

# Estudo das Propriedades Estruturais e Termodinâmicas em Adutos de Sb(III) e Bi(III) com 2,2'-Bipiridina e 1,10-Fenantrolina

Victor H. A. Pinto<sup>1\*</sup> (PG), Evandro P. S. Martins<sup>1</sup> (PG), José Geraldo P. Espínola<sup>1</sup> (PQ), José de Alencar Simoni<sup>2</sup> (PQ).  
\*victorhugopinto@hotmail.com

<sup>1</sup>Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB.

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Palavras Chaves: adutos, antimônio, bismuto, termodinâmica

## Introdução

Os compostos de antimônio e bismuto têm sido largamente estudados devido as suas aplicações em medicina e catálise<sup>1</sup>. Nesse trabalho foram sintetizados e estudados teoricamente e experimentalmente os compostos de fórmula geral  $MX_3(L)$ , onde  $M = Sb$  ou  $Bi$ ,  $X = Cl$  ou  $Br$ ,  $L = 2,2'$ -Bipiridina(Bpy) ou 1,10-Fenantrolina(Phen). Os compostos foram caracterizados por análise elementar (C,H,N,Cl e Br), análise térmica(TG/DTA), espectroscopia de absorção no infravermelho(IV) e calorimetria em solução. O estudo teórico sobre as propriedades estruturais e termoquímicas dos compostos em fase gasosa foi realizado através dos métodos semi-empíricos<sup>2</sup> AM1, PM3 e PM6, usando os programas Gaussian 03 e Mopac2009.

## Resultados e Discussão

Os resultados da análise elementar sugerem uma estequiometria de 1:1 sal/ligante. As temperaturas iniciais dos processos observados nas curvas TGs indicam a seguinte ordem de estabilidade térmica:  $BiBr_3(Phen) > BiCl_3(Phen) > BiBr_3(Bpy) > SbCl_3(Phen) > SbCl_3(Bpy) > BiCl_3(Bpy)$ . Os espectros de IV dos adutos comparados aos dos ligantes livres indicam ocorrência de coordenação devido ao deslocamento das frequências de estiramento CC,CN do anel. As entalpias de reação, ácido-base, indicam que a Phen é a base mais forte frente aos haletos dos metais investigados, Tabela 1. As entalpias de ligação metal-nitrogênio estimadas por calorimetria sugerem a seguinte ordem de força de ligação:  $BiBr_3(Phen) > SbCl_3(Phen) > BiBr_3(Bpy) > SbCl_3(Bpy)$ , Fig. 2. O método PM3 de cálculo teórico mostrou os melhores resultados na predição da geometria dos compostos, sugerindo estruturas do tipo pirâmide de base quadrada distorcida, Fig. 1.

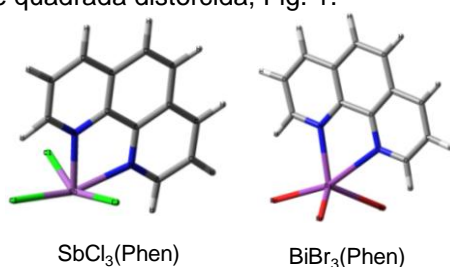


Figura 1. Geometrias otimizadas dos adutos.

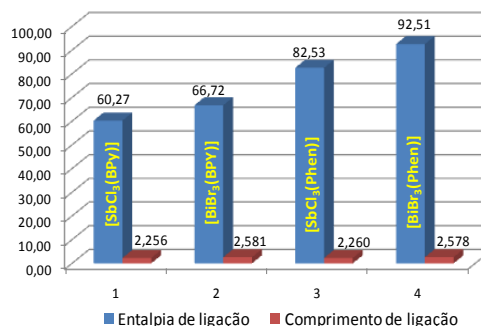


Figura 2. Comprimentos de ligação calculados e entalpias de ligação estimadas por calorimetria.

Tabela 1. Parâmetros termoquímicos dos adutos.

Medidas	SbCl <sub>3</sub> (Bpy)	SbCl <sub>3</sub> (Phen)	BiBr <sub>3</sub> (Bpy)	BiBr <sub>3</sub> (Phen)
$\Delta_r H_m^\circ(s)$	-52,34	-66,76	-51,53	-69,53
$\Delta_r H_m^\circ(g)$	-120,54	-165,06	-133,43	-185,03

$\Delta_r H_m^\circ(s)$  = entalpia de reação ácido-base;  $\Delta_r H_m^\circ(g)$  = entalpia de reação em fase gasosa.

## Conclusões

Compostos de Sb(III) e Bi(III) com ligantes Bpy e Phen foram sintetizados e caracterizados. Os resultados das análises térmica indicam que o  $BiCl_3(Phen)$  é o mais estável da série. A  $\Delta_r H_m^\circ(s)$  mostra que a Phen é uma base mais forte que a Bpy frente aos haletos metálicos estudados. As entalpias de ligação sugerem que a ligação Bi-N é mais forte do que a ligação Sb-N, para compostos do mesmo ligante. No entanto, as distâncias de ligação calculadas mostram o contrário. Isso pode ser explicado se considerarmos a interação do par de elétrons isolado do Bi com os orbitais antiligantes da Bpy e Phen, o que levaria a um aumento na entalpia de ligação, situação não observada para os compostos de Sb, pois o par de elétrons está em posição oposta aos ligantes, como sugere as geometrias calculadas.

## Agradecimentos

CAPES, UFPB, UNICAMP

<sup>1</sup> Nobrega, A.S; et al. *Thermochimica Acta*. **2007**, 456, 102.

<sup>2</sup> Jens, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, LTD, 2ªed, 2007.