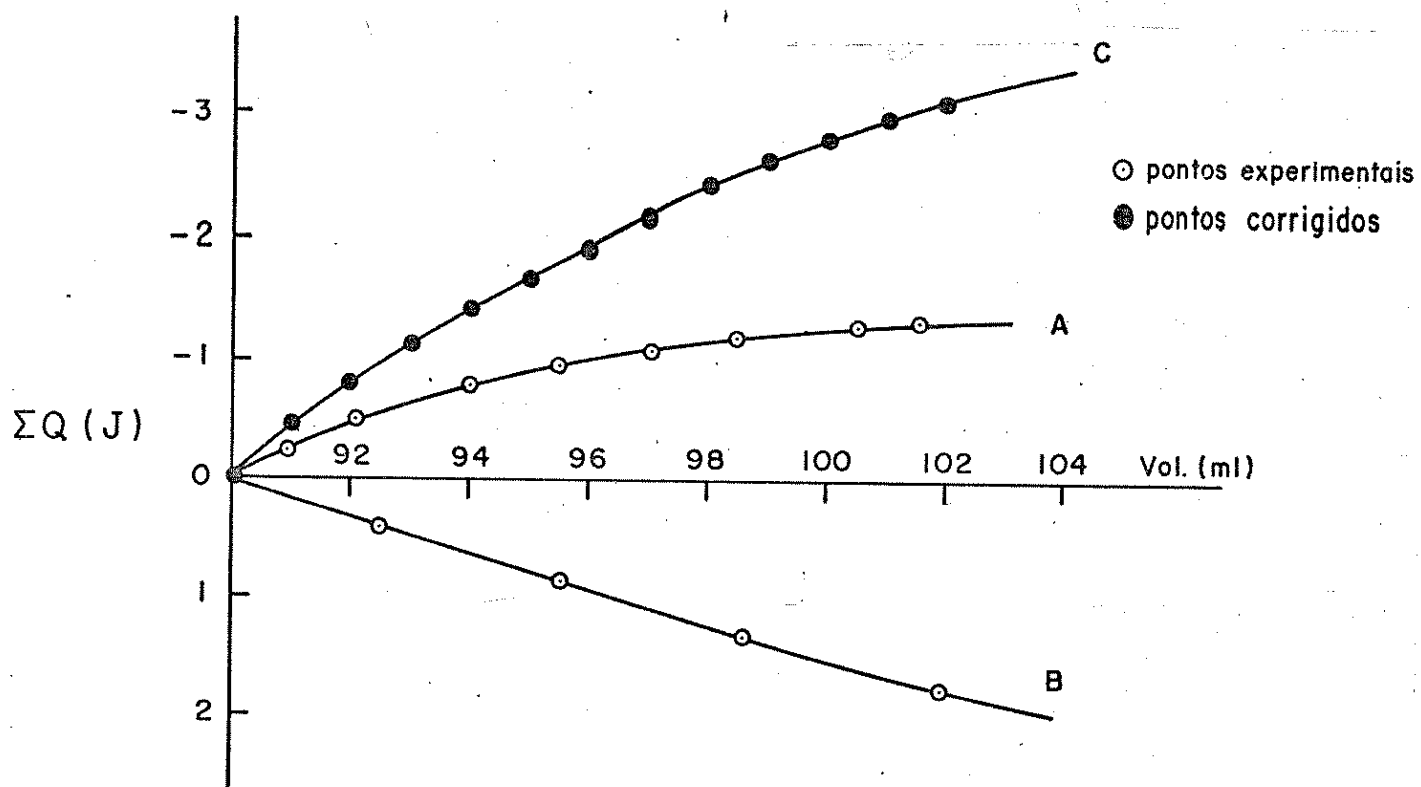


Fig. 1-E - Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,55 mM com piridina 0,24 M em tolueno.

Tabela 2-E - Valores de V , $\Sigma Q_{(\text{reação})}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$ e $\Sigma Q_{(\text{obs})}$ para a Titulação de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,30 mM com β -picolina 0,21M em Tolueno.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{(\text{reação})}(\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{dil})_L}(\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{obs})}(\text{J})$
90,00	0	0	0
91,00	- 0,48	0,15	- 0,63
92,00	- 0,88	0,18	- 1,06
93,00	- 1,25	0,25	- 1,50
94,00	- 1,58	0,35	- 1,93
95,00	- 1,88	0,43	- 2,31
96,00	- 2,15	0,50	- 2,65
97,00	- 2,38	0,60	- 2,98
98,00	- 2,58	0,68	- 3,26
99,00	- 2,73	0,75	- 3,48
100,00	- 2,88	0,83	- 3,71
101,00	- 3,00	0,93	- 3,93
102,00	- 3,13	1,00	- 4,13
103,00	- 3,20	1,08	- 4,28
104,00	- 3,28	1,15	- 4,43

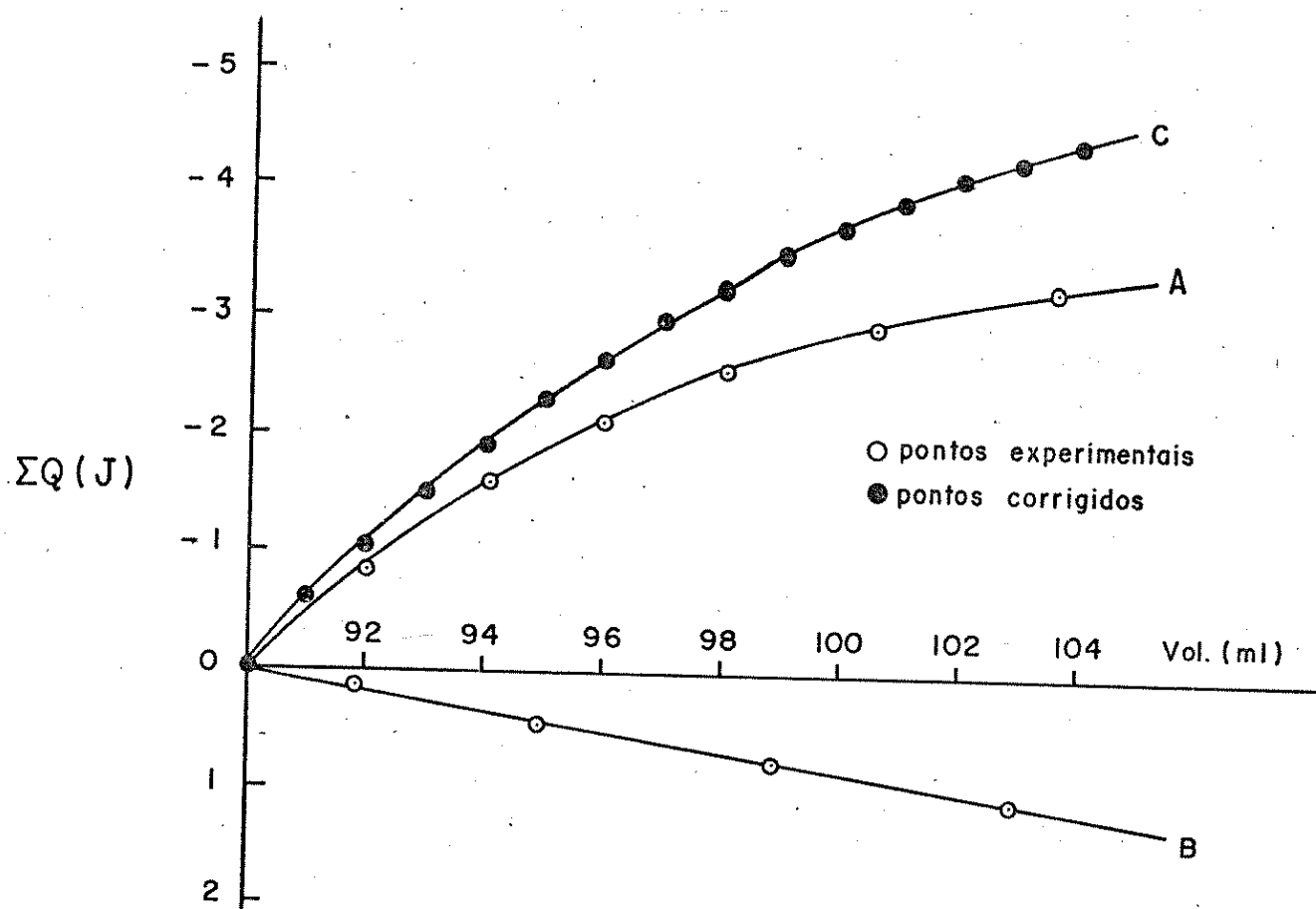


Fig. 2-E - Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,30 mM com β -picolina 0,21 M em tolueno.

Tabela 3-E - Valores de V , $\Sigma Q_{(\text{reação})}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$ e $\Sigma Q_{(\text{obs})}$ para a Titulação de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$ 3,94 mM com γ -picolina 0,13M em Tolueno.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{(\text{reação})}(\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{dil})_L}(\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{obs})}(\text{J})$
90,00	0	0	0
91,00	- 0,40	0,10	- 0,50
92,00	- 0,78	0,19	- 0,97
93,00	- 1,10	0,27	- 1,37
94,00	- 1,38	0,36	- 1,74
95,00	- 1,63	0,46	- 2,09
96,00	- 1,85	0,55	- 2,40
97,00	- 2,05	0,63	- 2,68
98,00	- 2,23	0,73	- 2,96
99,00	- 2,40	0,82	- 3,22
100,00	- 2,58	0,92	- 3,50
101,00	- 2,73	0,99	- 3,72
102,00	- 2,87	1,09	- 3,96

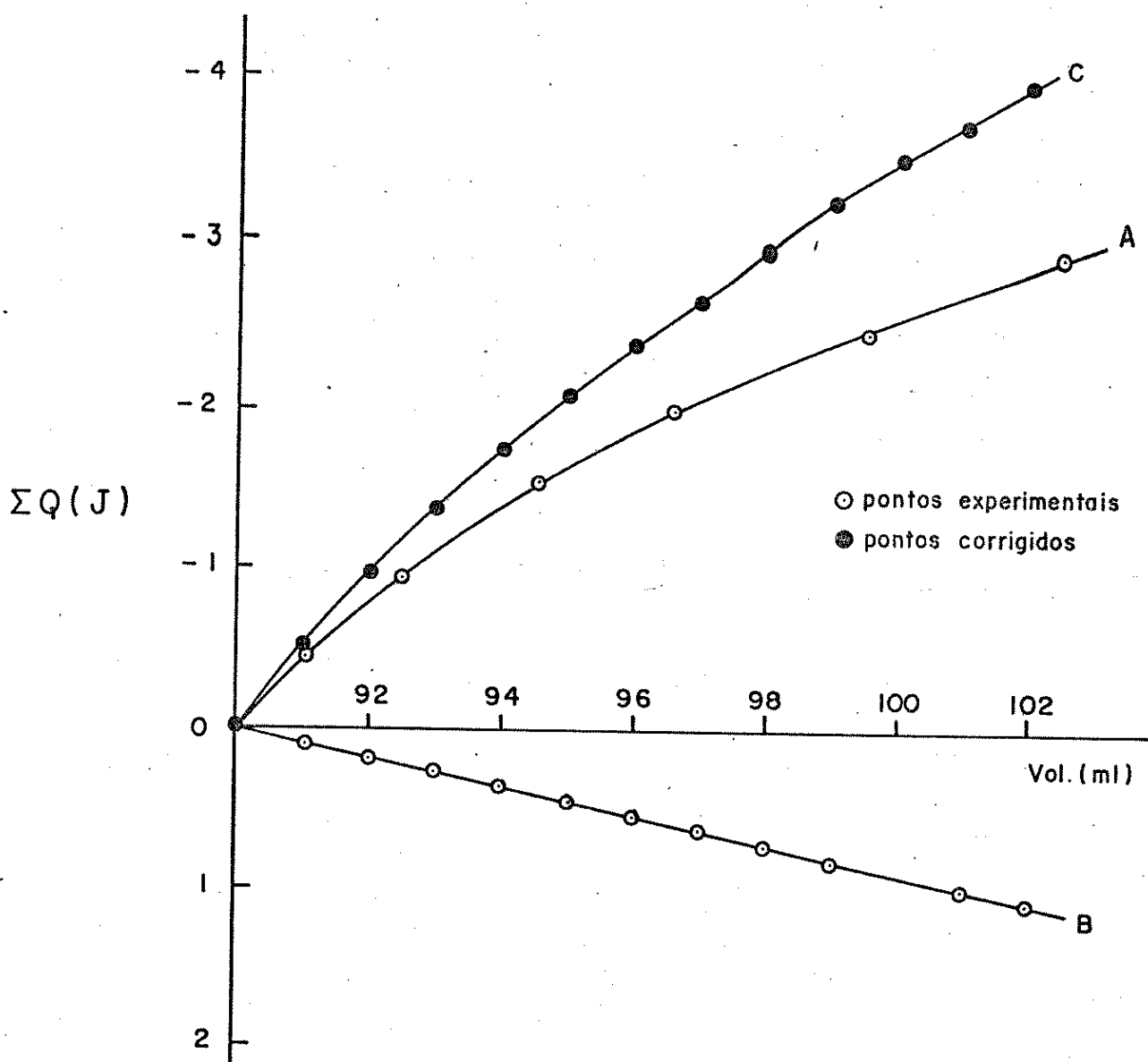


Fig. 3-E - Curvas de titulação calorimétrica de $Zn(dfbt)_2$ 3,94 mM com γ -picolina 0,13 M em tolueno.

Tabela 4-E - Valores de V , $\Sigma Q_{\text{(reação)}}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_L}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_M}$ e $\Sigma Q_{\text{(obs)}}$ para Titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 5,10 mM com Piridina 0,24M em Tolueno.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{\text{(reação)}} (\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_L} (\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_M} (\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(obs)}} (\text{J})$
90,00	0	0	0	0
90,50	- 2,45	0,03	0,02	- 2,50
91,00	- 4,65	0,05	0,05	- 4,75
91,50	- 6,40	0,08	0,08	- 6,56
92,00	- 7,75	0,10	0,11	- 7,96
92,50	- 8,75	0,13	0,14	- 9,02
93,00	- 9,50	0,15	0,18	- 9,83
93,50	- 9,95	0,18	0,21	-10,34
94,00	-10,25	0,20	0,25	-10,70
94,50	-10,35	0,23	0,29	-10,87
95,00	-10,45	0,25	0,33	-11,03
97,00	-10,75	0,33	0,49	-11,57
100,00	-11,00	0,45	0,75	-12,20

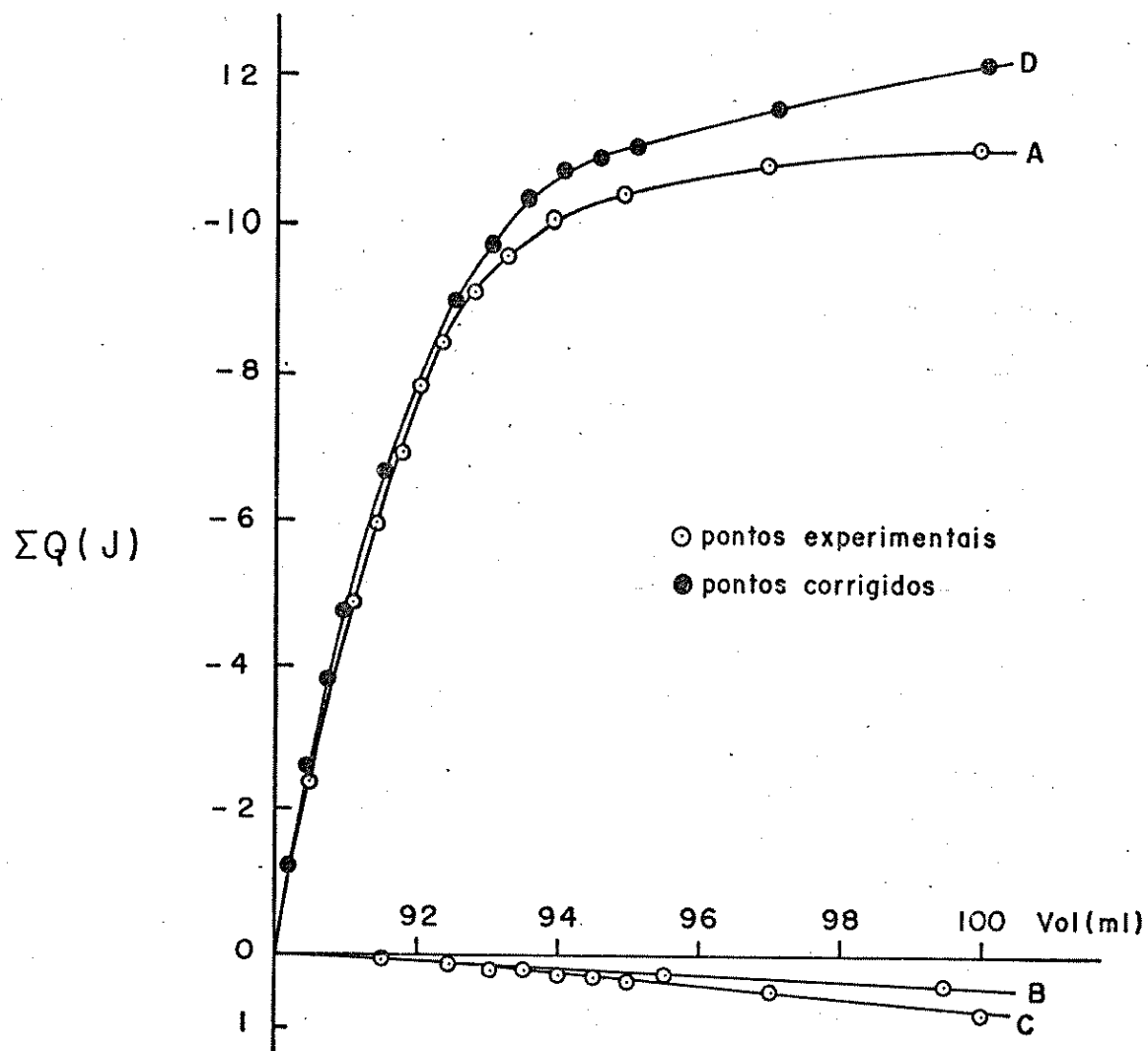


Fig. 4-E - Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 5,10 mM com piridina 0,24 M em tolueno.

Tabela 5-E - Valores de V , $\Sigma Q_{(\text{reação})}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_L}$, $\Sigma Q_{(\text{dil})_M}$ e $\Sigma Q_{(\text{obs})}$ para a Titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,73 mM com β -picolina 0,18 M em Tolueno.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{(\text{reação})} (\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{dil})_L} (\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{dil})_M} (\text{J})$	$\Sigma Q_{(\text{obs})} (\text{J})$
90,00	0	0	0	0
90,50	- 2,10	0,08	0,02	- 2,20
91,00	- 4,15	0,10	0,04	- 4,29
91,50	- 5,95	0,13	0,07	- 6,15
92,00	- 7,35	0,15	0,10	- 7,60
92,50	- 8,45	0,20	0,13	- 8,78
93,00	- 9,15	0,23	0,17	- 9,55
93,50	- 9,50	0,25	0,20	- 9,95
94,00	- 9,65	0,28	0,23	-10,16

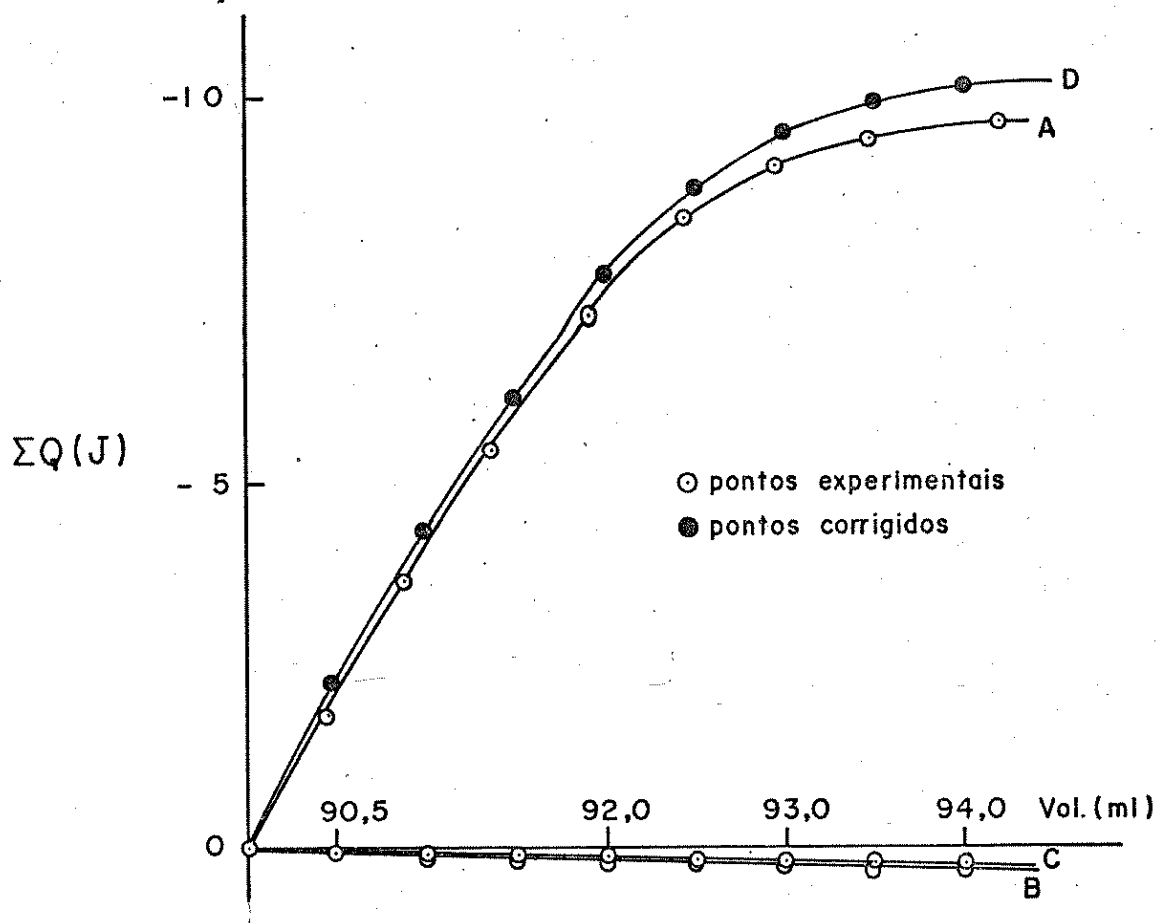


Fig. 5-E - Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,73 mM com β -picolina 0,18 M em tolueno.

Tabela 6-E - Valores de V , $\Sigma Q_{\text{(reação)}}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_L}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_M}$ e $\Sigma Q_{\text{(obs)}}$ para a Titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,49 mM com γ -picolina 0,19 M em Tolueno.

V (ml)	$\Sigma Q_{\text{(reação)}}$ (J)	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_L}$ (J)	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_M}$ (J)	$\Sigma Q_{\text{(obs)}}$ (J)
90,00	0	0	0	0
90,50	- 2,20	0,05	0,02	- 2,27
91,00	- 4,30	0,10	0,04	- 4,44
91,50	- 6,05	0,15	0,07	- 6,27
92,00	- 7,45	0,20	0,10	- 7,75
92,50	- 8,28	0,22	0,13	- 8,63
93,00	- 8,72	0,25	0,16	- 9,13
93,50	- 8,95	0,30	0,19	- 9,44

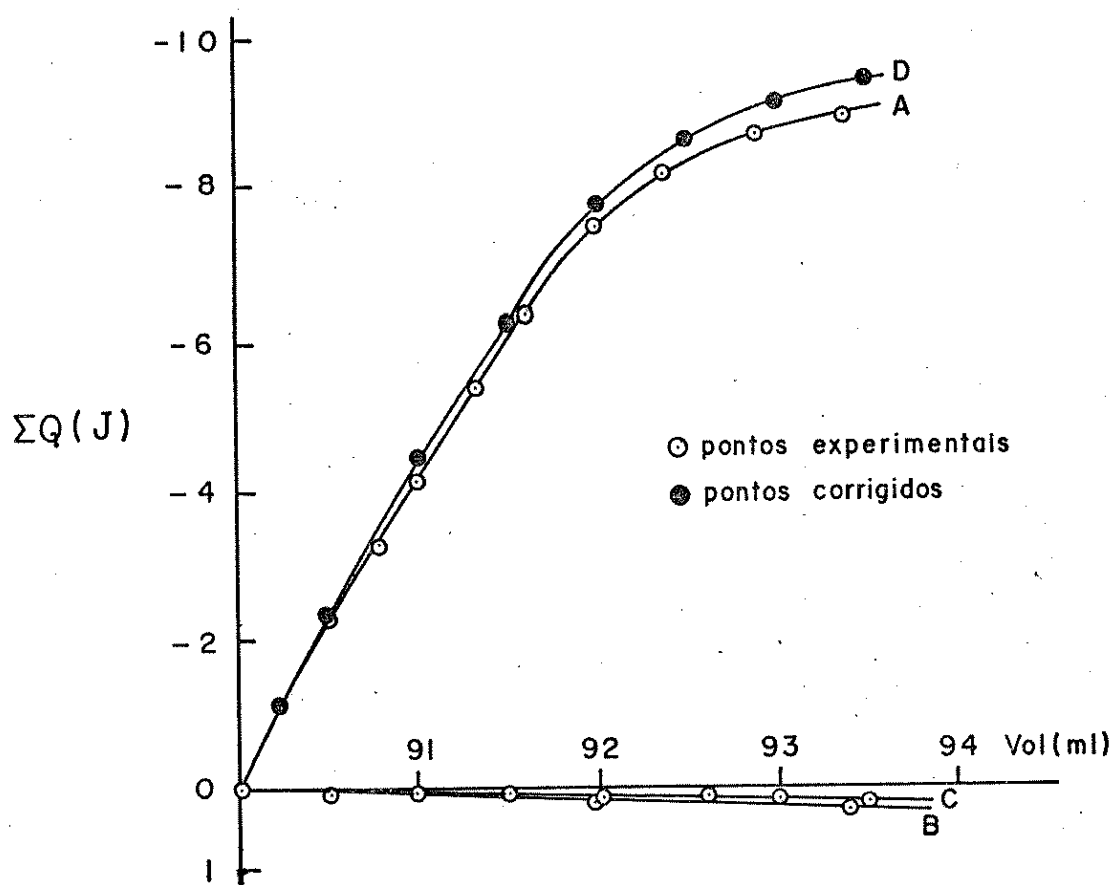


Fig. 6-E - Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,49 mM com γ -picolina 0,19 M em tolueno.

Tabela 7-E - Valores de V , $\Sigma Q_{\text{(reação)}}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_L}$, $\Sigma Q_{\text{(dil)}_M}$ e $\Sigma Q_{\text{(obs)}}$ para a Titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,61 mM com Piperidina 0,19 em Tolueno.

$V(\text{ml})$	$\Sigma Q_{\text{(reação)}} (\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_L} (\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(dil)}_M} (\text{J})$	$\Sigma Q_{\text{(obs)}} (\text{J})$
90,00	0	0	0	0
90,20	- 1,40	0,03	0,01	- 1,44
90,40	- 2,75	0,05	0,02	- 2,82
90,60	- 4,10	0,08	0,03	- 4,21
90,80	- 5,45	0,10	0,04	- 5,59
91,00	- 6,75	0,13	0,05	- 6,93
91,20	- 8,13	0,15	0,06	- 8,34
91,40	- 9,40	0,18	0,07	- 9,65
91,60	-10,30	0,20	0,08	-10,58
91,80	-10,85	0,23	0,09	-11,17

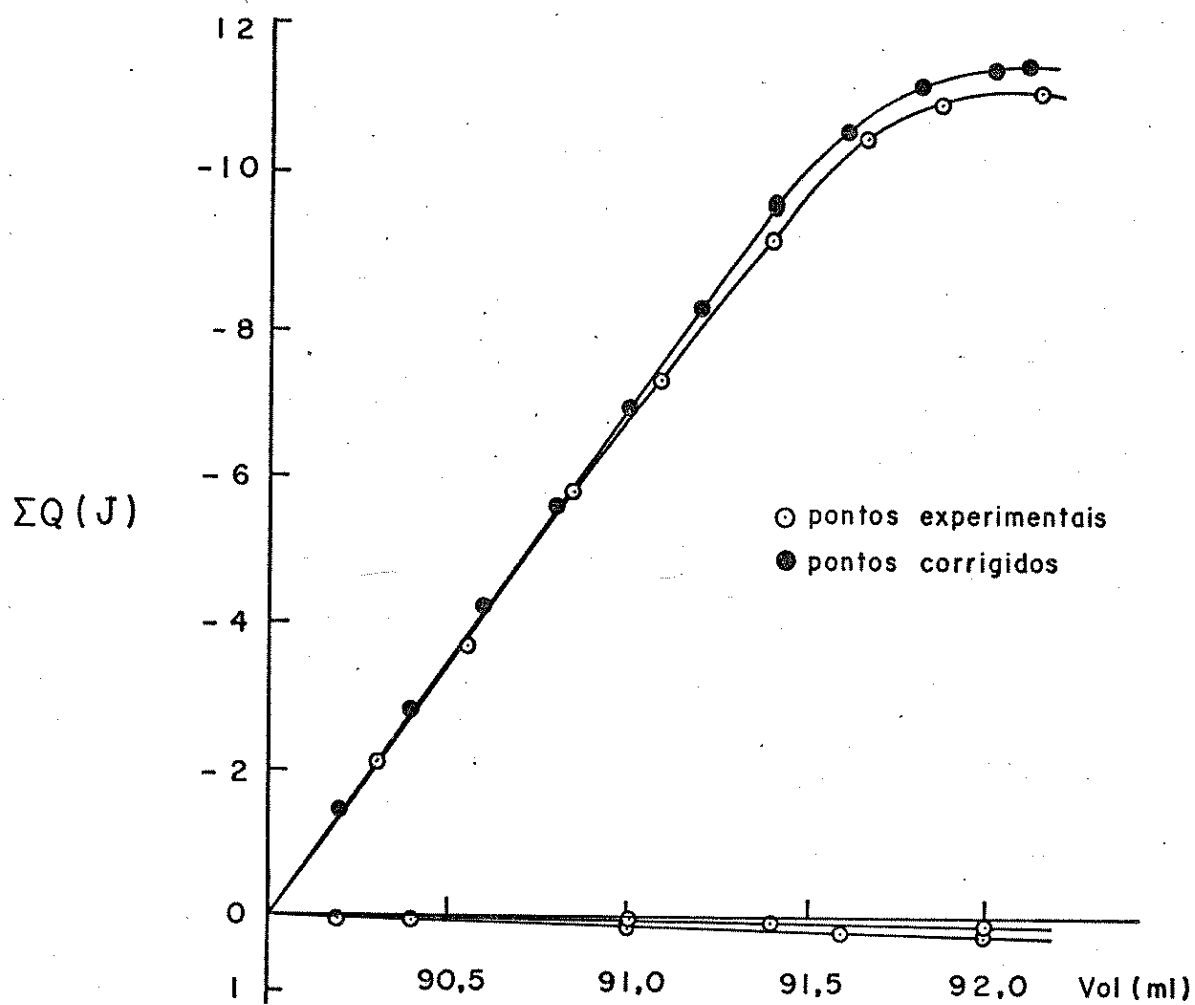


Fig. 7-E - Curvas de titulação calorimétrica de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ 4,61 mM com piperidina 0,19 M em tolueno.

APÊNDICE F

Aplicação do método gráfico de Bolles-Drago para o cálculo de K e ΔH aos sistemas de zinco(II) e cádmio(II) estudados.

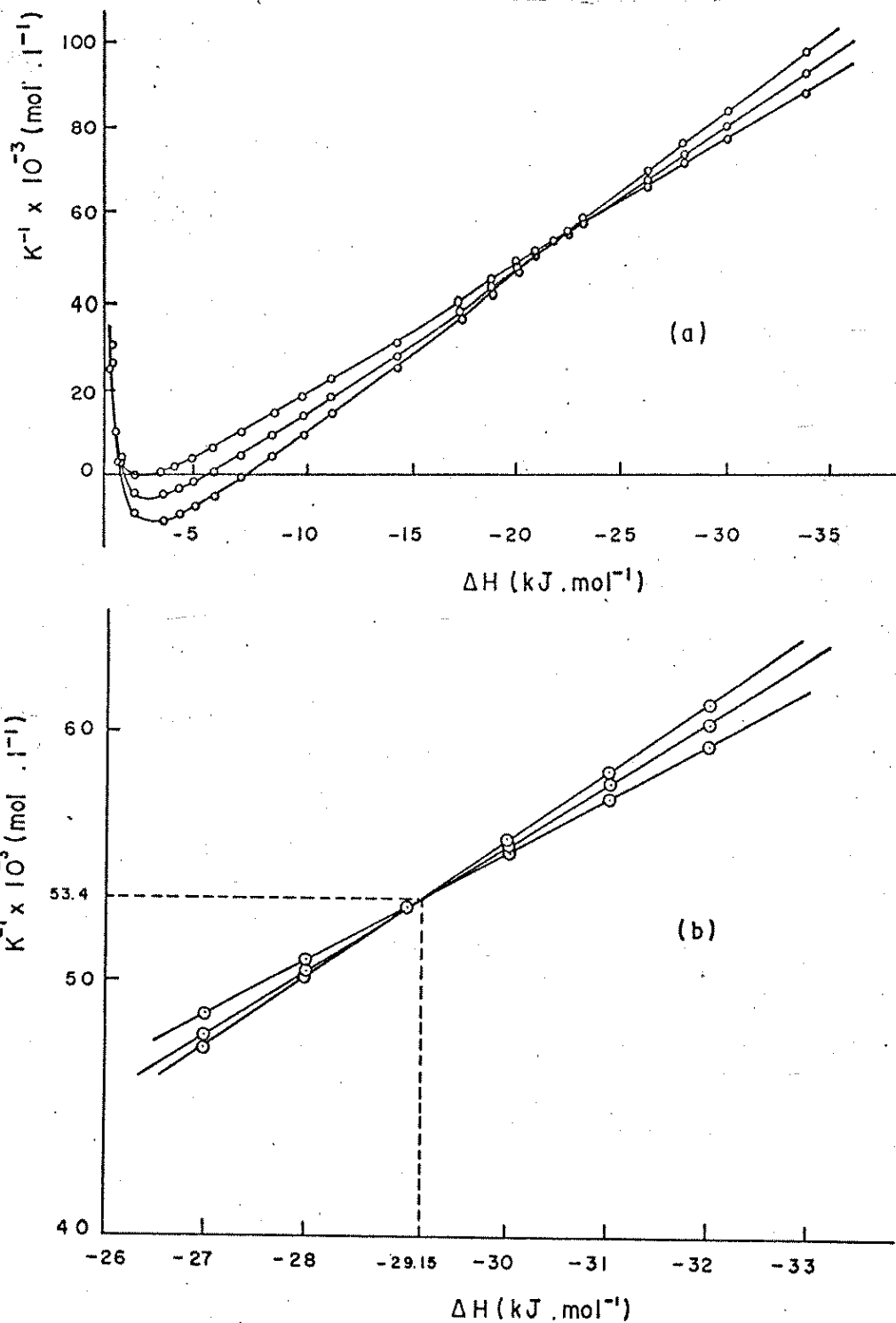


Fig. 1-F - (a) Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de Zn(dfbt)_2 com piridina em tolueno. (b) Expansão da escala na faixa de intersecção das curvas.

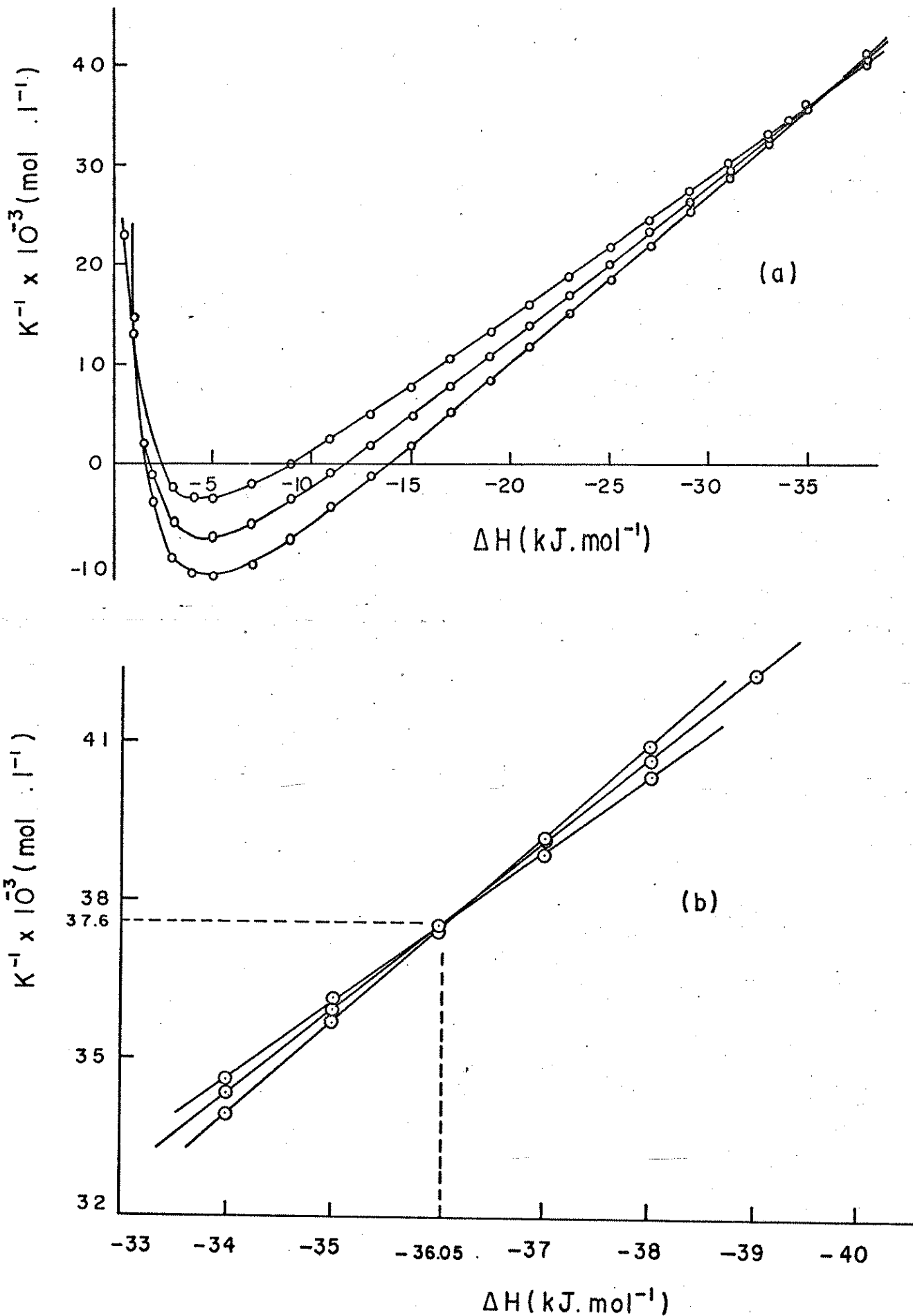


Fig. 2-F - (a) Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de Zn(dfbt)_2 com β -picolina em tolueno. (b) Expansão da escala na faixa de intersecção das curvas.

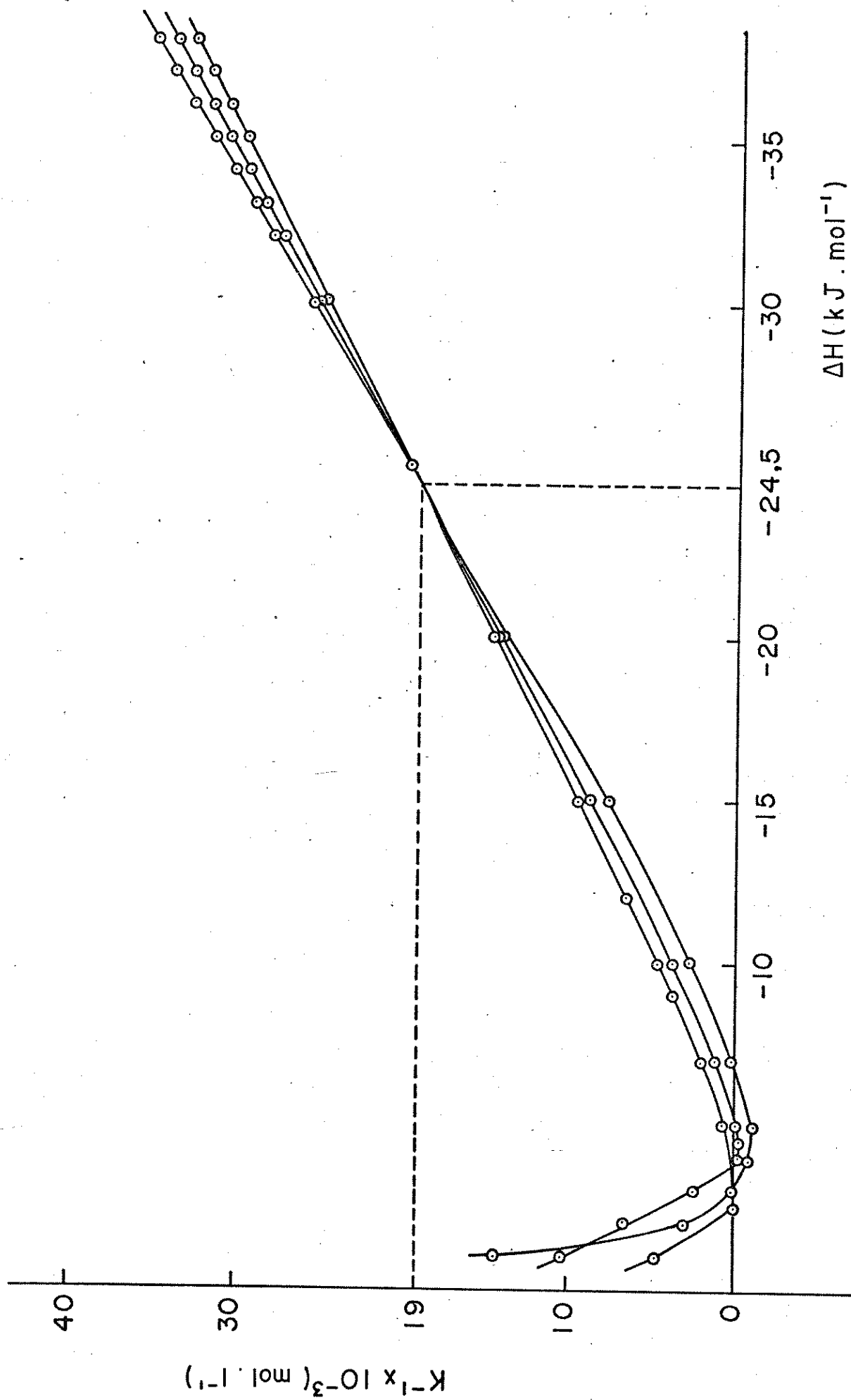


Fig. 3-F - Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de $Zn(dfbt)_2$ com γ -picolina em tolueno.

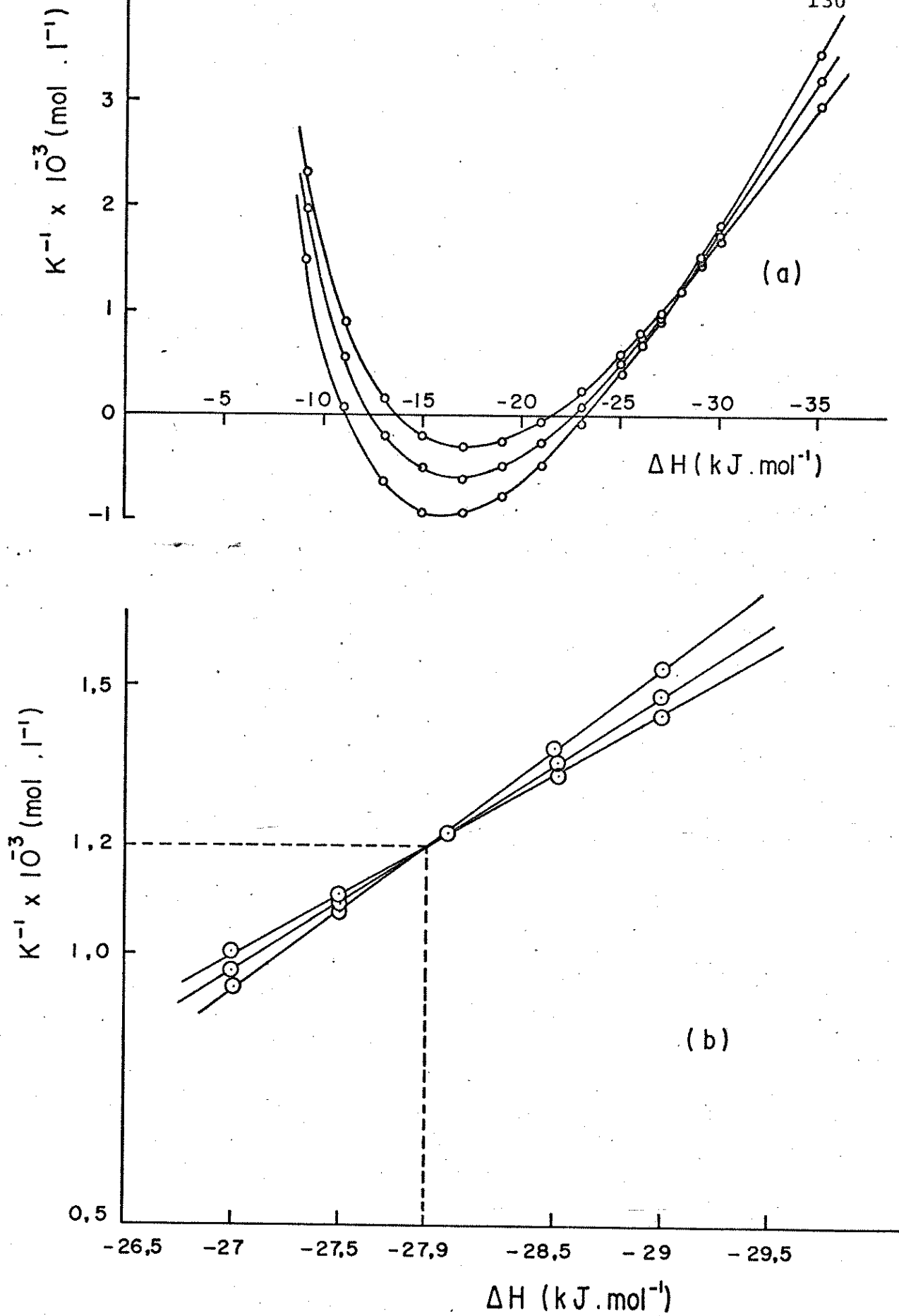


Fig. 4-F - (a) Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com piridina em tolueno. (b) Expansão da escala na faixa de intersecção das curvas.

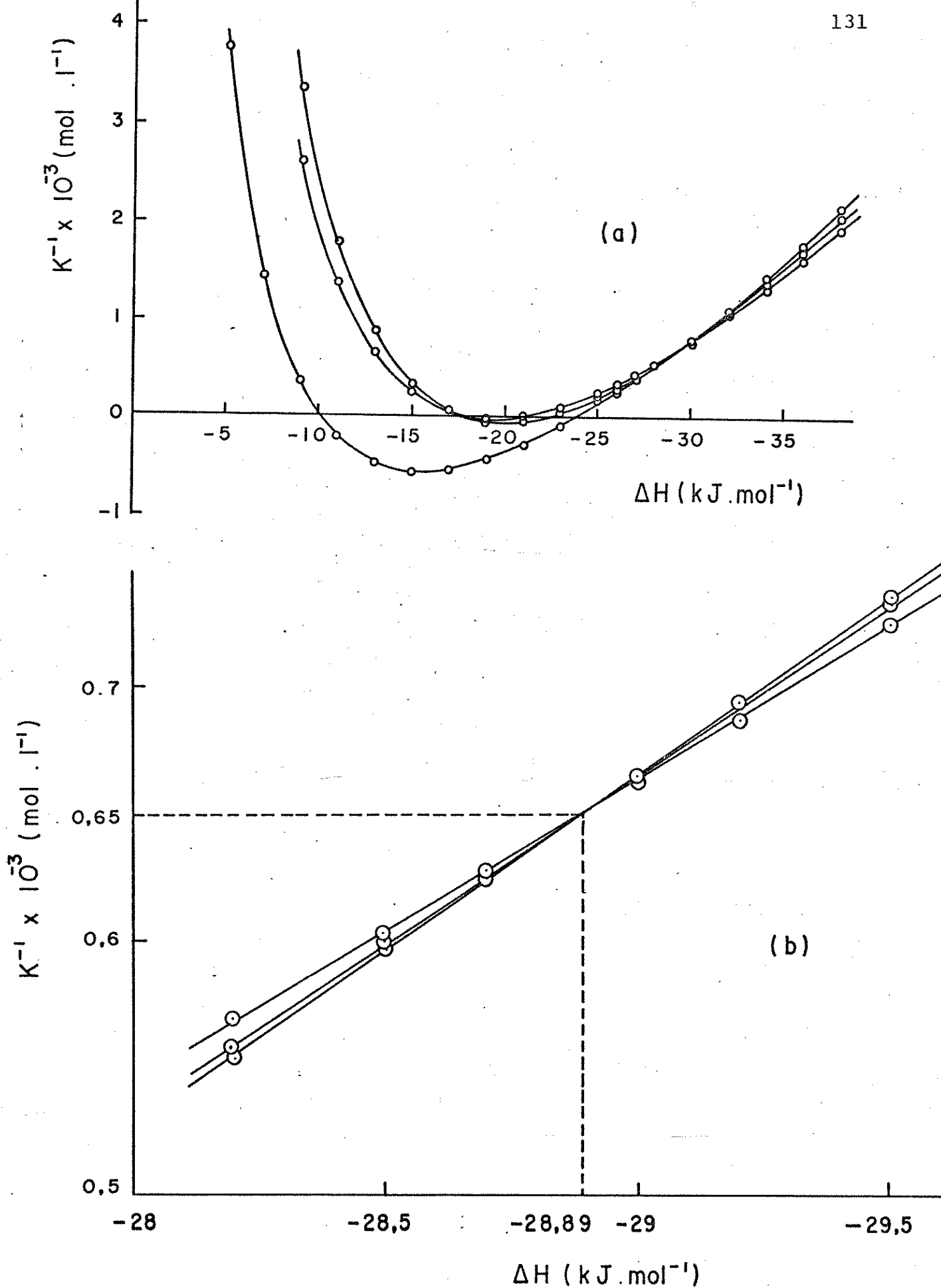


Fig. 5-F - (a) Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com β -picolina em tolueno. (b) Expansão da escala na faixa de intersecção das curvas.

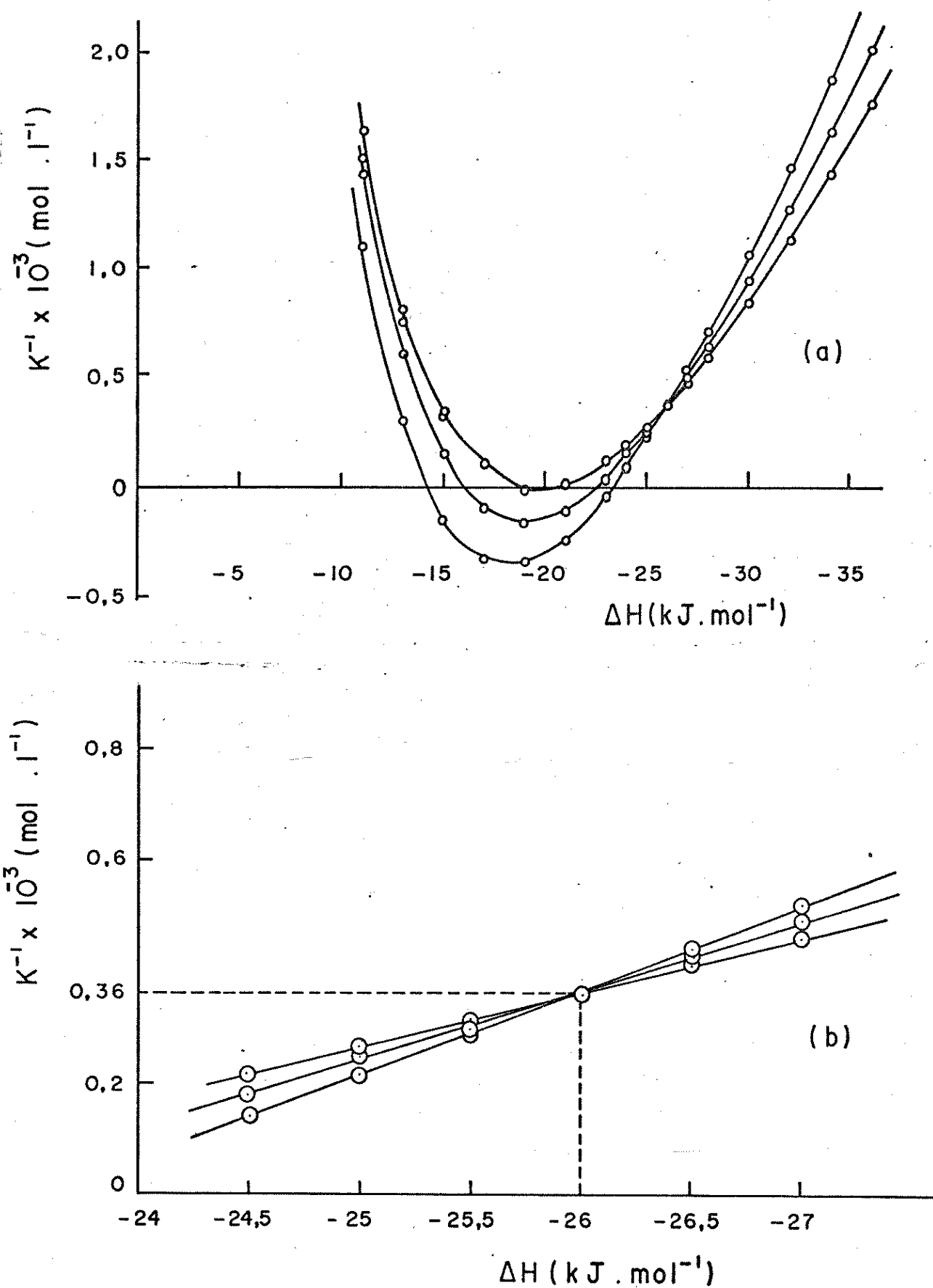


Fig. 6-F - Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com γ -picolina em tolueno. (b) Expansão da escala na faixa de intersecção das curvas.

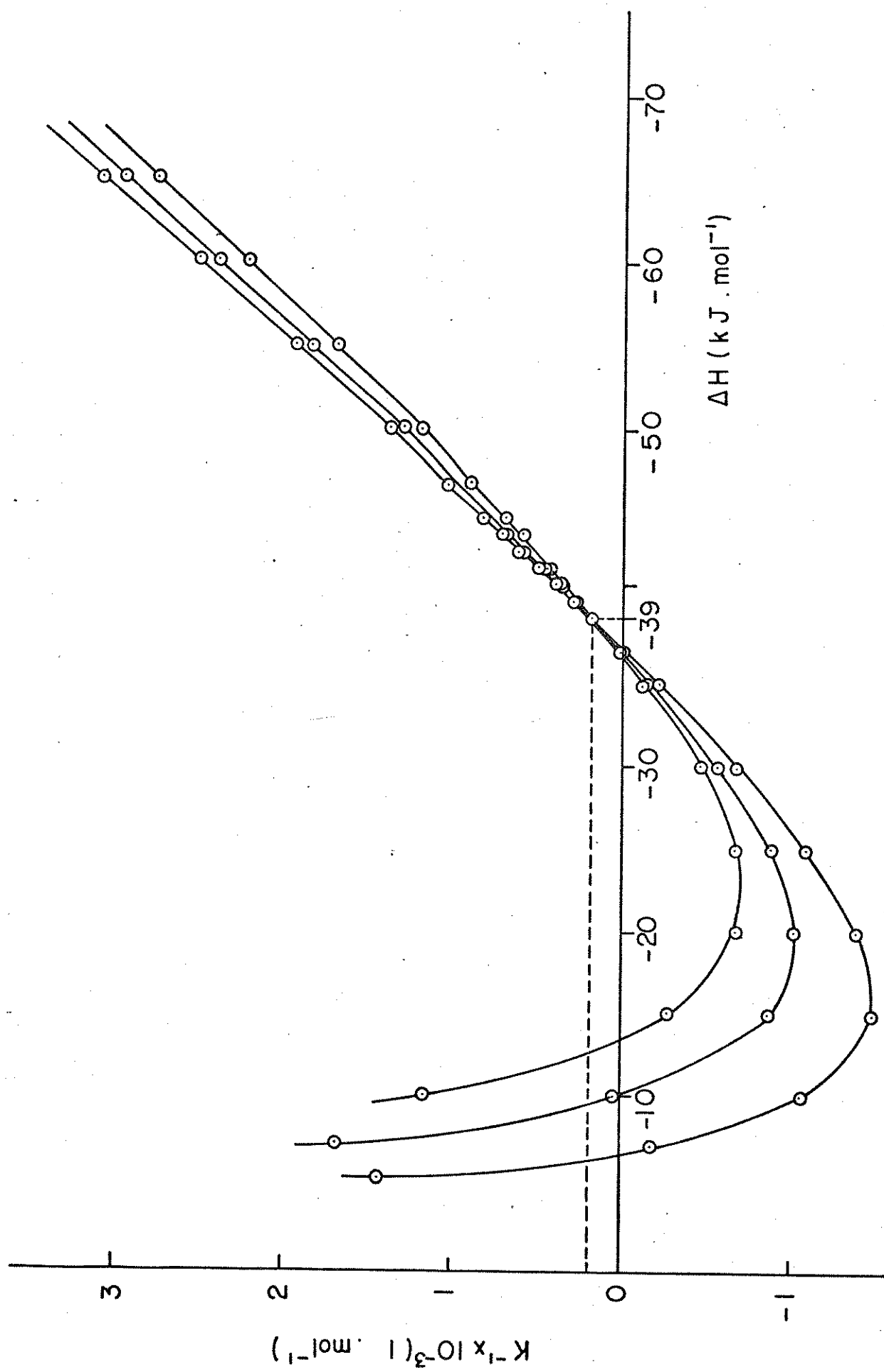


Fig. 7-F - Gráfico de K^{-1} em função de ΔH para a titulação de $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$ com piperidina em tolueno.

Tabela 1-F - Valores de K e ΔH obtidos para os sistemas de zinco(II) e cádmio(II), pelo método gráfico de Bolles-Drago.

Compostos	K(mol ⁻¹ .l)	ΔH (kJ,mol ⁻¹)
Zn(dfbt) ₂ (py)	19	- 29,2
Zn(dfbt) ₂ (β -pic)	27	- 36,1
Zn(dfbt) ₂ (γ -pic)	52	- 24,5
Zn(dfbt) ₂ (pip)	455	- 32,7
Cd(dfbt) ₂ (py)	833	- 27,9
Cd(dfbt) ₂ (β -pic)	1539	- 28,9
Cd(dfbt) ₂ (γ -pic)	2778	- 26,0
Cd(dfbt) ₂ (pip)	5555	- 39

APÊNDICE G

Tabela 1-G - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação calorimétrica de Zn(dfbt)₂ com piridina em tolueno.

co= .2399 N= .000319483 VD= .09 NV= 13

vol(litro) q(joule)

.090000007451	0
.091	-.425000029802
.092000007451	-.800000059605
.093000007451	-1.15
.094	-1.45000011921
.095	-1.70000011921
.096000007451	-1.925
.097000007451	-2.18000023842
.098	-2.40000023842
.099	-2.6
.100000007451	-2.77500023842
.101000007451	-2.975
.102	-3.1

ciclos	u	k(1/mol)	delh(j/mol)	qcalc(joules)	desvio(joules)
1	.003329307285	20.5	-27190.4071018	-.0000003296578	.0000003296578
	mx(moles/l)	x(moles/L)		-.418215877239	-.006784152563
	.003341780129	.002467241667		-.792702070156	-.007297989448
	.003155752566	.00489834794		-1.12969022084	-.020309779161
	.002988554797	.007291982273		-1.43433537944	-.015664739774
	.002837568907	.009647324226		-1.71092817163	.010928052418
	.002700621442	.011963958284		-1.96305420052	.038054200523
	.002575900085	.014241719882		-2.19372826187	.013728023449
	.002461884052	.01648063336		-2.40550619074	.005505952324
	.002357286441	.018680929298		-2.60056640423	.000566404229
	.002261012219	.020843002118		-2.78076998102	.005769742597
	.002172127247	.022967313571		-2.94771519374	-.027284806256
	.002089830378	.025054371134		-3.10278579509	.002785795086
	.002013428896	.001118757379			

Tabela 2-G - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação calorimétrica de Zn(dfbt)₂ com β-picolina.

co= .2096 N= .0002972 V0= .09 NV= 15								
vol(litro)	q(Joule)	m(moles/l)	u	k (l/mol)	delh(j/mol)	x(moles/L)	qcalc(Joules)	desvio(Joules)
.090000007451	0	.00000001444	.009739292958	27.5	-35174.6072684	.00000015908	-.0000004571395	-.000004571395
.091	-.625	.000180105947				.002123130756	-.576691244863	-.048308755137
.092000007451	-1.05	.000335951463				.004223586881	-1.08716048031	.037160480315
.093000007451	-1.5	.000471262614				.0062390043958	-1.54161251957	.041612519569
.094	-1.925	.000509271019				.008323877917	-1.9483734074	.023373407402
.095	-2.3	.000692568417				.010339010531	-2.31427309554	.01427809539
.096000007451	-2.65000023842	.000763383822				.012316731428	-2.64498348383	-.005036754588
.097000007451	-2.975	.000863177916				.014262610217	-2.94510881441	-.029891185587
.098	-3.25	.000933718219				.016176405862	-3.2183308232	-.031369176801
.099	-3.475	.00099613513				.018058410325	-3.44832753594	-.006172464065
.100000007451	-3.70000023842	.001051464478				.019908549577	-3.69848528211	-.001514956313
.101000007451	-3.925	.001100553359				.021727153191	-3.90997161897	-.01502881035
.102	-4.125	.001144239779				.023514583751	-4.10531485306	-.019685146938
.103000007451	-4.27500047684	.001183074927				.025271307253	-4.28626249216	-.011262015322
.104000007451	-4.42500047684	.001217638626				.026997758984	-4.45431620776	-.029315730921

Tabela 3-G - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação calorimétrica de $Zn(dfbt)_2$ com γ -picolina.

CO# .1324 N# .000355504 VO# .09 NV# 13

vol(litro)	q(joule)	m(moles/l)	u	k(l/mol)	delh(j/mol)	x(moles/L)	qcalc(joules)	desvio(joules)
.090000007451	0	.000000001176	.004325879259	30.5	-36027.3559084	.000000009785	-.000003813278	.000003813278
.091	-.495000029802	.00014958182				.001305363235	-.490402408398	-.004597621404
.092000007451	-.966000059605	.000283395978				.002594875381	-.939320789036	-.026679270568
.093000007451	-1.367	.000403347179				.003867630828	-1.35143261859	-.015567381412
.094	-1.737	.00051107663				.005122965923	-1.73079752713	-.006202472046
.095	-2.083	.000608001671				.006360419382	-2.08094579537	-.002054204625
.096000007451	-2.40300023842	.000695346858				.007579662775	-2.40494502658	.001944788159
.097000007451	-2.68000023842	.000774173487				.008780475124	-2.70546831277	.025468074354
.098	-2.95000023842	.000845406277				.009962756989	-2.98485977609	.03485953767
.099	-3.22000023842	.000909853054				.011126510583	-3.24518037954	.025180141125
.100000007451	-3.491	.00096821974				.012271789138	-3.48823997668	-.002760023321
.101000007451	-3.71700023842	.001021125132				.013398685551	-3.71563256997	-.001367668448
.102	-3.95700023842	.001069114753				.014507355835	-3.92877252646	-.02822771196

Tabela 4-G - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação calorimétrica de Cd(dfbt)₂ com piridina.

co= .2396		N= .000459342		V0= .09		NV= 13	
vol(litro)	q(joule)	m(moles/l)	mx(moles/l)	k(l/mol)	delh(J/mol)	qcalc(Joules)	desvio(Joules)
.090000007451	0	.091583058224	.000000015979	812	-27784.745165	-.0000039957979	.000039957979
.0905	-2.49600023842		.001015667647			-2.55391604151	.057915803091
.091	-4.74800047684		.001893605545			-4.78781462274	.039814145903
.0915	-6.555		.002602339941			-6.6159397167	.060939716696
.092000007451	-7.962		.00313341383			-8.0096222875	.047622287497
.092500007451	-9.01900095367		.003509110896			-9.0187277811	-.000273166569
.093000007451	-9.83100095367		.003767785314			-9.73588757543	-.09511337824
.093500007451	-10.3380009537		.003945497757			-10.2499055673	-.088095386357
.094	-10.7		.004068785592			-10.6267160561	-.073283943859
.0945	-10.863		.004155323285			-10.9104595624	.047459562368
.095	-11.025		.004216546209			-11.1297878803	.104787880253
.097000007451	-11.565		.004324717679			-11.6556352223	.090635222287
.100000007451	-12.202		.004322353987			-12.0095512989	-.192448701051
ciclos	u						
1	.091583058224						

Tabela 6-G - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação calorimétrica de Cd(dfbt)₂ com γ-picolina.

co#	.1931	N#	.000403772	VD#	.09	NV#	8
vol(litro)			q(joule)				
	.090000007451		0				
	.0905		-2.27				
	.091		-4.44000047684				
	.0915		-6.27				
	.092000007451		-7.75				
	.092500007451		-8.63000095367				
	.093000007451		-9.13000095367				
	.093500007451		-9.44				
ciclos		u		k (l/mol)		delh (J/mol)	
1		.002268809992		3326		-25524.7808467	
	m(moles/l)		mx(moles/l)			x(moles/L)	
	.004486340203		.000000014981			.00000001005	qcalc(joules)
	.003479570414		.000981998646			.000084852182	desvio(joules)
	.002539695521		.001897359424			.000224618598	
	.001718582649		.002694226094			.000471347676	
	.001095186662		.00329363907			.000904202315	
	.00070557517		.003659527181			.001559406871	
	.000407822244		.003853811817			.002375235412	
	.000363295674		.003955121094			.003273235963	

Tabela 7-G - Dados obtidos pelo programa de cálculo para a titulação calorimétrica de Cd(dfbt)₂ com piperidina.

```

CO= .1871      N= .000415279      VO= .09      NV= 10

vol(litro)      q(joule)

.090000007451      0
.0902      -1.44000011921
.090400007451      -2.82
.0906      -4.21000047684
.090800007451      -5.59000047684
.091      -6.93
.091200007451      -8.34000095367
.0914      -9.65
.091600007451      -10.58
.0918      -11.1700009537

ciclos      u      k(l/mol)      delh(J/mol)      x(moles/L)      qcal(Joules)      desvio(Joules)
1      .193163833676      2385      -42804.7445705      .00000000129      -.0000054699483      .000054699483
      .00000014199      .000003744066      -.1.45719560607      .017195486862
      .000746531959      .0000813595      -.2.88874216489      .068742164886
      .00110576418      .000133308668      -.4.2882749654      .078274488561
      .001453203861      .000195269506      -.5.64812548605      .058125009208
      .001786346636      .00026969732      -.6.95823414501      .028234145011
      .002102262278      .000359594911      -.8.20679681481      .13320413886
      .002397461978      .000468402354      -.9.3797191306      .270280869405
      .00266833474      .000599802484      -10.4623134962      .11768650379
      .002911469055      .000757158396      -11.4405464717

```

LISTAGEM DO PROGRAMA

```

50 DEFDBL V(50),Q(50),MX(50),M(50),X(50),QCALC(50),DESV(50)
60 DEFDBL VO,N,CO,KIN,INCR,SOMAQ,SOMMX,U,DELH,B,C,K,X2,X1,D,P1,P2
70 PRINT "entre com os valores de  co      n      vo      nv"
100 INPUT CO,N,VO,NV
101 SOMAQ=0.0
110 FOR I=1 TO NV
120 GET V(I),Q(I)
130 SOMAQ=SOMAQ+Q(I)
140 NEXT I
141 LPRINT "co=";CO,"N=";N,"VO=";VO,"NV=";NV
142 LPRINT
143 LPRINT
150 LPRINT "vol(litro)", "q(joule)"
151 PRINT "vol(litro) q(joule)"
152 LPRINT
160 FOR I=1 TO NV
170 PRINT V(I),Q(I)
171 LPRINT V(I),Q(I)
180 NEXT I
181 LPRINT
182 LPRINT
183 PRINT "entre com os valores de k(inicial),incremento e numero de ciclos"
190 INPUT KIN,INCR,NCICL
191 LPRINT "ciclos      u      k(l/mol)      delh(j/mol)"
198 FOR L=1 TO NCICL
200 K=KIN
210 FOR I=1 TO NV
220 B=(N/V(I)-((V(I)-VO)/V(I))*CO)*K+1
230 C=-((V(I)-VO)/V(I))*CO
280 D=B*B-4*K*C
290 IF D<0 THEN GOTO 500
300 IF D=0 THEN GOTO 520
310 P1=-B/(2*K)
320 P2=SQR(D)/(2*K)
330 X1=P1+P2
340 IF X1<0 THEN GOTO 400
350 MX(I)=((V(I)-VO)/V(I))*CO-X1
360 M(I)=N/V(I)-MX(I)
370 IF ABS((X1+MX(I))-((V(I)-VO)/V(I))*CO)<0.000000001 THEN GOTO 391
380 PRINT "a raiz não satisfaz"
390 GOTO 590
391 X(I)=X1
392 GOTO 590
400 PRINT "as raizes não satisfazem"
500 GOTO 590
520 X2=-B/(2*K)
530 IF X2<0 THEN GOTO 590
540 MX(I)=((V(I)-VO)/VO)*CO-X2
550 IF ABS((X2+MX(I))-((V(I)-VO)/V(I))*CO)<0.000000001 THEN GOTO 560
551 GOTO 590
560 X(I)=X2
570 GOTO 590
580 PRINT "raizes imaginárias"
590 NEXT I
630 REM calculo da soma dos moles de mx
631 SOMMX=0.0
640 FOR J=1 TO NV
650 SOMMX=SOMMX+V(J)*MX(J)
660 NEXT J
670 DELH=SOMAQ/SOMMX
680 REM calculo de q,desvio e u
681 U=0.0
690 FOR P=1 TO NV
700 QCALC(P)=V(P)*MX(P)*DELH
710 DESV(P)=Q(P)-QCALC(P)
720 U=U+DESV(P)*DESV(P)
730 NEXT P
740 PRINT "U=";U,"K=";K,"deltah=";DELH
741 LPRINT.L,U,K,DELH
750 KIN=KIN+INCR
760 NEXT L
762 LPRINT
763 LPRINT "      m(moles/l)      mx(moles/l)      x(moles/L)      qcalc(joules)      desvio(joules"
770 FOR J=1 TO NV
780 PRINT M(J),MX(J),X(J),QCALC(J),DESV(J)
781 LPRINT M(J),MX(J),X(J),QCALC(J),DESV(J)
790 NEXT J
800 END

```

APÊNDICE H

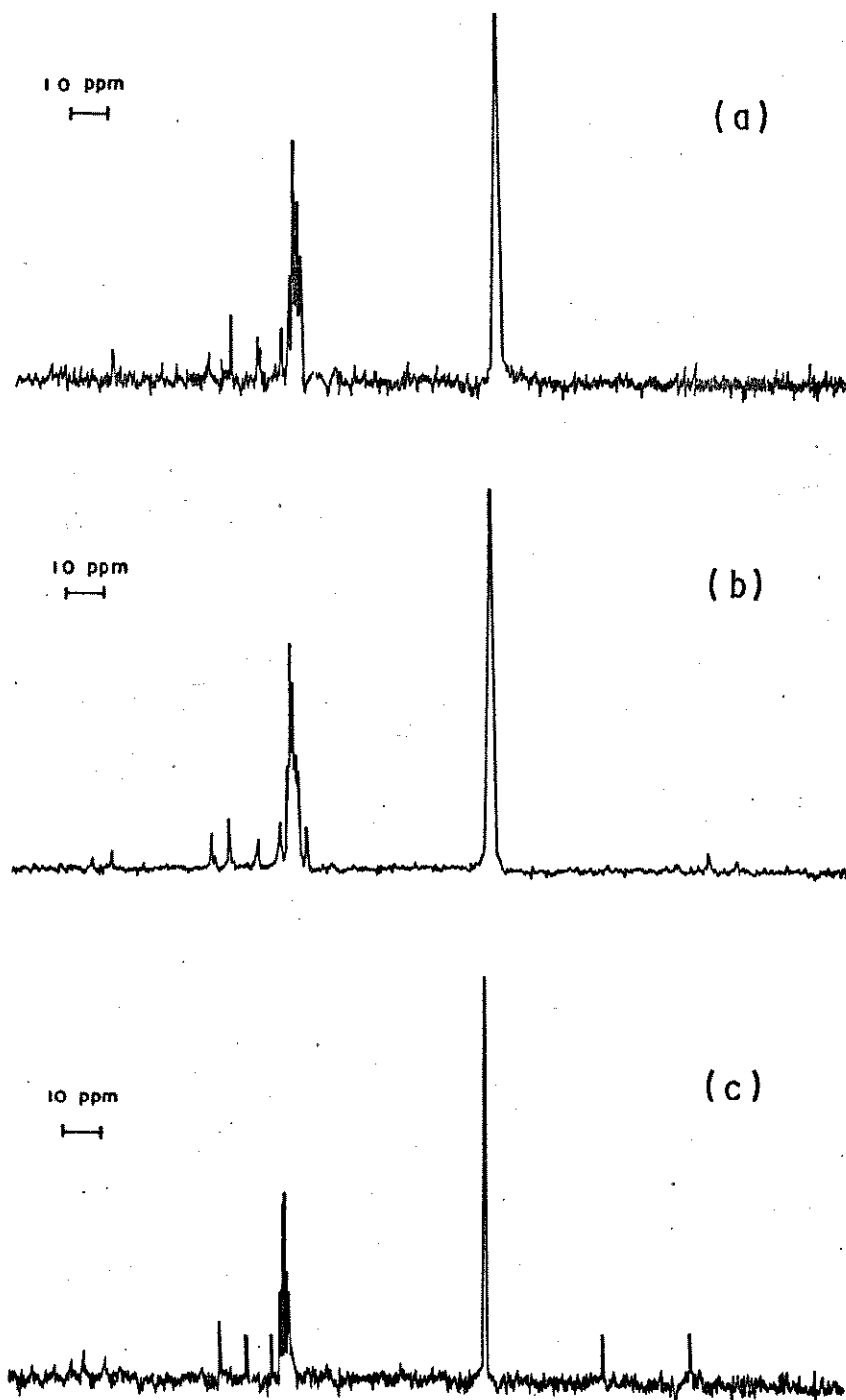


Fig. 1-H - Espectros RMN- ^{13}C , completamente desacoplados de prótons a 25,5 MHz, em solução de clorofórmio, para: (a) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\beta\text{-pic})$, (b) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\gamma\text{-pic})$, (c) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\text{pip})$

APÊNDICE I

Espectros Infra-vermelho de alguns compostos estudados.

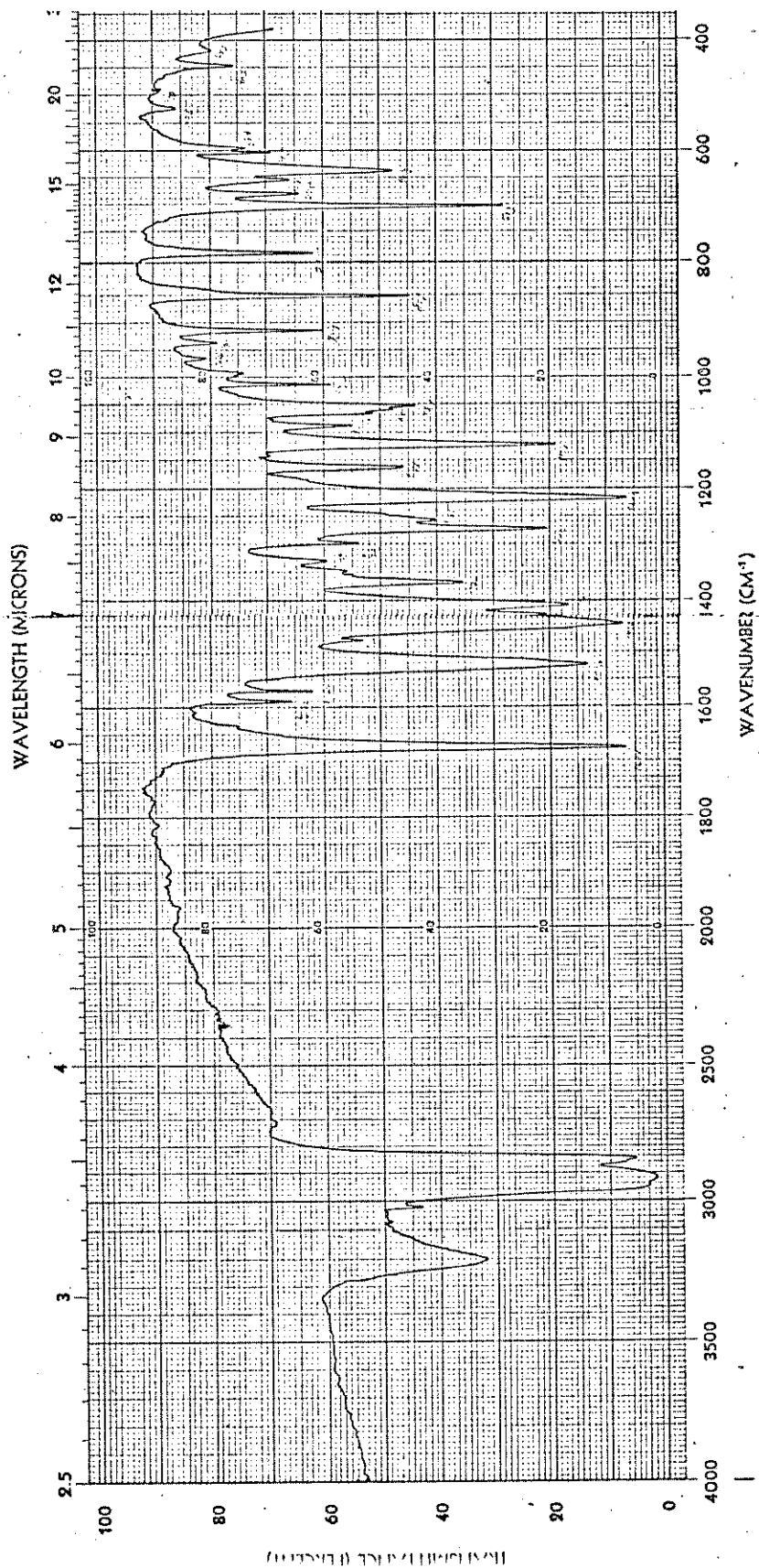


Fig. 1-I - Espectro de Hdebt, em emulsão de nujol, na região de 4000 - 400 cm^{-1} .

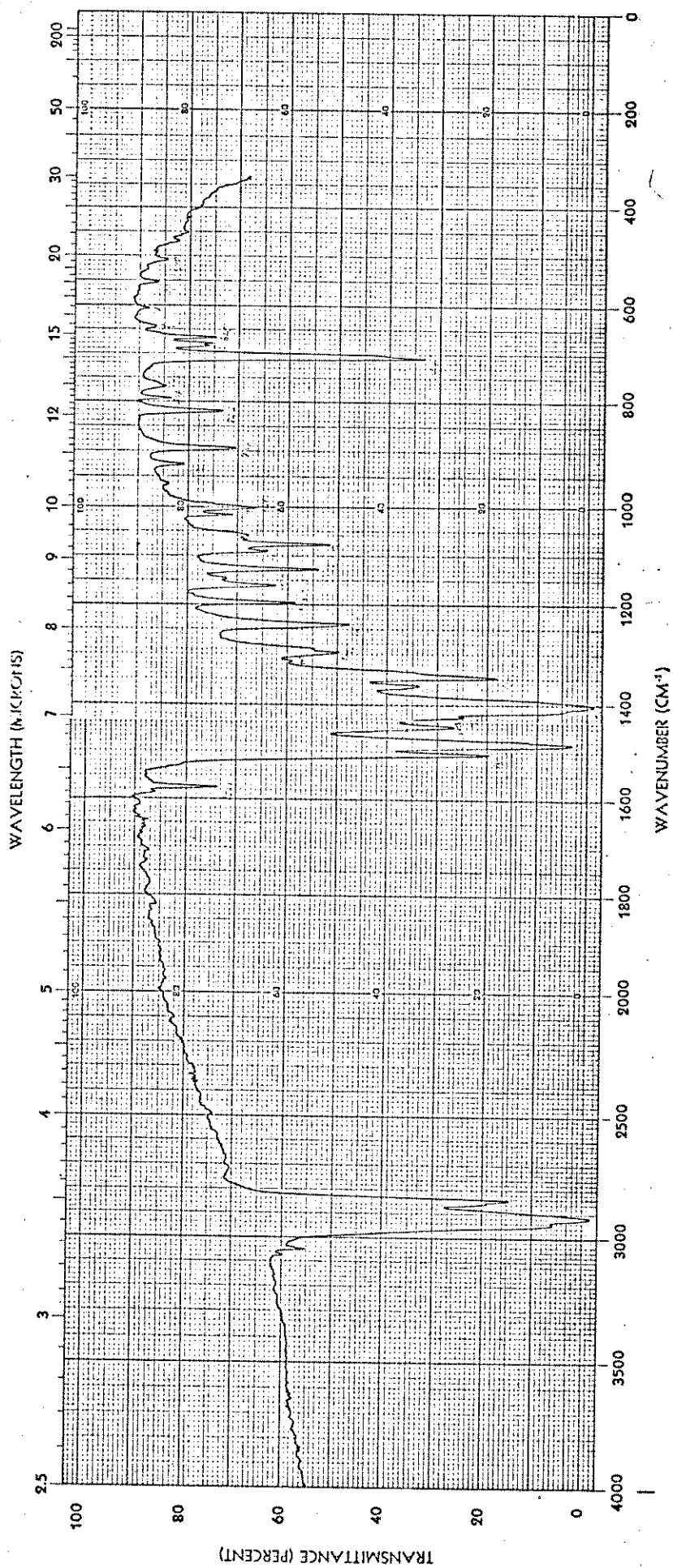


Fig. 2-I - Espectro de Ni(debt)₂, em emulsão de nujol, na região de 4000 - 400 cm⁻¹.

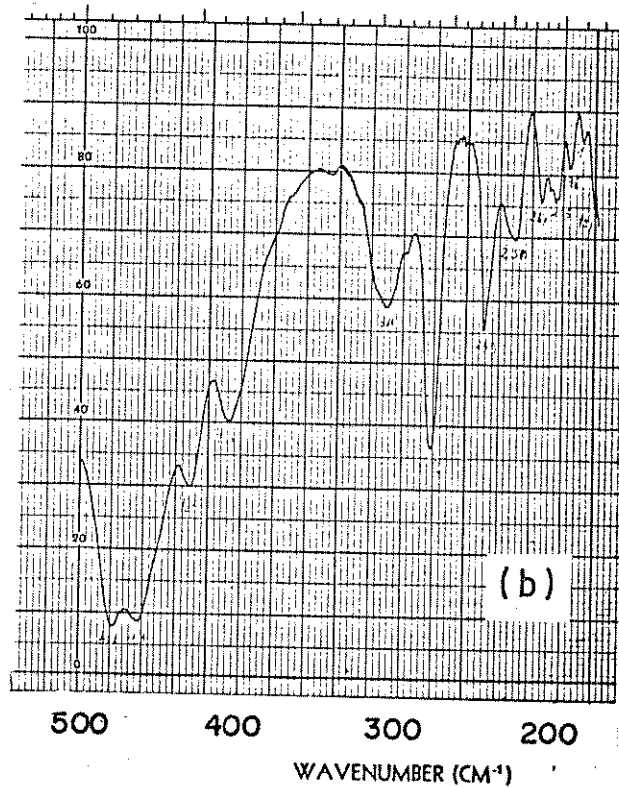
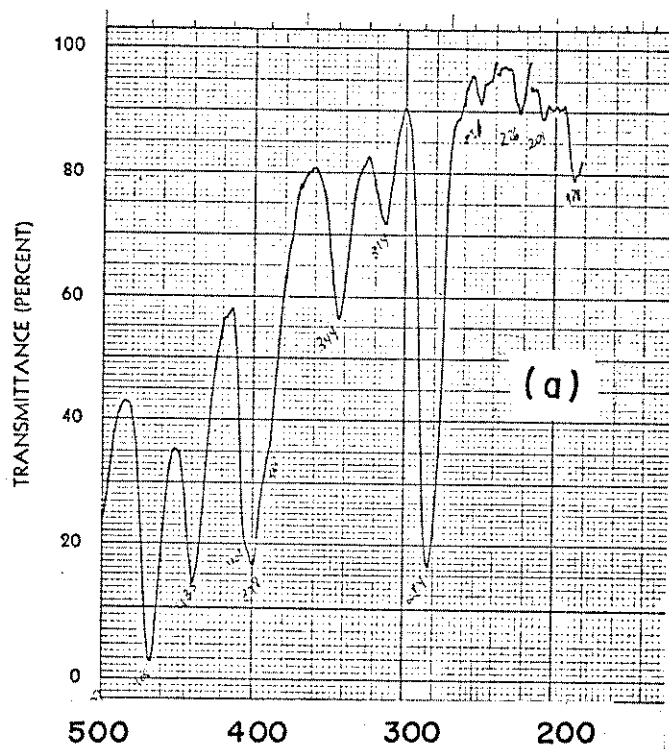


Fig. 3-I - Espectros, em emulsão de nujol, na região de $500 - 180 \text{ cm}^{-1}$;
 a) Hdebt, b) $\text{Ni}(\text{debt})_2$.

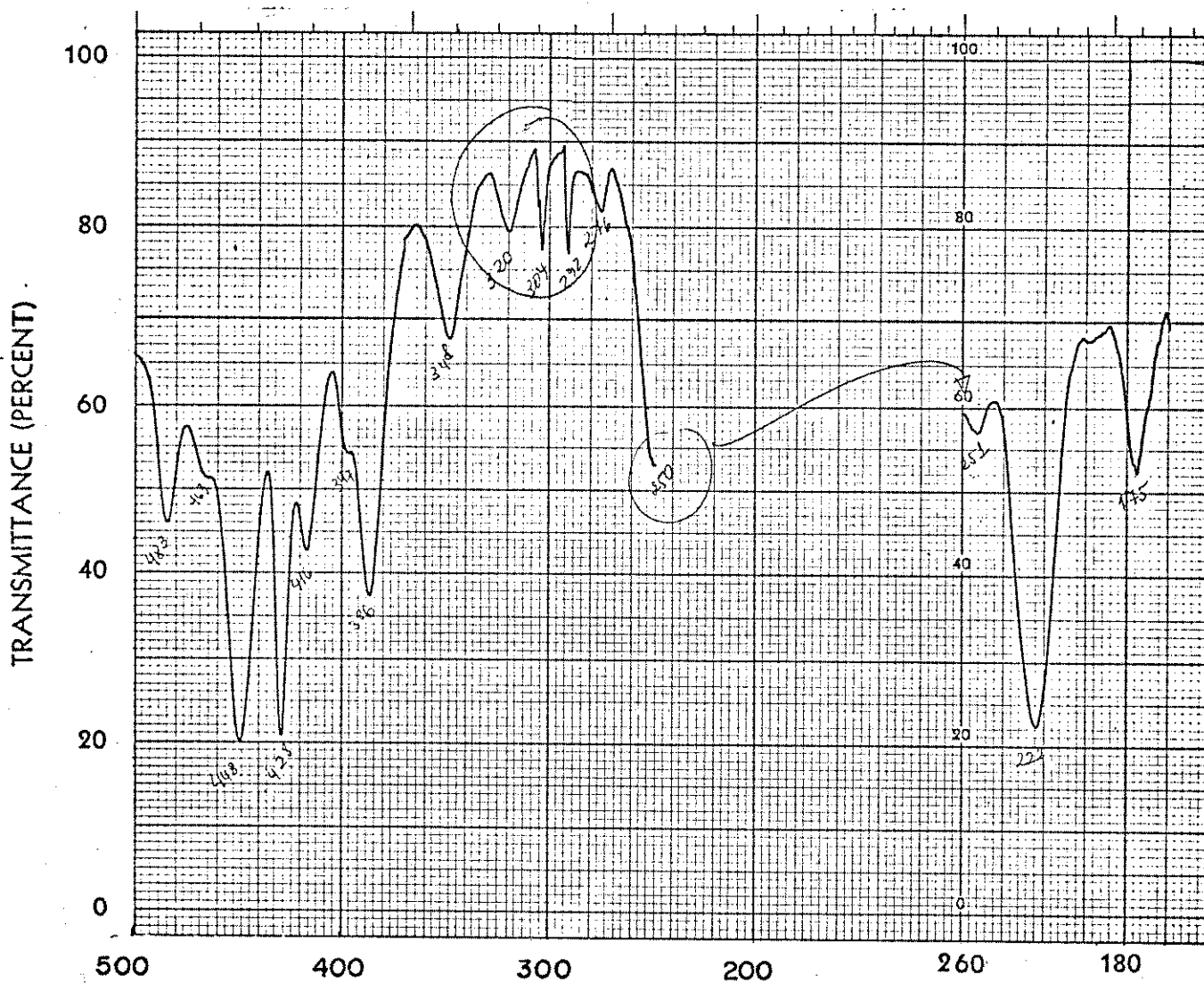


Fig. 4-I - Espectro de $\text{Ni}(\text{debt})_2(\text{py})_2$, em emulsão de nujol, na região de 500 - 180 cm^{-1} .

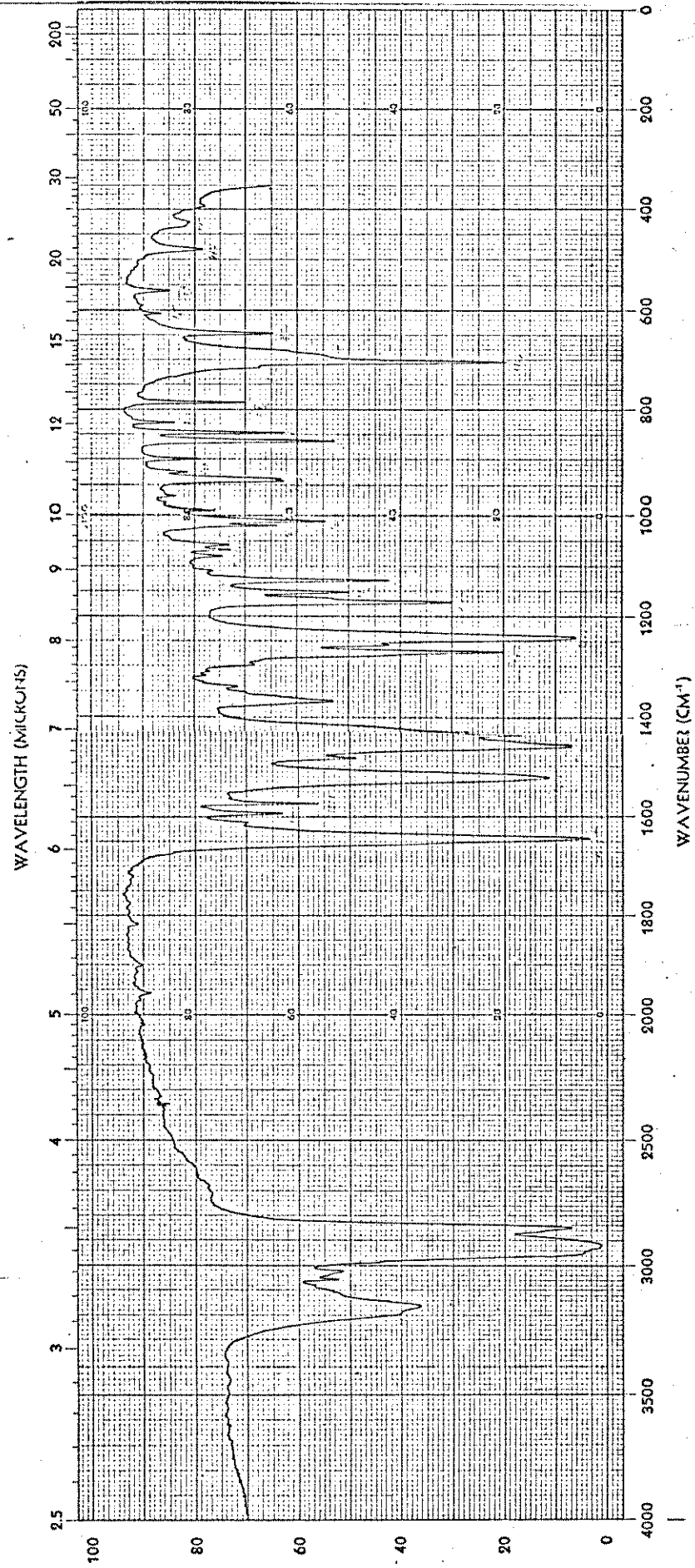


Fig. 5-I - Espectro de Hpbbt, em emulsão de nujol, na região de 4000 - 400 cm⁻¹.

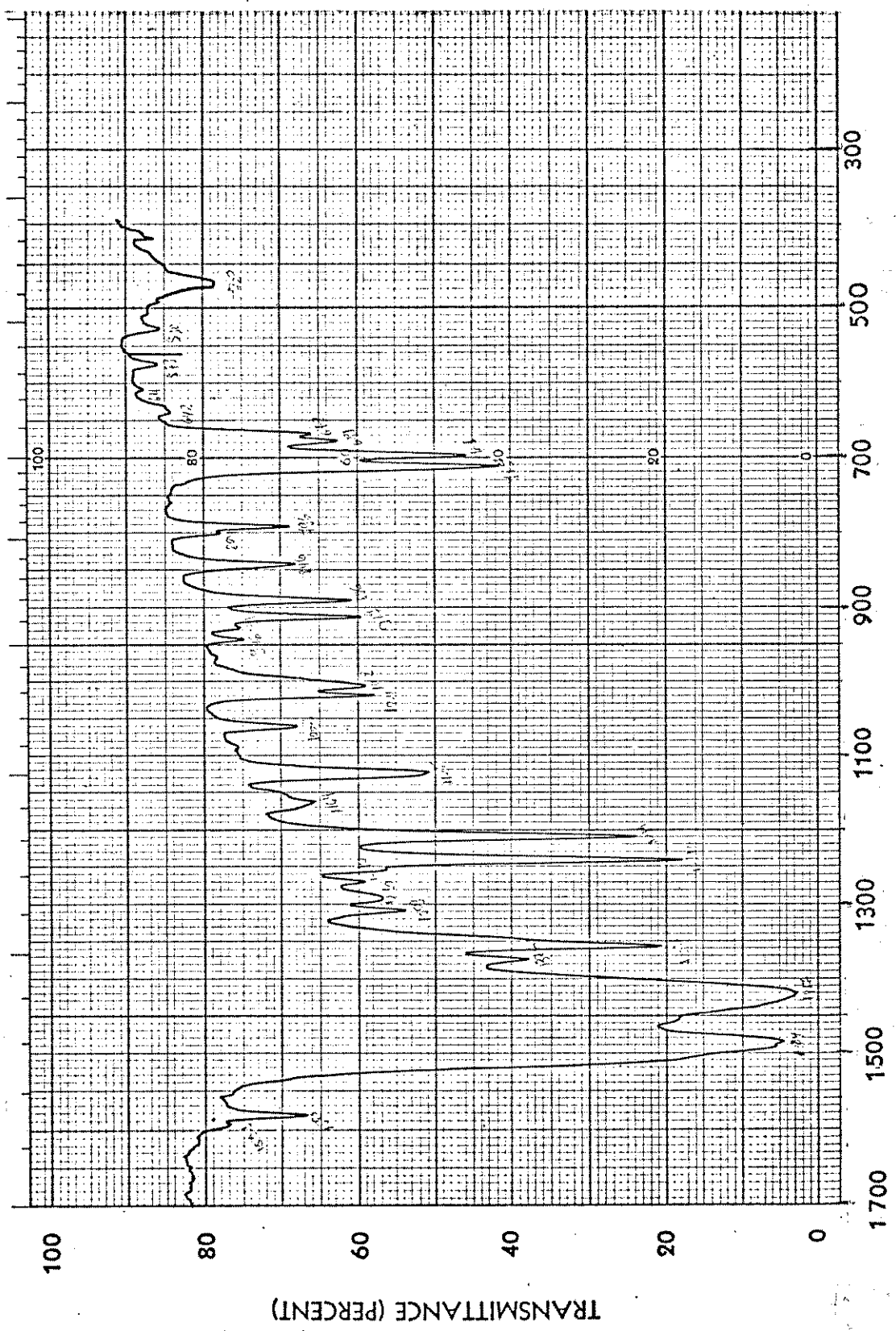


Fig. 6-I - Espectro de Ni(ppbt)₂, em emulsão de nujol, na região de 1700 - 400 cm⁻¹.

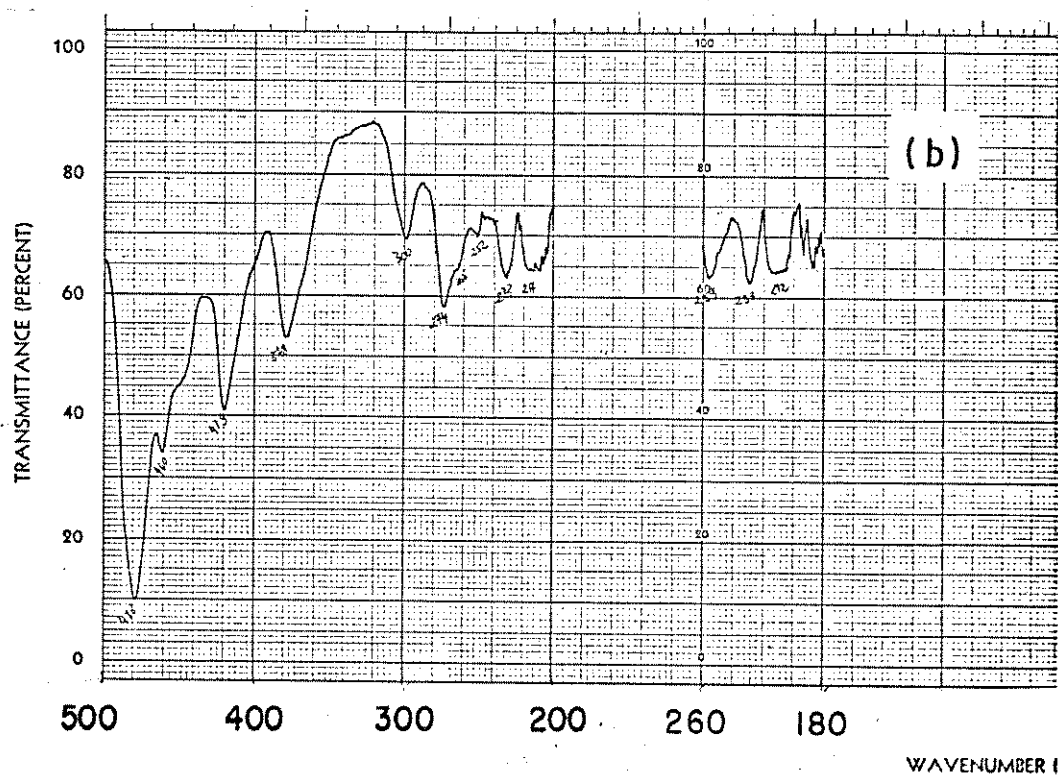
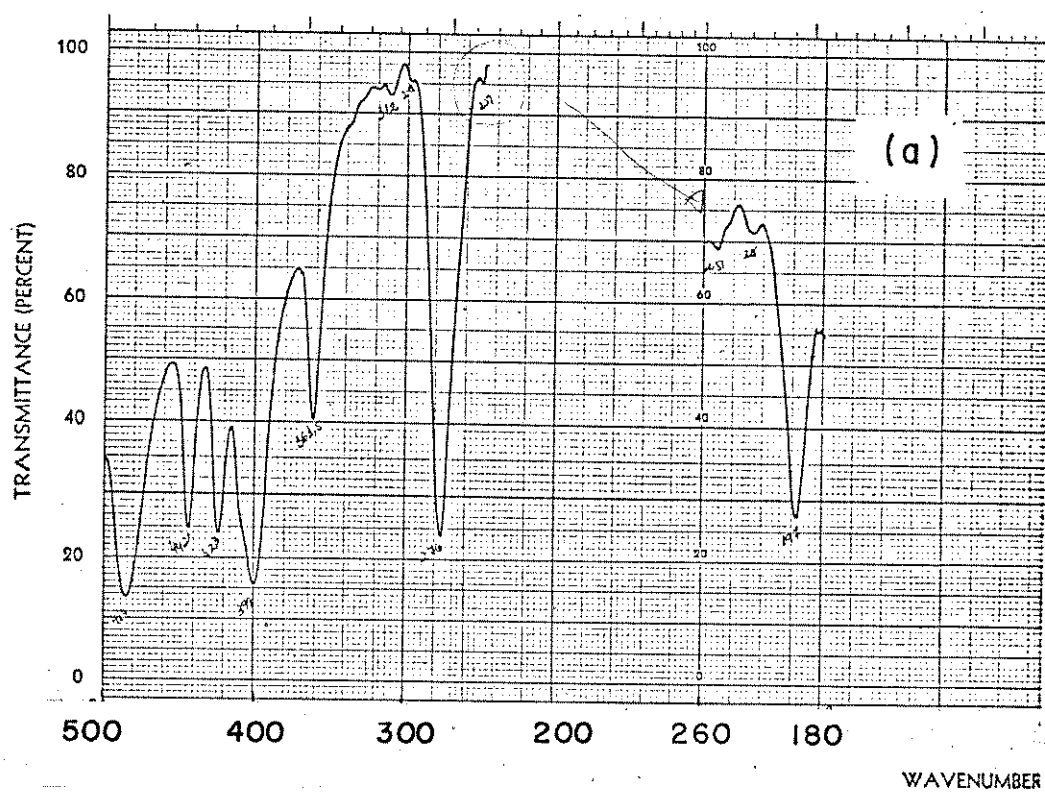


Fig. 7-I - Espectros em emulsão de nujol, na região de 500 - 180 cm^{-1} de: a) Hppbt, b) Ni(ppbt)₂

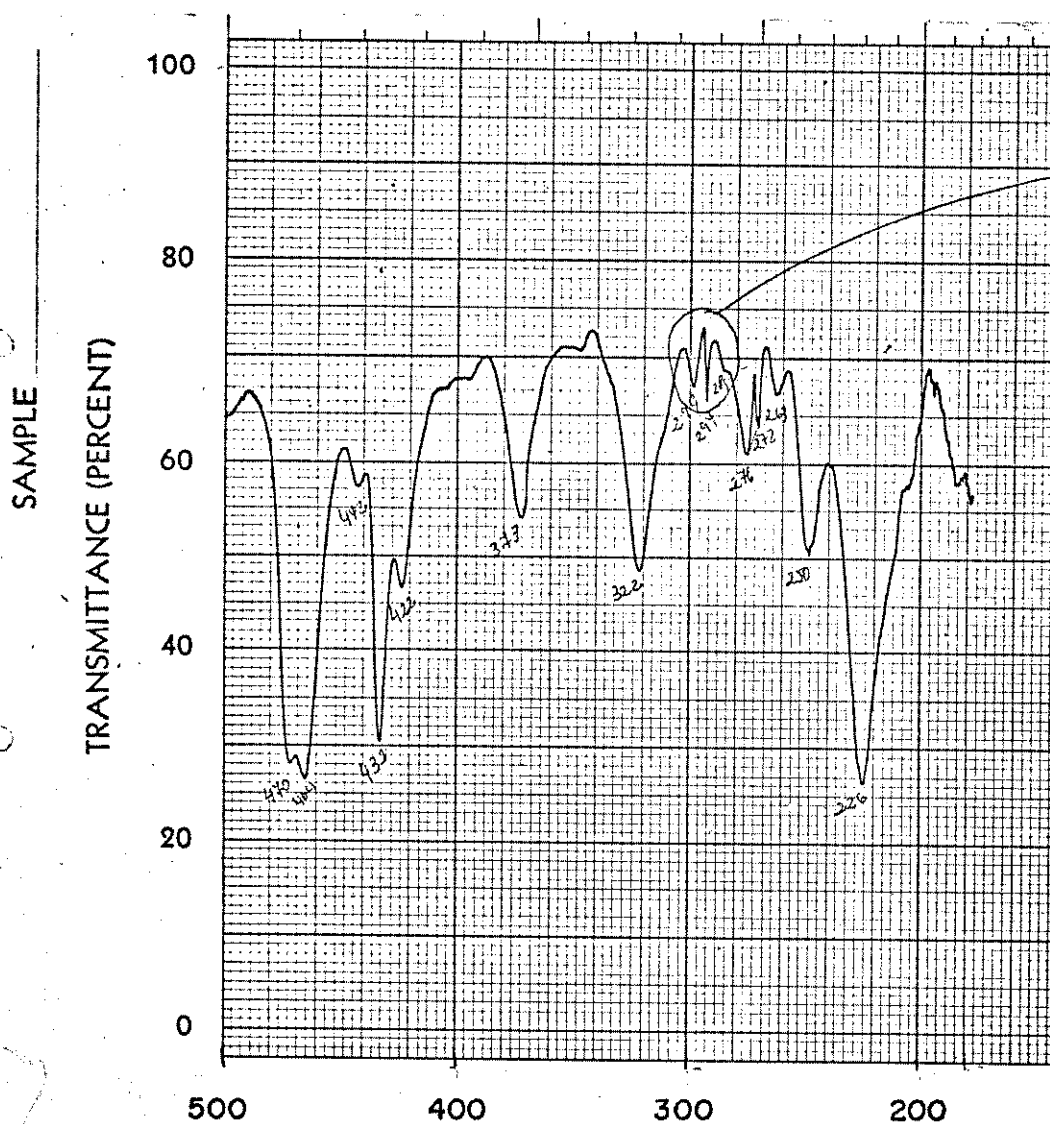


Fig. 8-I - Espectro de $\text{Ni}(\text{ppbt})_2(\text{py})_2$, em emulsão de nujol, na região de $500 - 180 \text{ cm}^{-1}$.

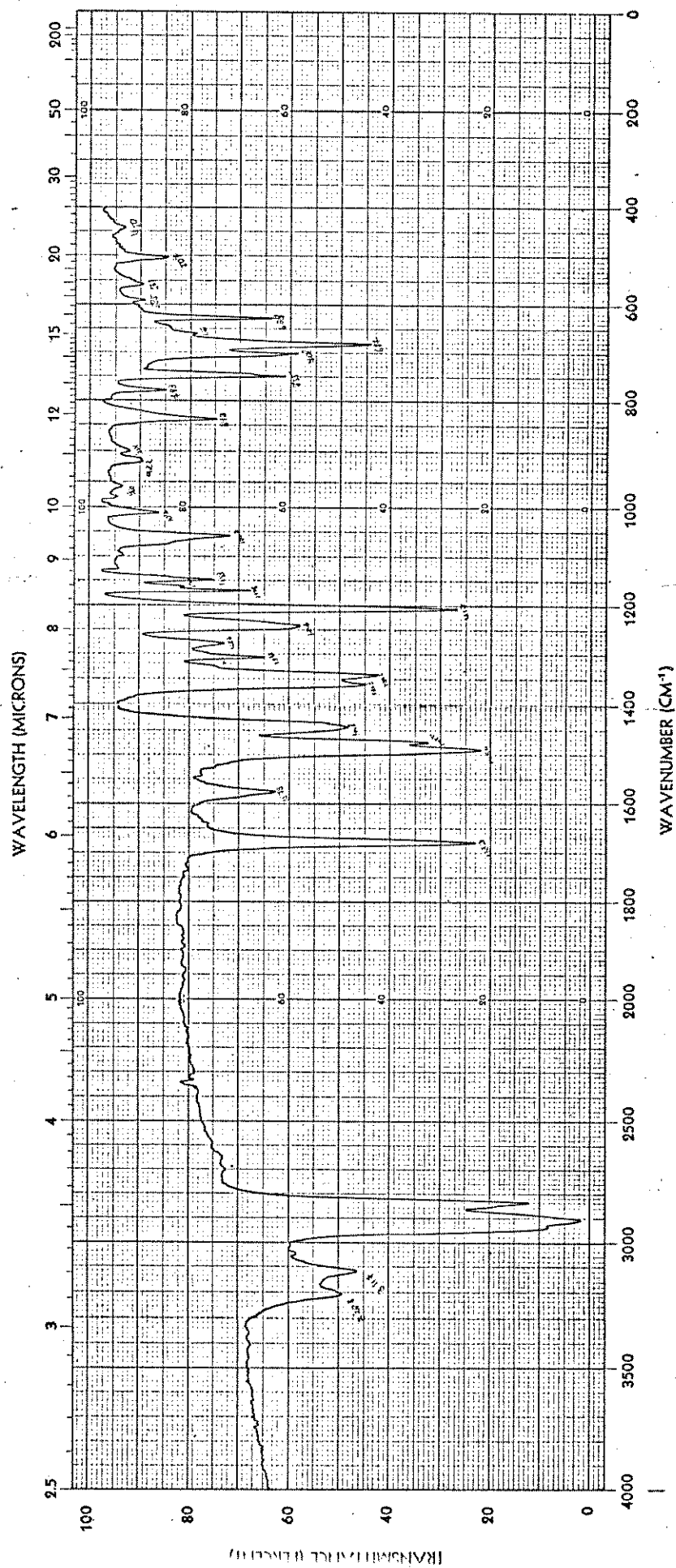


Fig. 9-I - Espectro de Hdfbt, em emulsão de nujol, na região de 4000 - 400 cm^{-1} .

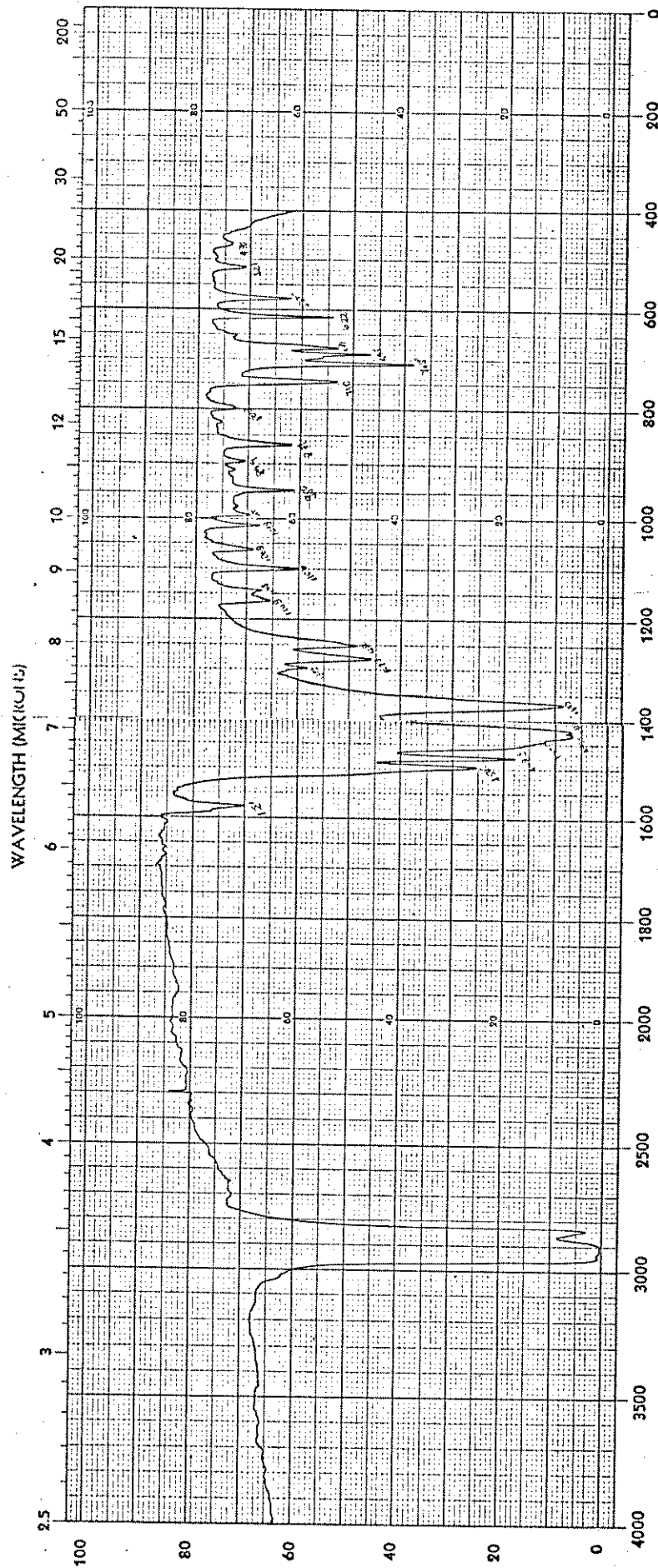


Fig. 10-I - Espectro de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$, em emulsão de nujol, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

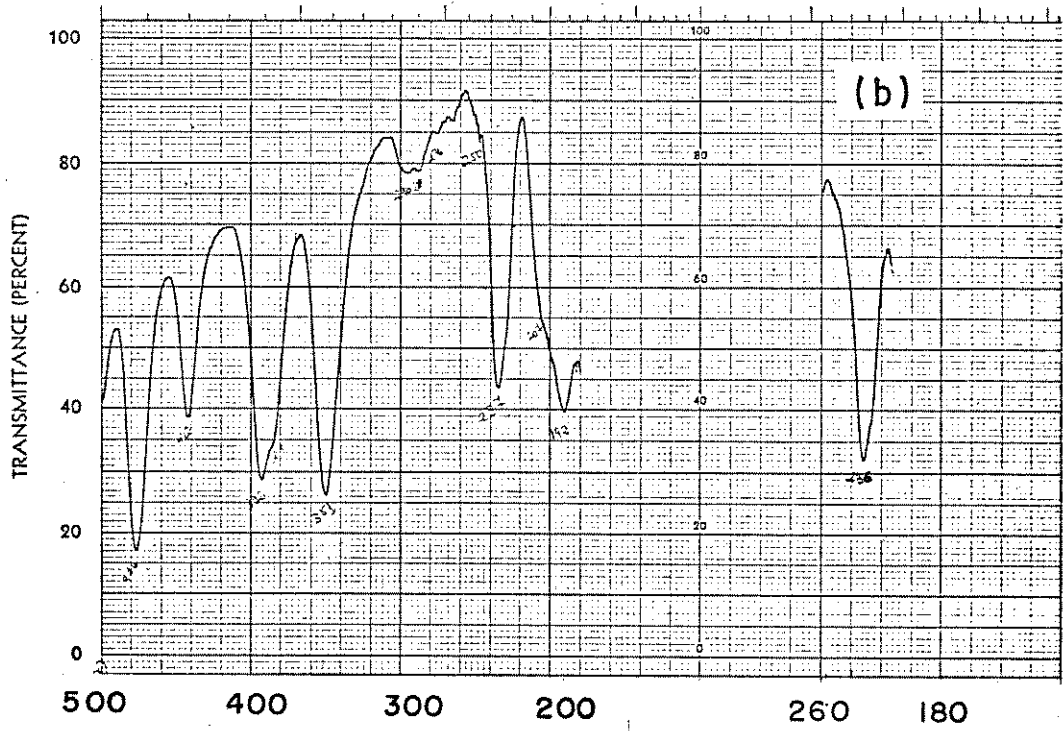
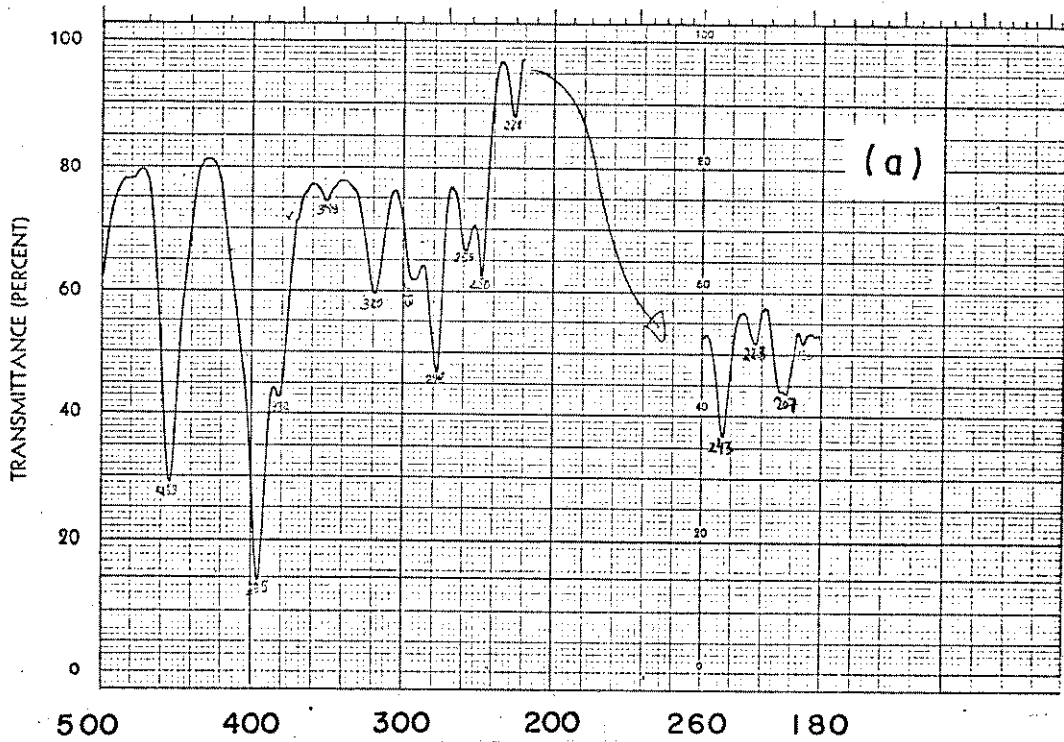


Fig. 11-I - Espectros, em emulsão de nujol, na região de 500 - 180 cm^{-1} de: a) Hdfbt, b) $\text{Zn}(\text{dfbt})_2$.

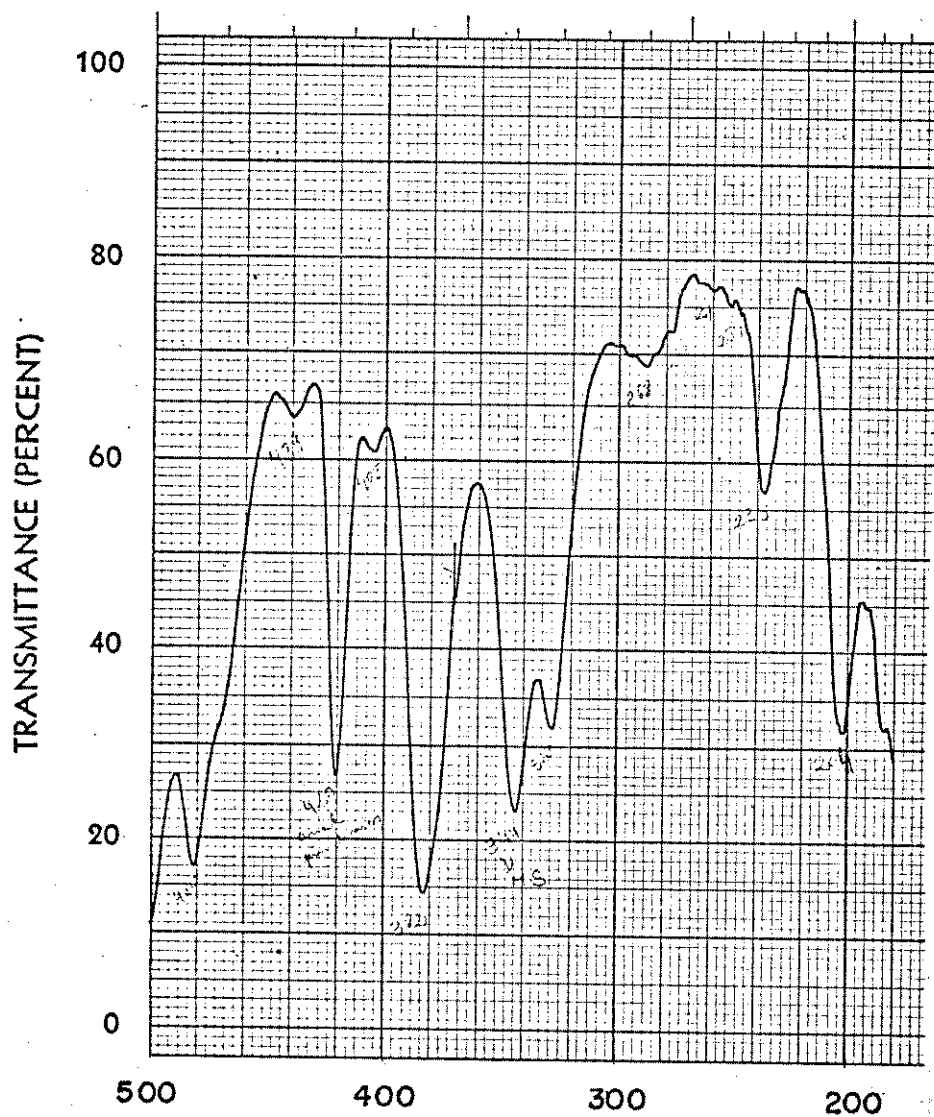


Fig. 12-I - Espectro de $\text{Zn}(\text{dfbt})_2(\text{py})$, em emulsão de nujol, na região de $500 - 180 \text{ cm}^{-1}$.

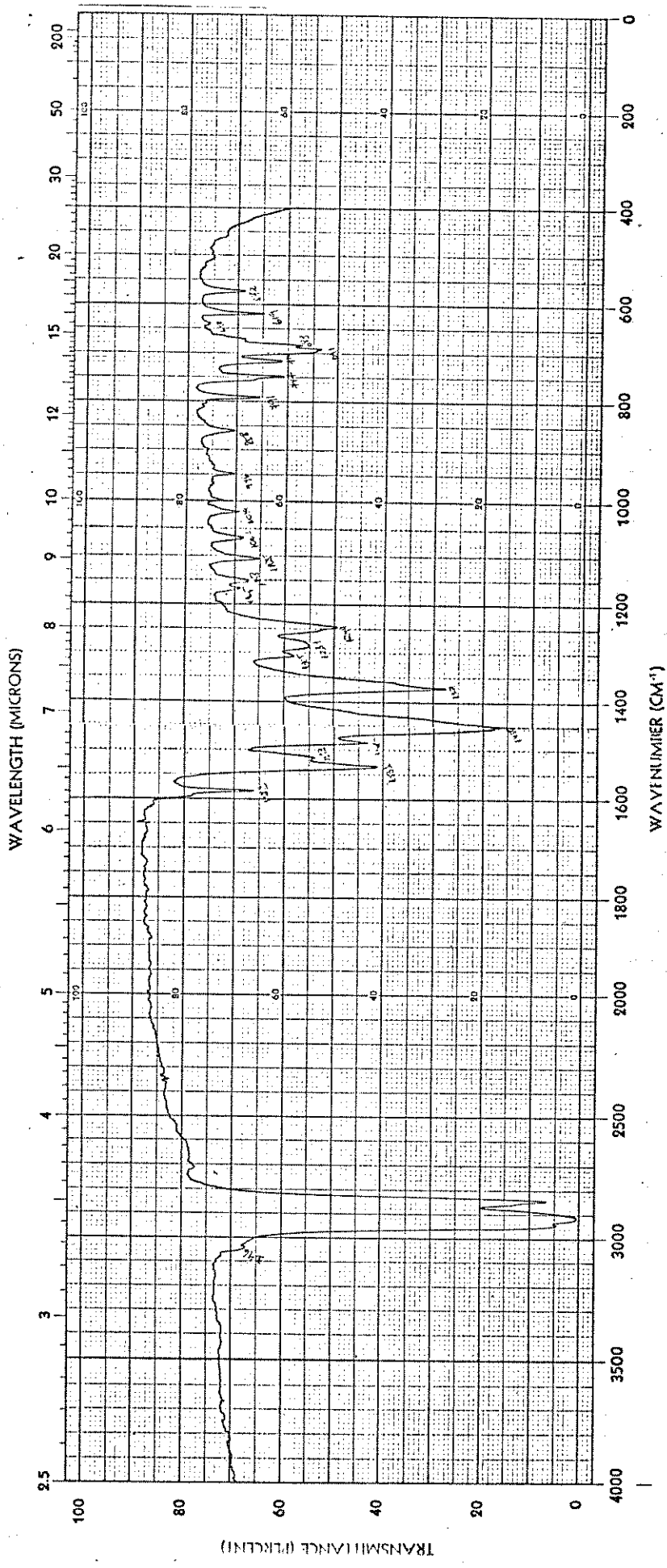


Fig. 13-I - Espectro de Cd(dfbt)₂, em emulsão de nujol, na região de 4000 - 400 cm⁻¹.

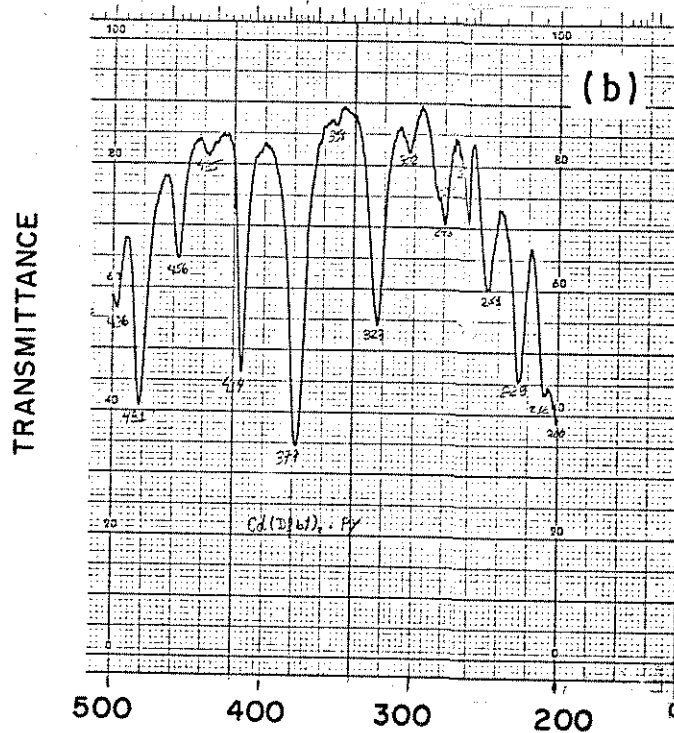
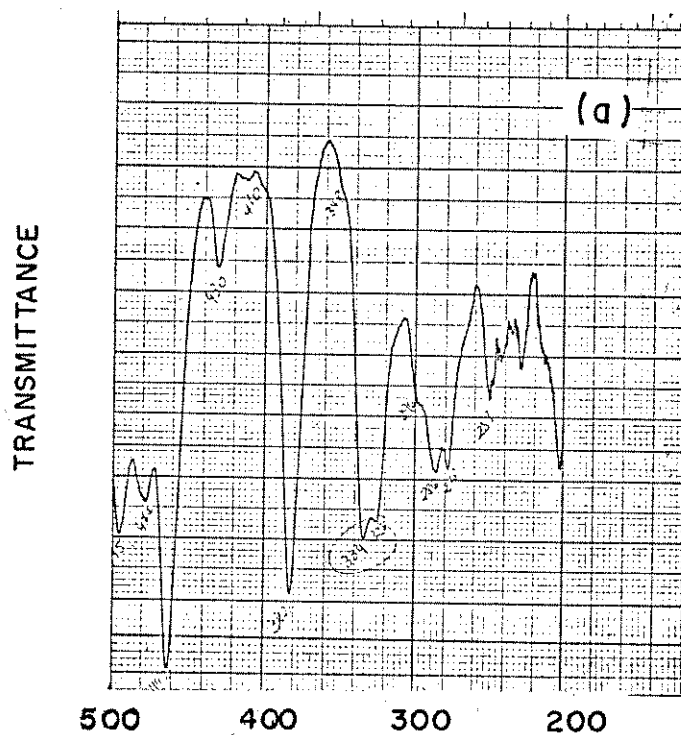


Fig. 14-I - Espectros, em emulsão de nujol, na região de 500-200 cm^{-1} , de: a) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2$, b) $\text{Cd}(\text{dfbt})_2(\text{py})$.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) L. Beyer, E. Hoyer, H. Hennig, R. Kirmse, H. Hartmann e J. Liebscher, *J. Prakt. Chem.*, 317, 829 (1975).
- (2) G. Fitzl, L. Beyer, J. Sieler, R. Richter, J. Kaiser e E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433, 237 (1977).
- (3) L. Beyer, *Z. Chem.*, 20, 268 (1980).
- (4) M. Cox e J. Darken, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 29-58 (1971).
- (5) S.E. Livingstone, *Coord. Chem. Rev.*, 7, 59-80 (1971).
- (6) S.E. Livingstone, *Q.Rev.*, 19, 386 (1965).
- (7) D.H. Gerlach e R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 3457 (1969).
- (8) D.H. Gerlach e R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 8, 2292 (1969).
- (9) D.H. Gerlach e R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 9, 588 (1970).
- (10) R.H. Holm, D.H. Gerlach, J.G. Gordon e M.G. McNamee, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4184 (1968).
- (11) J.A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.*, 10, 49 (1968).
- (12) R. Beckett e B.F. Hoskins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 622 (1974).
- (13) R. Beckett e B.F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 909 (1967).
- (14) R.H. Holm e M.J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.*, 14, 241-401 (1971).
- (15) A. Manane e K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 41, 2419 (1968).

- (16) G.J. Bullen, R. Mason e P. Pauling, *Inorg. Chem.*, 4, 456 (1965).
- (17) A.W. Addison e D.P. Graddon, *Austr. J. Chem.*, 21, 2003 (1968).
- (18) D.P. Graddon, *Coord. Chem. Rev.*, 4, 1 (1969).
- (19) S.E. Livingstone e A.E. Mikhelson, *Inorg. Chem.*, 9, 2545 (1970).
- (20) S.H.H. Chaston, S.E. Livingstone, T.N. Lockyer, V.A. Pickles e J.S. Shannon, *Austr. J. Chem.*, 18, 673-689 (1965).
- (21) D.C. Craig, M. Das, S.E. Livingstone e N.C. Stephenson, *Cryst. Struct. Commun.*, 3, 283 (1974).
- (22) L. Kutschabsky e L. Beyer, *Z. Chem.*, 11, 30 (1971).
- (23) J. Sieler, P. Thomas, E. Uhlemann e E. Höhne, *Z. Anorg. Chem.*, 380, 160 (1971).
- (24) R.K.Y. Ho, S.E. Livingstone e T.N. Lockyer, *Austr. J. Chem.*, 21, 103-119 (1968).
- (25) S.E. Livingstone, J.H. Mayfield e D.S. Moore, *Austr. J. Chem.*, 29, 1209-1213 (1976).
- (26) R. Beckett e B.F. Hoskins, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8, 679 (1972).
- (27) R. Beckett e B.F. Hoskins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 908 (1975).
- (28) S.H.H. Chaston e S.E. Livingstone, *Austr. J. Chem.*, 20, 1065-77 (1967).
- (29) R.K.Y. Ho e S.E. Livingstone, *Austr. J. Chem.*, 21, 1781 (1968).

- (30) S.H.H. Chaston e S.E. Livingstone, Austr. J. Chem., 20, 1079-1085 (1967).
- (31) R.K.Y. Ho, S.E. Livingstone e T.N. Lockyer, Austr. J. Chem. 18, 1927 (1965).
- (32) R.K.Y. Ho, S.E. Livingstone e T.N. Lockyer, Austr. J. Chem., 19, 1179 (1966).
- (33) S.H.H. Chaston, S.E. Livingstone e T.N. Lockyer, Austr. J. Chem., 19, 1401 (1966).
- (34) A.Yokoyama, S.Kawanishi, M.Chikumã e H.Tanaka, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo), 15, 540 (1967).
- (35) K. Arnold, G. Klose, Ph. Thomas e E. Uhlemann, Z. Anorg. Allg. Chem., 364, 153 (1969).
- (36) S.E. Livingstone e E.A. Sullivan, Austr. J. Chem., 22, 1363 (1965).
- (37) E. Uhlemann e W.W. Suchan, Z. Anorg. Allg. Chem., 342, 41 (1966).
- (38) S.H.H. Chaston e S.E. Livingstone, Austr. J. Chem., 19, 2305 (1966).
- (39) R.J. Irving e T.N. Lockyer, J.C.S. Dalton, 2140 (1976).
- (40) S.H.H. Chaston, S.E. Livingstone, T.N. Lockyer, V.A. Pickles and J.S. Shannon, Austr. J. Chem., 18, 673 (1965).
- (41) L. Beyer, E. Hoyer, J. Liebscher and H. Hartmann, Z. Chem., 21, 81 (1981).
- (42) D.P. Graddon e K.B. Heng, Austr. J. Chem., 24, 1781-7 (1971).
- (43) D.P. Graddon e K.B. Heng, Austr. J. Chem., 24, 2509-2518 (1971).

- (44) D.P. Graddon e T.T. Nyein, Austr. J. Chem., 27, 407-411 (1974).
- (45) D.P. Graddon e S. Prakash, Austr. J. Chem., 27, 2099-2102 (1974).
- (46) L-T. Ang, D.P. Graddon and V.A.K. Ng., Austr. J. Chem., 30, 495 (1977).
- (47) J.C. Ambelang e T.B. Johnson, J. Am. Chem. Soc., 61, 632 (1939).
- (48) G.V. Nair, J. Ind. Chem. Soc., 40, 953 (1963).
- (49) H.A. Flaschka, "EDTA Titrations" (An Introduction to Theory and Practice), 2ª ed., Pergamon Press, 1964, p. 80-85.
- (50) J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough and R.M. Izatt, Thermochemica Acta, 3, 203 (1972).
- (51) D.J. Eatough, J.J. Christensen and R.M. Izatt, Thermochemica Acta, 3, 219 (1972).
- (52) D.J. Eatough, J.J. Christensen and R.M. Izatt, Thermochemica Acta, 3, 233 (1972).
- (53) Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter A.B. Bromma Suécia.
- (54) D.J.E. Eatough, J.J. Christensen and R.M. Izatt, "Experiments in Thermometric Titrimetry and Titration Calorimetry", Brigham Young University Press, Provo, Utah, 1974.
- (55) W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, 2ª ed., 1974.
- (56) C.M.M. Costa e Y. Gushikem, Inorg. Chim. Acta, 90, 133 (1984).

- (57) F. Rossoti e H. Rossoti, "The Determination of Stability Constants" (and Other Equilibrium Constants in Solution), McGraw-Hill Book Company, Inc. N.Y., 1961, p. 277-279.
- (58) S. Fronaeus, "Techniques of Inorganic Chemistry, Vol. 1", Wiley, 1963, p. 1.
- (59) D.P. Graddon e I.A. Saddiqi, Austr. J. Chem., 30, 2133 (1977).
- (60) B.J. McCormick, D.L. Greene, J. Coord. Chem., 4, 125 (1974).
- (61) A.R. Katritzki & J.M. Lagowski, "The Principles of Heterocyclic Chemistry", Academic Press N.Y., 1968.
- (62) M. Chikuma, A. Yokoyama and H. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1243 (1974).
- (63) H.A.O. Hill e P. Day, "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry" (cap. 11), J.J. Christensen e R. M. Izatt, Interscience Publishers, 1968.
- (64) T.F. Bolles e R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 87, 5015 (1965).
- (65) P.L.O. Volpe, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1978.
- (66) D.P. Graddon e D.G. Weeden, J. Austr. Chem., 16, 980 (1963).
- (67) G.M.C. Higgins e B. Saville, J. Chem. Soc., 2812 (1963).
- (68) J.B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Academic Press, N.Y., London, 1972.
- (69) G.C. Levy e G.L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance of Organic Chemists", Wiley-Interscience, 1972.
- (70) M. Das e D.F. Haworth, Inorg. Chim. Acta, 64, L-115 (1982).
- (71) J. Bromilow, R.T.C. Brownlee, D.J. Craik, M. Sadek e R.W. Taff, J. Org. Chem., 45, 2429 (1980).

- (72) E. Kleimpeter, S. Behrendt and L. Beyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 495, 105-114 (1982).
- (73) S. Behrendt, L. Beyer, F. Dietze, E. Kleimpeter, E. Hoyer, E. Ludwig and E. Uhlemann, *Inorg. Chim. Acta.*, 43, 141-144 (1980).
- (74) L. Beyer, S. Behrendt, E. Kleimpeter, R. Borsdorf e E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 437, 282 (1977).
- (75) R. Szargan, R. Scheibe, L. Beyer, Y.V. Salyn and V.I. Nefedov, *Tetrahedron*, 35, 59-62 (1979).
- (76) J.V. Salyn, E.K. Zumadilov, V.I. Nefedov, R. Scheibe, G. Leonhardt, L. Beyer e E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 432, 275 (1977).
- (77) U. Agarwala e P.B. Rao, *Appl. Spectroscopy*, 23, 224 (1969).
- (78) Y. N. Kukushim, V.V. Sibirskaya, N.V. Vorob'ev-Desyatovskii, E. Hoyer, L. Beyer, G.B. Avetikyan, V.V. Strukov e V.G. Pogareva, *Zh. Obshch. Khim.*, 51, 167 (1981) (Edição traduzida para o Inglês).
- (79) C.G. Barraclough, R.L. Martin and I.M. Stewart, *Austr. J. Chem.*, 22, 891-904 (1969).
- (80) K.C. Sathpathy, H.P. Mishra, T.D. Mahana, *J. Indian Chem. Soc.*, 56, 248 (1979).
- (81) K.C. Sathpathy, H.P. Mishra, A.K. Sathpathy, A. Tripathy, *J. Indian Chem. Soc.*, 56, 761 (1979).
- (82) Y. Gushikem e M.A.A. da Silva, *J. Coord. Chem.*, 12, 203-206 (1983).
- (83) T.N. Lockyer e R.L. Martin, *Prog. Inorg. Chem.*, 27, 223 (1980).

- (84) H. Hartmann e I. Reuther, *J. Prakt. Chem.*, 315, 144-148 (1973).
- (85) O. Siiman, D.D. Titus, C.D. Cowman, J. Fresco and H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 2353-2359 (1974).
- (86) D. Hdzi, J. Kidric, Z.V. Knezevic e B. Barlic, *Spectrochim. Acta*, 32, 693 (1976).
- (87) P. Knuuttila, H. Knuuttila, H. Hennig e L. Beyer, *Acta Chem. Scand.*, 36, 541-545 (1982).
- (88) K. Nakamoto e A.E. Martell, *J. Chem. Phys.*, 32, 588-594 (1960).
- (89) K. Nakamoto, C. Udovich e J. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3973 (1970).
- (90) E. Uhlemann e P. Thomas, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 356, 71 (1967).
- (91) J. Lerchner, L. Beyer e E. Hoyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 445, 13-19 (1978).
- (92) S.F. Ashcroft, e C.T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", cap. 4, Academic Press, 1970.